

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENERGIA

LUANA MIRANDA DE SOUZA

**SINTETIZAÇÃO DE COMPÓSITOS $MgO/CoFe_2O_4$ e
 $CaO/CoFe_2O_4$ PARA REMOÇÃO DE BORO EM
EFLUENTE SINTÉTICO**

SÃO MATEUS

2020

LUANA MIRANDA DE SOUZA

**SINTETIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MgO/CoFe₂O₄ e
CaO/CoFe₂O₄ PARA REMOÇÃO DE BORO EM
EFLUENTE SINTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia, do Centro Universitário do Norte do Espírito Santo, da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Eficiência Energética.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz.

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto.

SÃO MATEUS

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

S719s Souza, Luana Miranda de, 1991-
Sintetização de compósitos MgO/CoFe₂O₄ e CaO/CoFe₂O₄ para remoção de boro em efluente sintético / Luana Miranda de Souza. - 2020.
102 f. : il.

Orientador: Eduardo Perini Muniz.
Coorientador: Paulo Sérgio da Silva Porto.
Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Adsorção. 2. Boro. I. Muniz, Eduardo Perini. II. Porto, Paulo Sérgio da Silva. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9


LUANA MIRANDA DE SOUZA

**Sintetização de Compósitos MgO/CoFe₂O₄ e CaO/CoFe₂O₄ para
Remoção de Boro em Efluente Sintético.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 30 de março de 2020.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano
Universidade Federal do Espírito Santo
Membro Externo

Prof. Dr. André de Sousa Galdino
Instituto Federal do Espírito Santo
Membro Externo



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EDUARDO PERINI MUNIZ - SIAPE 2421384
Departamento de Ciências Naturais - DCN/CEUNES
Em 01/04/2020 às 09:19

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/13757?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
PAULO SERGIO DA SILVA PORTO - SIAPE 1545509
Departamento de Engenharia e Tecnologia - DET/CEUNES
Em 01/04/2020 às 22:20

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/13915?tipoArquivo=O>

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA

O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EDSON PASSAMANI CAETANO - SIAPE 1217335
Departamento de Física - DF/CCE
Em 08/04/2020 às 19:11

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/15037?tipoArquivo=O>

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Marlene, ao meu Pai Carlos Alberto e ao meu irmão Lucas, que sempre me incentivaram a seguir no caminho do conhecimento. E que apesar das dificuldades, nunca mediram esforços para que este projeto fosse concretizado. À toda a minha família pelo apoio.

Aos Professores Dr. Eduardo Perini Muniz e Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto pela orientação, desenvolvimento do presente trabalho e meu amadurecimento profissional. Aos professores coordenadores dos Laboratórios de Química Geral e Química Analítica, por muitas vezes permitirem o acesso aos laboratórios para a realização dos experimentos.

Aos Técnicos da UFES *campus* São Mateus, Pedro Couto pelo apoio e amizade nos laboratórios do Programa de Pós Graduação em Energia (PPGEN) e Jean Fiorotti pelo auxílio com os experimentos e medidas experimentais nos Laboratórios de Química Geral e de Química Analítica.

Aos amigos de turma Hayane Fernandes, Willbrayner Marques e demais colegas do PPGEN que me acompanharam e tornaram a rotina muito mais leve e descontraída.

Agradeço aos recursos provenientes do Edital Projeto Fapes/Vale nº 01/2015 para a compra dos reagentes para análise de Boro em solução aquosa. Ao Laboratório de Caracterização Física de Materiais do PPGEN *campus* São Mateus por ter fornecido os nitratos e toda a estrutura para a síntese dos materiais. Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) *campus* Goiabeiras pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Agradeço a CAPES e à UFES pelo apoio financeiro que contribuiu para o andamento desta pesquisa durante o mestrado.

RESUMO

O Boro é um componente importante em diversos segmentos da indústria e sua ausência é prejudicial tanto para as plantas quanto para os animais. No entanto, em altas concentrações, o boro pode se tornar nocivo chegando a provocar problemas de saúde em seres humanos. A remoção do boro de efluentes pode ser realizada por meio de uma série de processos, dentre os quais destacam-se os adsorventes seletivos contendo hidroxila. Em solução aquosa, o óxido de magnésio reage com a água e adquire uma camada de hidróxido de magnésio, tornando-se um dos melhores adsorvedores de boro listados na literatura. De forma semelhante, o óxido de cálcio presente na casca de ovo após calcinação se hidrolisa e há relatos sobre sua grande capacidade de adsorção de boro. Desta forma, o presente trabalho desenvolveu uma metodologia para obter compósitos magnéticos, a partir da mistura da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) com o óxido de magnésio (MgO) ou casca de ovo calcinada rica em óxido de cálcio (CaO). Os testes de adsorção mostraram que o óxido de magnésio adsorve mais que a casca de ovo calcinada, cerca de 45% a mais, conseqüentemente, o compósito preparado com óxido de magnésio também adsorve mais que o compósito preparado com a casca de ovo calcinada, cerca de 35% a mais. Todos os materiais foram analisados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) antes e após a adsorção de boro. Foi observado que a adsorção ocorre principalmente pela formação de hidróxidos na superfície da ferrita, tanto para o compósito $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$ quanto para o compósito $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) identificou que o compósito $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ preparado com ferrita calcinada na temperatura de 1123 K no tempo de 3,5 h, após a adsorção de boro, possui em sua composição estruturas alongadas bem definidas em forma de agulha, semelhantes aos *nanowhiskers* descritos na literatura. O estudo cinético a partir do modelo pseudo-primeira ordem de Lagergren revelou que em uma solução com concentração inicial de 6 ppm de boro, este material é capaz de adsorver cerca de 82% do boro presente. Desta forma, para um efluente industrial contendo 6 ppm de boro, seria possível realizar o tratamento desta água deixando-a em condições de ser utilizada na irrigação, como recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Palavras chaves: Ferrita de cobalto, óxido de magnésio, compósito, adsorção, boro.

ABSTRACT

Boron is an important component in several segments of the industry and its absence is harmful to both plants and animals. However, in high concentrations, boron can become harmful, causing health problems in humans. The removal of boron from effluents can be carried out through a series of processes, among which stand out the selective adsorbents containing hydroxyl. In aqueous solution, magnesium oxide reacts with water and acquires a layer of magnesium hydroxide, making it one of the best boron adsorbents listed in the literature. Similarly, the calcium oxide present in the eggshell after calcination hydrolyzes and there are reports of its great boron adsorption capacity. Thus, the present work developed a methodology for obtaining magnetic composites, from the mixture of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) with magnesium oxide (MgO) or calcined eggshell rich in calcium oxide (CaO). The adsorption tests showed that the magnesium oxide adsorbed more than the calcined eggshell, about 45% more, consequently, the composite prepared with magnesium oxide also adsorbed more than the composite prepared with the calcined eggshell, about 35% more. All materials were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) before and after boron adsorption. It was observed that adsorption occurs mainly by the formation of hydroxides on the surface of the ferrite, both for the composite $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ and for the composite $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Scanning Electron Microscopy (SEM) identified that the $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite prepared with calcined ferrite at a temperature of 1123 K over a period of 3.5 h, after boron adsorption, has well-defined elongated needle-shaped structures in its composition, similar to the nanowhiskers described in the literature. The kinetic study using Lagergren's pseudo-first order model revealed that in a solution with an initial concentration of 6 ppm of boron, this material is capable of adsorbing about 82% of boron. Thus, for an industrial effluent containing 6 ppm of boron, it would be possible to carry out the treatment of this water leaving it in conditions to be used in irrigation, as recommended by the world health organization (WHO).

Key words: Cobalt ferrite, magnesium oxide, composite, adsorption, boron.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis mecanismos de reação do B com casca de ovo e casca de ovo calcinada.	27
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura cristalina da ferrita do tipo espinélio.	29
Figura 3 - Processo de síntese dos materiais e testes de adsorção de B.	36
Figura 4 – Diagrama da metodologia para obter o particulado seco contendo pectina.	38
Figura 5 - Esquema para retirada do material adsorvente da solução contendo B após o experimento de adsorção utilizando um ímã.	46
Figura 6 - Procedimento para a análise das amostras contendo B.	48
Figura 7 – Padrões de DRX das amostras de CoFe_2O_4 produzidas a 1073 K por 2, 4 e 6 h.	52
Figura 8 – Padrões de DRX para as amostras de CoFe_2O_4 produzidas a 1123 K por 2, 4 e 6 h.	53
Figura 9 – Padrões de DRX das amostras de CoFe_2O_4 produzidas a 1173 K por 2, 4 e 6 h.	53
Figura 10 - Tamanho médio de grão cristalino das amostras de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), produzidas a 1073, 1123 e 1173 K por 1; 3,5 e 6 h.	54
Figura 11 – Padrões de DRX das amostras de casca de ovo calcinada a 1173 K por 2, 4 e 6 h.	56
Figura 12 – Padrão de DRX da amostra de casca de ovo calcinada a 1073 K no tempo de 2 h após adsorção.	58
Figura 13 – Padrões de DRX das amostras de óxido de magnésio MgO calcinado a 1173 K por 2, 4 e 6 h antes da adsorção. O símbolo (?) corresponde a uma fase desconhecida.	59
Figura 14 - DRX da amostra de MgO calcinado a 1173 K por 2 após a adsorção.	60
Figura 15 – Padrão de DRX da amostra de compósito $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ feito com casca de ovo calcinada a 1073 K por 2 h e CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, antes do experimento de adsorção.	61

Figura 16 – Padrão de DRX da amostra de compósito CaO/CoFe ₂ O ₄ feito com CaO calcinado a 1073 K por 2 h e CoFe ₂ O ₄ calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, após experimento de adsorção.	61
Figura 17 – Padrão de DRX da amostra de compósito MgO/CoFe ₂ O ₄ feito com MgO calcinado a 1073 K por 2 h e CoFe ₂ O ₄ calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, antes do experimento de adsorção. O símbolo (!) corresponde a uma fase desconhecida.	62
Figura 18 - DRX da amostra de compósito MgO/CoFe ₂ O ₄ feito com MgO calcinado a 1073 K por 2 h e CoFe ₂ O ₄ calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, após o experimento de adsorção.	63
Figura 19 - Deconvolução do espectro da amostra de CoFe ₂ O ₄ calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h.	64
Figura 20 - Espectro de absorção da casca de ovo calcinada a 1073 K por 2 h, para a ferrita de cobalto CoFe ₂ O ₄ a 1123 K por 3,5 h e do compósito feito com estes materiais.	66
Figura 21 - Espectro de absorção para a casca de ovo calcinada a 1123 K por 2 h, antes e após adsorção de B.	67
Figura 22 - Compósito CaO/CoFe ₂ O ₄ antes e depois da adsorção, produzido com casca de ovo calcinada a 1073 K por 2 h e CoFe ₂ O ₄ na temperatura 1123 K e tempo de 3,5 h.	68
Figura 23 - Espectro de absorção do MgO calcinado a 1073 K por 2 h, da ferrita de cobalto CoFe ₂ O ₄ sintetizada a 1123 K por 3,5 h e do compósito MgO/CoFe ₂ O ₄ feito com estes materiais.	70
Figura 24 - Bandas de absorção para amostra rica em MgO calcinado na temperatura de 1073 K e tempo de 2 h antes e após o experimento de adsorção de B.	70
Figura 25 - Bandas de absorção antes e depois da adsorção de B para o compósito MgO/CoFe ₂ O ₄ , preparado com MgO calcinado a 1073 K por 2 h e CoFe ₂ O ₄ sintetizada a 1123 K por 3,5 h.	72
Figura 26 - Imagens MEV das amostras do compósito MgO/CoFe ₂ O ₄ antes (A, C, E) e depois da adsorção de boro (B, D, F).	73
Figura 27 - Variação da porcentagem de remoção de B por concentração de ovo (CaO) calcinado a 2, 4 e 6 h.	75

Figura 28 - Variação da porcentagem de remoção de B por concentração de MgO calcinado a 2, 4 e 6 h.	75
Figura 29 - Variação da concentração de MgO em solução contendo 6 ppm de B...	77
Figura 30 - Variação da porcentagem de remoção de B por tipo de ferrita utilizada no compósito preparado com casca de ovo (CaO).	78
Figura 31 - Variação da porcentagem de remoção de B por tipo de ferrita utilizada no compósito preparado com óxido de magnésio (MgO).....	79
Figura 32 - Cinética de adsorção para o compósito MgO/CoFe ₂ O ₄ a 34 g/L numa concentração de B a 6 ppm.....	81
Figura 33 - Regressão linear dos dados experimentais da cinética do compósito MgO/CoFe ₂ O ₄ para o modelo pseudo-primeira ordem de Lagergren.	83
Figura 34 - Modelo isotérmico de Langmuir linearizado para o compósito MgO/CoFe ₂ O ₄	85
Figura 35 - Modelo isotérmico de Freundlich linearizado para o compósito MgO/CoFe ₂ O ₄	85
Figura 36 - Modelo isotérmico de Freundlich não linearizado para o compósito MgO/CoFe ₂ O ₄	86
Figura 37 - Deconvoluções das amostras de CoFe ₂ O ₄	99
Figura 38 - Exemplo de curva de calibração utilizada para análise de soluções com concentração de 6 ppm de B.....	101
Figura 39 - Exemplo de curva de calibração utilizada para análise da isoterma de adsorção com solução com concentração de até 80 ppm de B.	101
Figura 40 – Esquema do processo de produção dos materiais à adsorção de B....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental das amostras CoFe_2O_4 na remoção de B.	38
Tabela 2 - Níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental para remoção de B por casca de ovo calcinada (CaO) e óxido de magnésio (MgO).	41
Tabela 3 - Matriz de planejamento fatorial 3^2 para avaliação da remoção de B em solução aquosa para casca de ovo calcinada (CaO) e óxido de magnésio (MgO). ..	42
Tabela 4 - Massas referentes as amostras de casca de ovo calcinada (CaO) e óxido de magnésio (MgO) utilizadas nos experimentos de adsorção. As amostras foram calcinadas na temperatura de 1073 K por 2, 4 e 6 h.	42
Tabela 5 - Massas aferidas para teste de adsorção em várias concentrações para MgO calcinado a 1073 K por 2 h.	44
Tabela 6 - Massas para a matriz de compósito $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ utilizando ovo calcinado a 1073 K por 2 h.	44
Tabela 7 - Massas para a matriz de compósito $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ utilizando MgO calcinado a 1073 K por 2 h.	45
Tabela 8 - Porcentagem da fase majoritária (CoFe_2O_4), minoritária (Fe_2O_3) e tamanho médio de grão cristalino para amostras de CoFe_2O_4	55
Tabela 9 - Valores das porcentagens de fase e tamanhos médios de grãos das amostras de casca de ovo calcinadas a 1073 K por 2, 4 e 6 h.	57
Tabela 10 - Valores de tamanho médio de grãos das amostras de óxido de magnésio MgO calcinadas das a 1073 K por 2, 4 e 6 h.	59
Tabela 11 - Valores de centro (CB) e a largura a meia altura (FWHM) dos sítios octaédricos e tetraédricos das amostras de CoFe_2O_4	65

SIGLAS

Símbolo	Descrição
MgO	Óxido de Magnésio
CaO	Óxido de Cálcio
Mg(OH)₂	Hidróxido de Magnésio
Ca(OH)₂	Hidróxido de Cálcio
CaCO₃	Carbonato de Cálcio
MgO/CoFe₂O₄	Compósito feito com ferrita de cobalto e óxido de magnésio
CaO/CoFe₂O₄	Compósito feito com ferrita de cobalto casca de ovo calcinada rica em CaO
Fe₂O₃	Hematita
B	Boro
%BR	Porcentagem de boro removida
H₃BO₃	Ácido bórico
Co(NO₃)₂.6H₂O	Nitrato de cobalto hexahidratado
Fe(NO₃)₃.9H₂O	Nitrato de cobalto nonahidratado
MgCl₂	Cloreto de magnésio
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
MAUD	<i>Materials Analysis Using Diffraction</i>
DRX	Difração de Raios-x
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
ATR	<i>Attenuated total reflection</i>
UV-Vis	<i>Espectroscopia ultravioleta - visível</i>
DRIFT	<i>Diffuse reflectance infrared spectroscopy</i>
ICDS	<i>Inorganic Cristal Structure Database</i>
EC	<i>Eletrocoagulação</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	BORO	22
2.2	MÉTODO AZOMETINA-H	25
2.3	CASCA DE OVO	25
2.4	ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO).....	27
2.5	FERRITA DE COBALTO (CoFe ₂ O ₄).....	29
2.6	ADSORÇÃO.....	31
2.7	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
2.7.1	Modelo de pseudo-primeira ordem.....	32
2.7.2	Equilíbrio na adsorção	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO	37
3.2	PREPARO DA CASCA DE OVO.....	39
3.3	SÍNTESE DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO)	39
3.4	PREPARO DO COMPÓSITO.....	40
3.5	PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO BORO	40
3.6	TESTES DE ADSORÇÃO	41
3.7	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	46
3.8	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	47
3.9	MÉTODO AZOMETINA-H	47
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	50
4.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	50
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	50
4.3	ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)	51
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	52
5.1.1	Amostras ricas em ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄).....	52
5.1.2	Amostras de casca de ovo calcinada ricas em óxido de cálcio (CaO).....	55
5.1.3	Amostras ricas em óxido de magnésio (MgO).....	58
5.1.4	Compósitos CaO/CoFe ₂ O ₄ e MgO/CoFe ₂ O ₄	60
5.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	63
5.2.1	Amostras ricas em ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄).....	63

5.2.2 Amostras de casca de ovo calcinada ricas em óxido de cálcio (CaO) e compósito CaO/CoFe ₂ O ₄	66
5.2.3 Amostras ricas em óxido de magnésio (MgO) e compósito MgO/CoFe ₂ O ₄	69
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	72
5.4 TESTES DE ADSORÇÃO DE BORO	74
5.4.1 Variação do tempo de produção e concentração de adsorvente para as amostras de casca de ovo calcinada (CaO) e óxido de magnésio (MgO).....	74
5.4.2 Influência da variação da temperatura e tempo de calcinação da ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄) na adsorção de boro.....	78
5.5 CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	81
5.5.1 Cinética de adsorção do compósito MgO/CoFe ₂ O ₄	81
5.5.2 Isoterma de adsorção do compósito MgO/CoFe ₂ O ₄	83
6 CONCLUSÕES.....	87
7 REFERÊNCIAS	89
APÊNDICE A.....	99
ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS FERRITAS DE COBALTO	99
APÊNDICE B.....	101
CURVAS DE CALIBRAÇÃO	101
APÊNDICE C	102
FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DOS MATERIAIS ATÉ A ADSORÇÃO	102

1 INTRODUÇÃO

Apesar de não ser considerado um agente poluidor, o boro (B) em sua forma íon borato carece de controle exaustivo (GARCIA-SOTO; CAMACHO, 2006). É um elemento que ocorre naturalmente, podendo ser encontrado disperso no ambiente em diversas formas combinadas com oxigênio e outros elementos em compostos como ácido bórico, boratos e borossilicatos (NASEF; NALLAPPAN; UJANG, 2014). O B é um dos sete elementos necessários (micronutriente) para o crescimento normal da maioria das plantas, tendo efeito em termos de nutrição e toxicidade. É, também, um dos micronutrientes importantes para animais e seres humanos. Altos níveis de B na água potável podem ser tóxicos para os seres humanos (CENGELÖGLU et al., 2007; WANG; QI; ZHANG, 2006).

O ácido bórico é um sólido branco, cristalino, com fórmula molecular H_3BO_3 , sendo a principal forma natural ou matéria-prima do B, geralmente é refinado a partir de minerais borato e salmouras (PENG et al., 2018). É um ácido fraco encontrado na natureza (minerais, água do mar e frutas), e pode ser produzido pela reação de minerais de borato com ácido sulfúrico. O ácido bórico pode ser utilizado em inseticidas, conservantes e lubrificantes (SALIHÖGLU et al., 2018). A extração do ácido bórico de lagos salgados envolve os processos de: filtração por membranas, eletrodialise, osmose reversa, adsorção, extração por solventes e precipitação química (PENG et al., 2018).

Na sua dissociação, o H_3BO_3 não se ioniza para perder um elétron da sua molécula e formar o ânion $H_2BO_3^-$ como ocorre com a maioria dos ácidos fracos polipróticos (ANDIA, 2009; KABAY, 2015). O H_3BO_3 forma $B(OH)_4^-$ e H_3O^+ na adição de OH^- , agindo como um ácido fraco de acordo a seguinte reação de equilíbrio apresentada na Equação 1.



A dissociação do ácido bórico é função do pH; acima do pH 9,24, o ânion $B(OH)_4^-$ é predominante; enquanto em valores menores que 9,24, predominam as espécies não iônicas. A solubilidade do ácido bórico em água é 55 g/L, na temperatura de 25° C e aumenta com a elevação da temperatura. Dependendo da concentração de ácido

bórico, diferentes espécies de íons podem se formar (monoboratos, diboratos, triboratos, tetraboratos e pentaboratos) na solução. Em concentrações menores que 0,025 mol/L (216 mg/L de B), as espécies moleculares formadas são H_3BO_3 e $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Entretanto, em concentrações maiores que 216 mg/L aparecem íons triboratos. Os outros poliboratos nomeados acima existem para concentrações de B maiores que 864 mg/L (ANDIA, 2009).

O B é adsorvido por uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, dentre eles a bauxita, alumina ativada, óxido de magnésio, óxido de ferro, carvão ativado, compostos derivados da celulose, calcita ou algumas combinações destes sólidos, (ANDIA, 2009). Os adsorventes de B promissores são os adsorventes seletivos contendo hidroxila. A adsorção seletiva de B é causada por complexação. Embora os adsorventes seletivos de B sejam eficazes, são difíceis de preparar, o que limita a sua aplicação em processos práticos de remoção de B (LIU et al., 2009).

O estudo da adsorção de B por nanofolhas de óxido de magnésio em solução aquosa foi realizado por Li et al., (2017). O material foi sintetizado com um método ultrassônico, sendo a área superficial das nanopartículas de MgO ajustada com o tempo e a energia das ondas ultrassônicas. A capacidade máxima de adsorção de B dessas nanopartículas atingiu 87 mg/g em experimento com soluções de 100 a 900 ppm de B. Desta forma, os pesquisadores concluíram que a alta capacidade de adsorção das nanopartículas de MgO o torna um adsorvente viável para a remoção de B de águas residuais.

Os autores García-Soto e Camacho, (2009) investigaram a influência de diferentes variáveis operacionais no processo de adsorção de B, por óxido de magnésio, em resíduos líquidos de origem urbana, agrícola ou industrial. Os resultados indicaram que o processo é fortemente influenciado pela qualidade do adsorvente adicionado (MgO) e pelo tempo de contato entre o adsorvente e a solução. Além disso, a variável temperatura também se destacou por ter uma influência positiva, reduzindo o tempo de contato necessário para obter rendimentos específicos de remoção de B. O processo de remoção melhora à medida que o pH aumenta, apresentando um valor máximo quando o pH está entre 9,5 e 10,5, onde é predominante o íon borato.

Al-Ghouti e Salih, (2018) investigaram a capacidade de adsorção de B em solução aquosa usando casca de ovo residual calcinada. A capacidade de remoção percentual de B foi estudada em várias condições experimentais, variando pH, concentração inicial de B e temperatura. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção do B por casca de ovo foi de 96,3% em pH 6, com soluções contendo até 100 ppm de H_3BO_3 , num tempo de reação de 48 h em agitação. Este estudo mostrou que a casca de ovo pode ser um excelente material para remediar B em águas residuais.

Li et al., (2017) sintetizaram partículas de Fe_3O_4 funcionalizadas com bis (trimetoxisilil propil) amina (TSPA) e partículas de Fe_3O_4 funcionalizadas com um agente floculante 1010f. Utilizando estas partículas, os autores investigaram a adsorção de B em solução aquosa. Foi evidenciado que as partículas de Fe_3O_4 – TSPA apresentaram maior adsorção, cerca de 0,42 mg/g em pH = 6; enquanto as partículas de Fe_3O_4 obtiveram menor adsorção. De uma forma geral, os autores propuseram que o B seja adsorvido na forma de ácido bórico H_3BO_3 e tetrahidroxiborato $B(OH)_4$ por meio das ligações de hidrogênio, eletrostáticas e hidrofóbicas.

A separação magnética é uma tecnologia promissora utilizada no tratamento de água (PENG; LUAN; ZHANG, 2006). Adsorventes magnéticos podem ser usados para retirar contaminantes de efluentes aquosos e podem ser removidos por meio de um campo magnético externo (OLIVEIRA et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2004; MACHADO et al., 2006). As ferritas do tipo espinélio são alguns dos materiais magnéticos que vêm sendo investigados no tratamento de águas residuais. Em outras aplicações, para a remoção de corantes utilizando processos de adsorção (HUMELNICU et al., 2017). Dentre as ferritas estudadas no processo de adsorção destacam-se a ferrita de manganês $MnFe_2O_4$, de ferro $FeFe_2O_4$, a de cobalto $CoFe_2O_4$ e a de níquel $NiFe_2O_4$. Todas utilizadas no processo de adsorção do corante Vermelho do Congo (CR).

Este trabalho teve o objetivo de produzir compósitos magnéticos capazes de adsorver B e ser facilmente removido da solução. Desta forma, foram produzidos dois tipos de compósitos: um obtido a partir da mistura de ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ com casca de ovo calcinada, rica em óxido de cálcio (CaO), $CaO/CoFe_2O_4$, e outro preparado a partir da mistura de ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ com óxido de magnésio (MgO), $MgO/CoFe_2O_4$. A ferrita de cobalto foi utilizada como material magnético capaz de remover a casca de ovo calcinada e o MgO da solução contendo B, a partir da

aplicação de um campo magnético externo. Ambos os materiais CoFe_2O_4 e o MgO foram produzidos utilizando a metodologia sol-gel, a casca de ovo foi apenas calcinada para obter CaO . Foi estudado o efeito do tempo de calcinação e da concentração das amostras de CaO e MgO na adsorção. Para a CoFe_2O_4 foi investigado o efeito da temperatura e do tempo de calcinação, da mesma, na adsorção. Foi realizada a cinética de adsorção e a isoterma de adsorção para o compósito que apresentou o melhor resultado em porcentagem de remoção. Este tipo de material ainda não foi produzido na literatura para a remediação de águas com baixas concentrações de B. Desta forma, este trabalho contribui para a investigação de compósitos que podem ser utilizados na adsorção de B, obtendo assim os melhores tempos e temperaturas de calcinação para a fabricação destes compósitos. Além disso, os compósitos foram preparados com materiais que são resíduos da indústria como a casca de ovo e a casca de laranja.

O trabalho está dividido em cinco capítulos. Além da Introdução, no Capítulo 2 foi realizada uma breve revisão bibliográfica para discutir as características gerais dos materiais produzidos, evidenciando as propriedades estruturais destes. Também foi discutido sobre a química e os processos de adsorção de B.

No Capítulo 3 foi evidenciada as etapas de síntese dos materiais, CoFe_2O_4 , CaO , MgO , $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, métodos e técnicas experimentais adotadas neste trabalho. Todos os experimentos relacionados a adsorção de B por estes materiais também foram descritos neste capítulo.

As técnicas de caracterização dos materiais e os equipamentos utilizados para a análise da adsorção estão descritas no Capítulo 4. Dentre as quais: Difração de raios-X (DRX), *Fourier-transform infrared spectroscopy* (FTIR), Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

No Capítulo 5 foi apresentada as análises dos resultados, relacionando as características dos materiais sintetizados e o processo de adsorção de B com resultados obtidos na literatura.

Por fim, no Capítulo 6 estão as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BORO

O boro (B) é um micronutriente essencial para os seres vivos e também matéria-prima importante para várias indústrias, como por exemplo a produção de detergentes, isolamento de fibra de vidro, vidro de borossilicato, fertilizantes e blindagem nuclear (TANG et al., 2017a). O B também é usado em ligas para barras de controle de reatores nucleares devido à sua grande seção transversal de captura de nêutrons (TAYLOR; PARKS; EDWARDS, 2007). Essa propriedade levou a medicina a usar o ^{10}B em um procedimento conhecido como terapia de captura de nêutrons por B, no tratamento de pacientes com câncer (HAWTHORNE, 1993).

Recentemente uma inovação que utiliza o B em uma célula de combustível foi patenteada pela Millennium Cell, Inc. O boro-hidreto de sódio é dissolvido em água, ao passar por um catalisador gera bórax líquido e gás hidrogênio. O hidrogênio pode então, ser usado em uma célula de combustível, onde é convertido em eletricidade e água. A vantagem da célula a combustível de boro-hidreto é que o hidrogênio é produzido sob demanda e não há necessidade de armazená-lo. Uma limitação é a necessidade de reciclar o bórax convertendo-o novamente em boro-hidreto (TAYLOR; PARKS; EDWARDS, 2007).

O B ocorre naturalmente e pode ser encontrado em oceanos, rochas sedimentares, carvão, xisto, e em muitos tipos de solos. É encontrado principalmente na forma de seus compostos com oxigênio (minerais boratos). Centenas de minerais contêm o elemento B, mas poucos são encontrados em quantidades grandes o suficiente para ser comerciável (DEMETRIOU; PASHALIDIS, 2012). Somente o bórax é extraído extensivamente. A concentração média de B na crosta terrestre é de $10\ \mu\text{g/g}$. Alguns fatores podem afetar a concentração de B nos solos, como por exemplo, o tipo de solo e o pH (EVANS; SPARKS, 1983).

Pesquisadores identificaram as principais reservas e reservatórios de B em ordem de magnitude. Crostas continentais e oceânicas ($10^{18}\ \text{kg B}$), oceanos ($10^{15}\ \text{kg B}$), águas subterrâneas ($10^{11}\ \text{kg B}$), gelo ($10^{11}\ \text{kg B}$), depósitos de carvão ($10^{10}\ \text{kg B}$), depósitos de borato comercial ($10^{10}\ \text{kg B}$), biomassa ($10^{10}\ \text{kg B}$) e águas superficiais ($10^8\ \text{kg B}$).

Os maiores fluxos de B no ambiente surgem do movimento de B dos oceanos para a atmosfera, entre $1,3$ e $4,5 \times 10^9$ kg B por ano (EVANS; SPARKS 1983).

Os oceanos contêm em média 4,6 ppm de B, nos quais estima-se que sejam responsáveis por 65 a 85% de todo o B atmosférico (ANDERSON et al., 1994). Minerais contendo este elemento geralmente ocorrem em áreas com histórico de vulcanismo, na atmosfera a partir de vulcões e dutos geotérmicos (COUGHLIN, 1998). O B retorna da atmosfera por meio da água da chuva e é direcionado para fontes de água potável. Esses são exemplos de mecanismos pelos quais o B é naturalmente incorporado às fontes de água potável do mundo.

O B em água é considerado um contaminante, por duas razões. Em primeiro lugar está a produção e o consumo de B que apresentam um crescimento nos últimos anos, impulsionado principalmente pela demanda nos mercados agrícola, cerâmico e de vidro. E nestes casos a entrada de compostos de B para corpos d'água causa sérios problemas ambientais (TANG et al., 2017a). Em segundo está a toxicidade do B para plantas, animais e humanos que vem sendo discutida por vários autores (KABAY, 2015; XU et al., 2007).

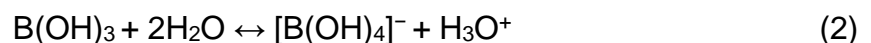
A Organização Mundial da Saúde ou World Health Organization (WHO) estabeleceu os padrões limites de B em água potável, cujo valor de referência para a concentração máxima de B seja de 2,4 ppm (WHO, 2017; GUAN et al., 2016). Em alguns países com elevado nível natural de B, é difícil atingir o valor de referência para a água que sofre dessalinização. Nestes casos, as autoridades locais, responsáveis pela regulamentação, devem considerar uma concentração acima de 2,4 ppm, avaliando em conjunto a exposição das várias fontes contendo B (WHO, 2017). Isso ocorre principalmente em regiões com baixa precipitação anual, como por exemplo o Sul e o Sudoeste da Ásia e da África, onde a água de irrigação é fornecida por usinas de dessalinização (HILAL; KIM; SOMERFIELD, 2011; GUAN et al., 2016). No Brasil, a empresa Embrapa Mandioca e Fruticultura não recomenda valores superiores a 2,5 mg/L de B para a água de irrigação (EMBRAPA, 2010).

O B é considerado um micronutriente indispensável. Entretanto, as plantas são sensíveis à concentração de B. Dependendo da quantidade ingerida, o B pode ser tóxico aos seres vivos. Por exemplo, para o bom crescimento do trigo, a concentração

da água de irrigação deve estar entre 0,75 e 1,0 ppm (TANG et al., 2017b). Maiores concentrações de B podem desenvolver sintomas de toxicidade em plantas, como a diminuição da divisão celular da raiz e da clorofila foliar, inibição da fotossíntese, deposição de lignina, entre outros. Os efeitos do excesso de B foram comprovados a partir de estudos laboratoriais em animais (REID, 2013).

O consumo a longo prazo de água e alimentos contaminados com B pode levar a síndromes e doenças nos sistemas cardiovascular, nervoso e alimentar (KABAY, 2015). Pode causar também, impacto negativo no trato reprodutivo de ratos machos (KU et al., 1991). Portanto, é importante controlar a concentração de B em água e obter uma água com baixa concentração de B para uso diversos, como consumo e irrigação (TANG et al., 2017b).

No grupo 13 da tabela periódica, o B é o único elemento não metálico, é escasso de elétrons e possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$. Assim, todo o B está no estado de oxidação trivalente. Na natureza, o B é encontrado na forma de ácido bórico, borato ou mineral borossilicato. A solubilidade do ácido bórico em água é de 55 g/L na temperatura de 25°C. Em solução aquosa o ácido bórico (H_3BO_3) se comporta como um ácido de Lewis. Sua dissociação é alcançada por meio da aceitação de um íon hidroxila para formar o íon tetra-hidroxiborato $B(OH)_4^-$ conforme especifica a Equação 2, (TANG et al., 2017b):



Existem várias tecnologias para a remoção de B em solução aquosa. Dentre elas destacam-se a adsorção (NASSAR et al., 2017), troca iônica (MELNIK et al., 2015), osmose reversa (TU; CHIVAS; NGHIEM, 2014), entre outras. A adsorção é uma maneira eficaz de remoção de B em baixas concentrações como a que foi empregada neste trabalho. Vários sorventes são utilizados nos processos de adsorção, como carvão ativado, cinzas volantes, argilas, minerais naturais, hidróxidos duplos em camadas, materiais biológicos, óxidos, sílica mesoporosa, nanopartículas, membranas complexantes e resinas seletivas (TANG et al., 2017b; GUAN et al., 2016;

WU; LIU; WANG, 2019; AL-GHOUTI; SALIH, 2018; GARCIA-SOTO; CAMACHO, 2006).

2.2 MÉTODO AZOMETINA-H

O método Azometina – H é um método colorimétrico para detecção de B, foi aprimorado por John, Chuah e Neufeld, (1975) e vem sendo amplamente utilizado na avaliação de concentrações de B deste então (DEMETRIOU; PASHALIDIS, 2012; SU; SUAREZ, 1995; JAOUADI et al., 2017). O método é baseado na reação catalisada do ácido 8-aminonaftil-1-ol-3,6-pirossulfúrico com salicilaldeído por B. Em pH 6, na presença de formas dissolvidas de boratos, a reação de condensação é concluída rapidamente e um complexo amarelo é formado. Para a medição desta cor em aproximadamente 415 nm, a solução precisa ser ajustada para um pH ácido com uma solução tampão antes de adicionar a solução contendo Azometina - H (KOCHKODAN; DARWISH; HILAL, 2015).

2.3 CASCA DE OVO

O ovo consiste principalmente de quatro estruturas básicas, uma camada protetora (casca), uma membrana associada à casca, a clara (albúmen) e a gema (vitellus). Este alimento é consumido devido às suas proteínas e nutrientes presentes na gema, enquanto a casca e sua membrana são geralmente descartadas (MITTAL et al., 2016).

A análise da superfície da casca de ovo e da membrana associada à casca indicam que são materiais porosos e que podem ser utilizados como adsorventes eficazes. Isto resulta em remoção econômica e necessária de produtos químicos e redução de resíduos de ovos em aterros e lixões (MITTAL et al., 2016).

A adsorção é uma tecnologia ecologicamente limpa e bem estabelecida (DEMETRIOU; PASHALIDIS, 2012; PRAMANPOL; NITAYAPAT, 2006; LIU et al., 2009; KONICKI et al., 2013). Recentemente, os resíduos de ovos, principalmente a casca e a membrana, foram utilizados no tratamento de águas residuais para a remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas. A casca de ovo, como resíduo agrícola, é estudada por ser ambientalmente amigável e de baixo custo. Nesta, a presença de óxido de cálcio e carbonato de cálcio o torna um adsorvente eficaz (AL-GHOUTI; SALIH, 2018).

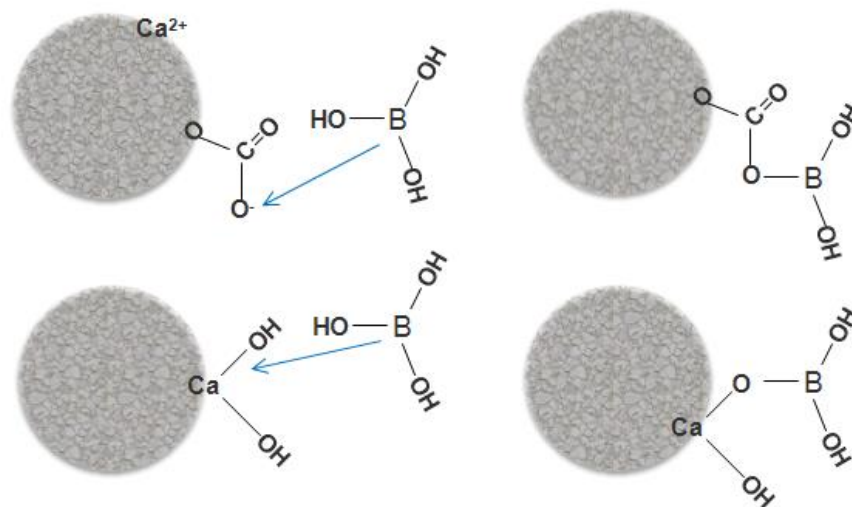
Na literatura, estudos foram reportados sobre a utilização da casca de ovo na remoção de corantes orgânicos (PRAMANPOL; NITAYAPAT, 2006; ARAMI; LIMAEE; MAHMOODI, 2006; ARAMI; LIMAEE; MAHMOODI, 2008). A atenção é voltada para os corantes ácidos, pois são os mais utilizados nas indústrias para tingimento de tecidos. Estes possuem alta solubilidade em água e forte afinidade em fibras como lã, acrílico, seda etc. Devido à alta solubilidade, sua remoção por métodos físico-químicos comuns é difícil, enquanto a adsorção sobre a mistura de casca, membrana e casca de ovo com membrana apresenta capacidade de remover corantes ácidos tóxicos de maneira eficaz e eficiente (MITTAL et al., 2016).

Os autores Pramanpol e Nitayapat, (2006) estudaram o uso da casca de ovo e sua membrana como adsorventes para remoção de corante reativo em soluções aquosas. O corante utilizado foi o Amarelo Reativo 205. Como resultado, os pesquisadores verificaram que a casca de ovo e sua membrana são materiais úteis para a remoção do corante Amarelo Reativo de águas industriais. A afinidade de adsorção do corante depende da natureza da carga do adsorvente e, conseqüentemente, do pH da solução. Foi observado que as capacidades de adsorção da casca, membrana e casca com membrana foram de 32, 34 e 185 mg/g, respectivamente. Este resultado prova que existe maior afinidade de adsorção da mistura casca com membrana para o corante Amarelo Reativo 205, do que casca e membrana separadamente. Desta forma, os resultados apresentados demonstraram que a casca de ovo com sua membrana é um material, potencialmente útil, que pode ser usado para a remoção de corantes reativos em águas residuais industriais.

Os pesquisadores Al-Ghouti e Salih, (2018) estudaram a remoção de B em solução aquosa usando resíduo de casca de ovo e casca de ovo calcinada como adsorvente. A capacidade de remoção percentual de B foi estudada sob várias condições experimentais, incluindo pH, concentração inicial de B e temperatura. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção foi de 96,3% com pH 6 em concentrações iniciais de B maiores que 10 ppm, e os processos de adsorção para casca de ovo residual e casca de ovo calcinada foram exotérmicos e espontâneos. O pH desempenha um papel significativo no processo de adsorção devido à interação dos íons borato com a superfície do adsorvente.

A casca de ovo calcinada possui uma capacidade de remoção maior que a casca de ovo como resíduo. No estudo de Al-Ghouti e Salih, (2018) o modelo isotérmico de Freundlich foi considerado o mais adequado, com coeficientes de determinação R^2 maiores que 0,96 para casca de ovo e casca de ovo calcinada. O valor máximo de adsorção foi de 42 mg/g para casca de ovo e 31,1 mg/g para casca de ovo calcinada. A análise por FTIR confirmou que a carbonila e o CaO presentes na amostra são os principais responsáveis pela adsorção de B no resíduo de casca de ovo e casca de ovo calcinada, como na Figura 1. Este estudo mostrou que a casca de ovo pode ser um excelente material para remediar B em águas residuais. A casca de ovo possui CaO e CaCO_3 e o cálcio pertence ao mesmo grupo que o magnésio na tabela periódica, ou seja, grupo dos metais alcalinos-terrosos. O mecanismo de adsorção para a casca de ovo proposto pelos autores é semelhante ao descrito por García-Soto e Camacho, (2009) para o MgO, o qual será discutido mais à frente.

Figura 1 - Possíveis mecanismos de reação do B com casca de ovo e casca de ovo calcinada.



Fonte: Adaptado de Al-Ghout e Salih, (2018).

2.4 ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO)

O óxido de magnésio (MgO) é um óxido alcalino que pode ser obtido a partir da calcinação de minerais e rochas no estado natural. Como exemplo a redução da dolomita com ferrosilício a altas temperaturas (1200°C), em condições de vácuo (NOMURA; TERWILLIGER, 2020). A calcinação e sinterização da magnesita (MgCO_3) em temperaturas na ordem de 1800 a 2000 °C pode gerar até 90% de MgO (LUZ;

LINS, 2008). Outra forma de produzi-lo é a partir da eletrólise do cloreto de magnésio ($MgCl_2$) fundido ou parcialmente hidratado. Além dos processos de adsorção, este também pode ser aplicado em processos de catálise, pois sua basicidade é muito útil para a reforma de vários compostos orgânicos para produzir hidrogênio (POSSATO et al., 2018).

Li et al., (2017) produziram Nanofolhas de MgO utilizando um método ultrassônico. As nanopartículas sintetizadas de MgO foram usadas como adsorventes para remover o B em solução aquosa, a capacidade máxima de adsorção de B dessas nanopartículas de MgO atingiu 87 mg/g numa isoterma de adsorção com concentrações variando de 100 a 900 ppm de B, em pH 10. Foi observado que as espécies tetraédricas $B(OH)_4$ e trigonal $B(OH)_3$ são adsorvidas na superfície diretamente no oxigênio da superfície do MgO. O estudo mostrou que o MgO é um potencial adsorvente para a remoção de B em águas residuais.

Os pesquisadores García-Soto e Camacho, (2009) investigaram a influência de diferentes variáveis operacionais no processo de adsorção de B por MgO em resíduos líquidos de origem urbana, agrícola ou industrial. Os resultados indicaram que o processo é fortemente influenciado pela qualidade do adsorvente adicionado (MgO) e pelo tempo de contato entre o adsorvente e a solução. Além disso, a variável temperatura também se destacou por ter uma influência positiva, reduzindo o tempo de contato necessário para obter rendimentos específicos de remoção de B. O processo de remoção melhora à medida que o pH aumenta, apresentando um valor máximo de 95 % de remoção de B com pH entre 9,5 e 10,5, que é predominante o íon borato. Estes autores propuseram que o mecanismo de adsorção de B por MgO pode ser dividido em três etapas, todas necessárias, com a mesma importância e ocorrendo simultaneamente:

- 1) A reação de hidratação do óxido de magnésio quando está em contato com a solução aquosa para produzir um gel de hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$, sobre a superfície da qual estão situados os locais ativos para adsorção. Foi observado experimentalmente que esta reação é lenta, evolui com o tempo e é acelerada a altas temperaturas. Esse processo tem uma influência enorme na disponibilidade de sítios ativos e governará o desenvolvimento do processo com o tempo.

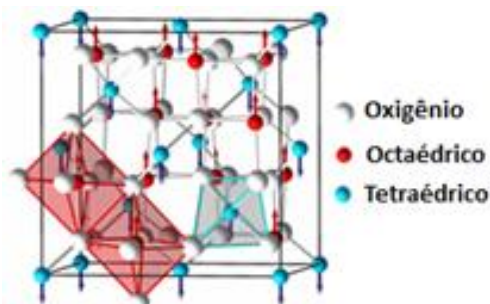
2) Alcalinização da solução devido a reação ácido-base entre o óxido de magnésio e a água. Neste estágio o valor do pH está entre 9,5 e 10,5. Sob essas condições, o equilíbrio entre o ácido bórico e os íons borato é deslocado para a direita. Portanto, os íons $B(OH)_4^-$, e outras espécies envolvidas no processo, predominam na solução.

3) Reação química estereoespecífica entre $B(OH)_4^-$ e OH^- . Essa reação pode ser descrita por meio do modelo de troca de ligantes, no qual as espécies adsorvidas desviam o OH da superfície adsorvente e criam a ligação; isto é, uma troca entre os íons borato da estrutura tetraédrica e os grupos hidróxido superficial do hidróxido de magnésio que são os sítios ativos da adsorção.

2.5 FERRITA DE COBALTO ($CoFe_2O_4$)

A ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$, está inserida na família das ferritas do tipo espinélio, Figura 2, e pode ser obtida como composto químico em pó ou corpo cerâmico, possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, (KHARISOV; DIAS; KHARISSOVA, 2014). Ferritas podem ser classificadas como normais, inversas ou mistas. Quando as ferritas do tipo espinélio têm íons divalentes em sítios tetraédricos na estrutura cristalina são chamadas de normal, quando estes íons divalentes se encontram em sítios octaédricos são chamadas de inversas, as mistas possuem íons com as duas valências ocupando ambos os sítios (HARRIS et al., 2009).

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura cristalina da ferrita do tipo espinélio.



Fonte: Adaptado de Harris et al., 2009.

Existem várias técnicas disponíveis na literatura para obter partículas/nanopartículas de ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$, dentre as quais se pode citar, as técnicas de Coprecipitação, Combustão (KIRAN; SUMATHI, 2017), Microemulsão (PARISH, 2013),

Hidrotérmico (YAO et al., 2016), Sol-gel (PROVETI et al., 2015), Eletrocoagulação (WIDHIASTUTI et al., 2018) entre outras. A ferrita de cobalto é considerada um material promissor devido às suas propriedades magnéticas, coercividade, magnetização de saturação, estabilidade química, dureza mecânica e anisotropia magneto-cristalina, com potenciais aplicações em meios de gravação magnética de alta densidade, absorção de ondas eletromagnéticas, catalisadores, ferrofluidos e campos biomédicos (ATAIE et al., 2017).

Wang et al., (2012) compararam a capacidade de adsorção de diferentes nanocristais de ferrita MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) sintetizadas utilizando o método hidrotérmico, para o corante vermelho do Congo (CR). As nanopartículas de MFe_2O_4 exibiram comportamento ferromagnético sob o campo magnético aplicado, o que permitiu a separação magnética das águas residuais. Os autores verificaram que quando a concentração inicial do corante vermelho de congo variou de 50 a 150 ppm, a capacidade de adsorção da ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ aumentou de 82,6 a 170,0 mg/g. Pelo cálculo do modelo isotérmico de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção de $CoFe_2O_4$ para o corante vermelho de congo foi de 244,5 mg/g. O mecanismo proposto pelos autores foi a interação eletrostática entre a $CoFe_2O_4$ e o corante vermelho de congo, assim a eletrostática foi o principal mecanismo de adsorção.

Existem dois grupos funcionais nas moléculas do corante vermelho do congo, o grupo ácido sulfônico e grupo amina. O ácido sulfônico e o grupo amina podem ser completamente dissolvidos e protonados em água, tornando-se carregados negativamente e positivamente em água, respectivamente. Portanto, a existência de $-NH_2$ faz com que o corante vermelho do congo se dissolva na água apresentando a cor avermelhada em solução aquosa. As ferritas com cargas negativas são propensas a adsorver o $-NH_2$ protonado, que apresenta cargas positivas. Desta forma o corante é adsorvido na superfície da ferrita (WANG, Lixia et al., 2012).

O estudo da remoção de B em solução aquosa utilizando ferritas do tipo espinélio sintetizadas via eletrocoagulação (EC) foi realizado por Widhiastuti et al., (2018). Os coprecipitados de $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ foram obtidos usando anodos de ferro sacrifício (EC-Fe) em eletrólitos contendo sais de metais de transição ($NiCl_2$, $CoSO_4$, $CuCl_2$). A $CoFe_2O_4$ obtida a partir deste método adsorveu 6,93 mg/g de B, e a $NiFe_2O_4$

adsorveu 28,88 mg/g de B ambas em pH 8. Estes valores são referentes a isoterma de adsorção destes materiais, assim o experimento foi conduzido para diversas concentrações de B até o material adsorvente adsorver o máximo possível. Outro experimento foi realizado utilizando anodo de ferro e níquel (EC-Fe/Ni) em eletrólito NaCl. O anodo (EC-Fe/Ni) foi otimizado e a ferrita NiFe_2O_4 obtida conseguiu remover 95% do B numa concentração inicial de B igual a 10 ppm em pH 8. Segundo os autores, o B é removido por meio de um mecanismo de floculação de varredura. Além disso a adsorção de B nos precipitados do tipo espinélio pode determinar criticamente a eficiência de um sistema eletrocoagulação.

Os pesquisadores Oladipo e Gazi, (2016) estudaram a remoção de B utilizando ferrita de magnésio MgFe_2O_4 funcionalizada com álcool polivinílico (PVA). As partículas de MgFe_2O_4 funcionalizadas com PVA removeram 93 % do B em pH 7 e baixa concentração de B (5 ppm). Eles informaram que o PVA fornece grupos hidroxilas à superfície da MgFe_2O_4 capazes de adsorver B em solução aquosa. Os autores concluíram que as partículas de MgFe_2O_4 funcionalizadas são uma boa alternativa aos adsorventes de B existentes em relação à separação magnética.

2.6 ADSORÇÃO

O termo “sorção” é utilizado para descrever todo tipo de captura de uma substância pela superfície externa de sólidos, líquidos ou mesomorfos, bem como da superfície interna de sólidos ou líquidos porosos. Dependendo do tipo de ligação envolvida, a sorção pode ser classificada em fisissorção, quimissorção e sorção eletrostrática (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Na fisissorção o adsorvato é mantido à superfície por forças relativamente fracas como a força de Van Der Waals. A sorção química (ou quimissorção) envolve a troca de elétrons entre locais ativos da superfície e moléculas de soluto, e conseqüentemente, uma ligação química é formada. É muito mais forte e estável a altas temperaturas que a fisissorção, de modo que apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida. A sorção eletrostática envolve a troca iônica. É um termo reservado para forças atrativas de Coulomb entre íons e grupos funcionais carregados (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A adsorção é um processo de separação no qual os componentes específicos da fase de um fluido são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Quando as espécies do adsorvido se deslocam entre os átomos, íons ou moléculas do adsorvente, ocorre o fenômeno de “absorção”, o que é diferente do fenômeno de adsorção que ocorre somente na interface (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; KABAY; BRYJAK; HILAL, 2015).

2.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção de adsorvato em fase líquida por um adsorvente como na Equação 3, (NASSAR et al., 2017).

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m_{ads}} V_{i,s} \quad (3)$$

Em que q_t (mg/g) é quantidade de B em miligrama adsorvido por grama de adsorvente no tempo t ; C_i é concentração inicial de B (mg/L); C_t é concentração de B no tempo t (mg/g); $V_{i,s}$ é o volume total inicial da solução (L) e m_{ads} é a massa de adsorvente inicial na solução (g).

2.7.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Vários modelos podem ser utilizados para analisar a cinética de adsorção. Lagergren (1989) propôs um modelo cinético de pseudo-primeira ordem seguindo as seguintes suposições (LARGITTE; PASQUIER, 2016):

1. A sorção ocorre apenas em locais localizados e não envolve interação entre os íons absorvidos;
2. A energia da adsorção não depende da cobertura da superfície;
3. A adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de adsorvatos na superfície do adsorvente;
4. A concentração do adsorvato é considerada constante.

O modelo pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren (1989) é amplamente utilizado para a adsorção de um adsorvato em uma solução aquosa (HO Y.S, 2004). Este pode ser observado na Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

Em que K_1 é constante da taxa de sorção para o modelo pseudo primeira-ordem (min^{-1}); q_e é a quantidade de B adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); e q_t é quantidade de B adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (mg/g).

Integrando a equação (4) para condições iniciais $q_t = 0$ para $t = 0$, obtêm-se a Equação 5 (K VASANTH, 2006; YE et al., 2017).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (5)$$

Na forma linearizada, Equação 6:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (6)$$

Os parâmetros K_1 e q_e são geralmente obtidos pelo ajuste dos dados de cinética. Mutiplicando-se ambos os lados da equação (5) por $100 C_{ads}/C_i$ têm-se a Equação 7.

$$\%BR = y_0 + A e^{R_1 t} \quad (7)$$

Em que $\%BR = 100(C_i - C_t)/C_i$, $y_0 = -A = 100q_e C_{ads}/C_i$ e $R_1 = -K_1$. BR% é o percentual de B removido do fluido enquanto q é a capacidade de adsorção de B.

2.7.2 Equilíbrio na adsorção

Uma maneira comum de representar o equilíbrio nos sistemas de adsorção é a isoterma de equilíbrio. A isoterma de equilíbrio representa a distribuição do material adsorvido entre a fase adsorvida e a fase da solução em equilíbrio. Essa isoterma é característica de um sistema específico a uma determinada temperatura

(INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006). Os modelos isotérmicos mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich, pois são simples e é possível obter bom ajuste dos dados experimentais. No modelo de Langmuir é considerado que a adsorção acontece pela formação de uma monocamada em uma superfície homogênea. Neste caso as moléculas do adsorvato são adsorvidas até o preenchimento dos sítios ativos do adsorvente (ROCHA et al., 2012). O modelo Langmuir pode ser representado pela Equação 8, e na sua forma linearizada, pela Equação 9.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{m_{ads}} \quad (8)$$

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

Em que: $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade de máxima adsortiva do adsorvente (mg/g), K expressa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é conhecida como constante de adsorção de equilíbrio (L/g), q_e é a quantidade de B adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de B no equilíbrio (mg/L) e m_{ads} é a massa de adsorvente na solução (g).

A isoterma de Freundlich se baseia numa adsorção que ocorre em uma superfície heterogênea, que consiste em locais com diferentes potenciais de adsorção, prevê uma distribuição exponencial dos sítios de adsorção com diferentes energias (ROCHA et al., 2012). O modelo está na Equação 10 e sua forma linearizada na Equação 11.

$$q_e = K_F(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

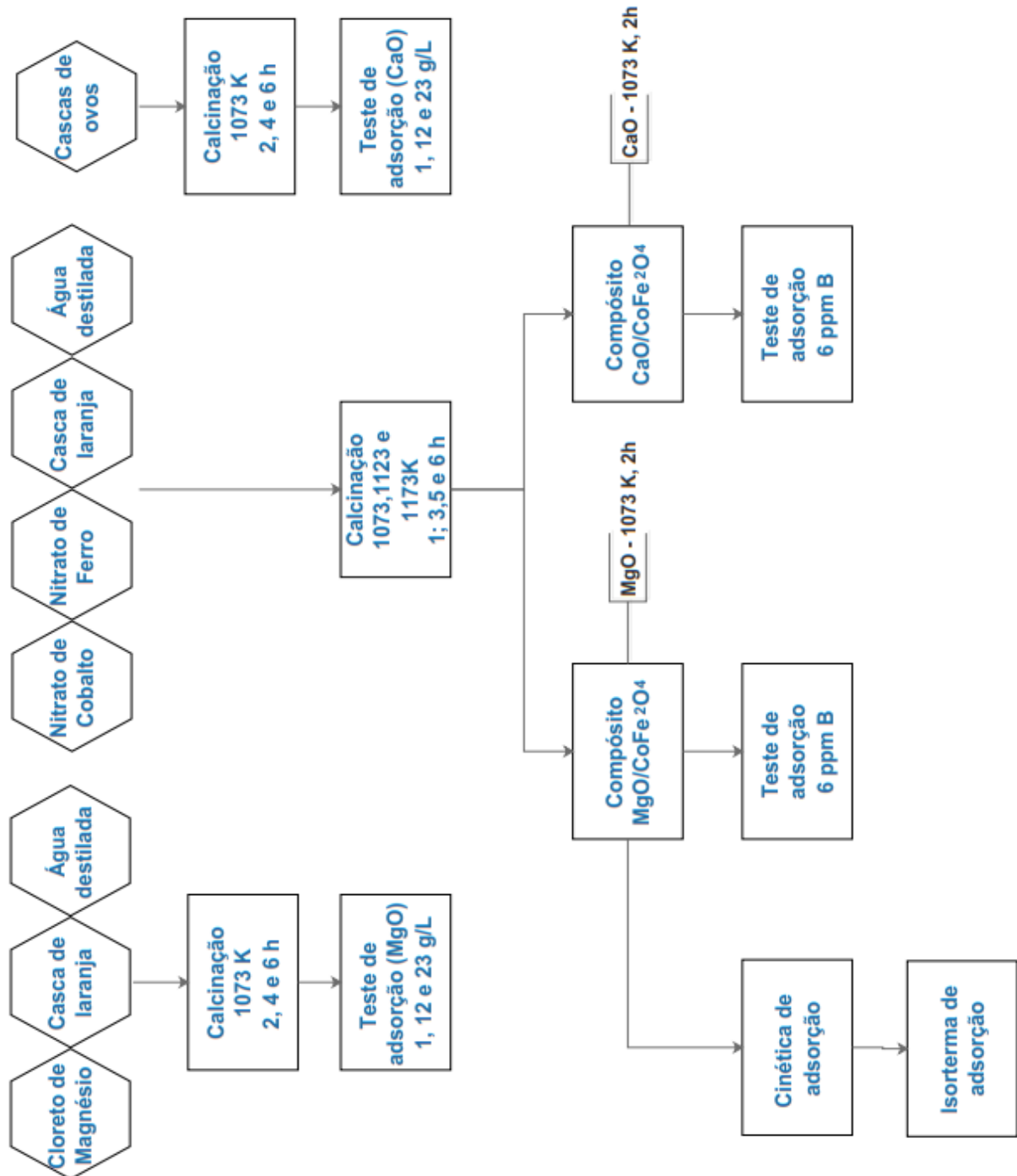
$$\log q_e = \log (K_F) + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (11)$$

Em que K_F é a constante que aponta a capacidade de adsorção do adsorvente, n aponta o efeito da concentração na capacidade da adsorção representando a intensidade da adsorção. O expoente n aponta se a isoterma é favorável ou desfavorável, valores de n no intervalo de 1 a 10 indicam condições de adsorção favoráveis (ROCHA et al., 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor entendimento da metodologia utilizada no presente trabalho, na Figura 3 está o processo de síntese dos materiais e testes de adsorção de B.

Figura 3 - Processo de síntese dos materiais e testes de adsorção de B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico PA. Para a síntese dos materiais CoFe_2O_4 foram utilizados os reagentes $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ da empresa Dinâmica LTDA, além do ácido ascórbico para o teste de Azometina-H. Para a produção das amostras de MgO foi utilizado o reagente MgCl_2 da empresa Neon, além do EDTA sal dissódico, acetato de amônio, ácido acético glacial e Azometina-H para coloração da solução. O ácido tioglicólico 80% para a solução tampão e o ácido bórico são da empresa Vetec Química. Todos foram utilizados na forma comercial, sem nenhum tratamento prévio ou purificação.

Para a síntese da ferrita de cobalto CoFe_2O_4 foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de ferro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pó de casca de laranja obtido e água destilada. As ferritas foram sintetizadas utilizando a metodologia sol-gel amplamente utilizada por Proveti (PROVETI et al., 2015).

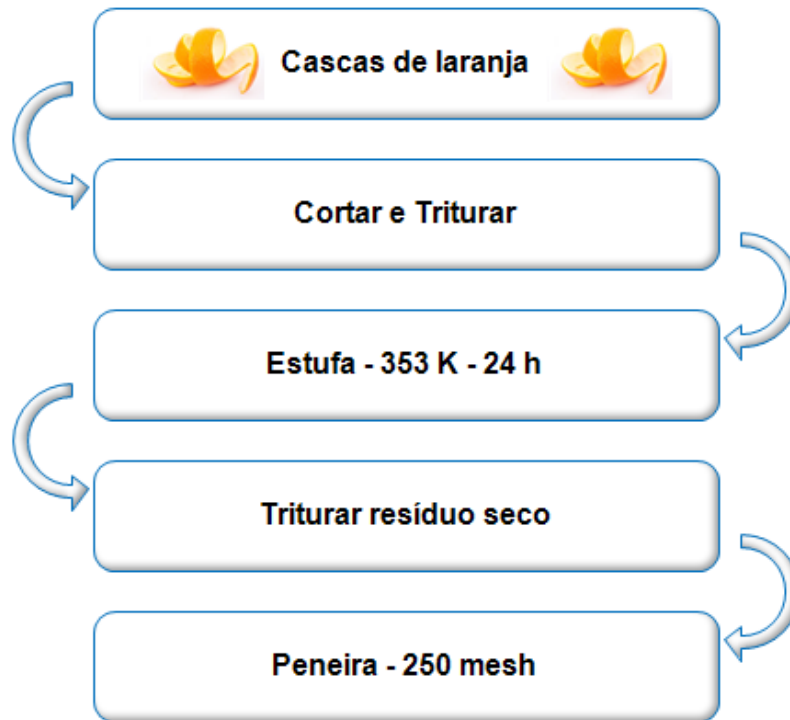
Primeiramente as cascas das laranjas foram cortadas e trituradas em um mixer até ficarem bem moídas. O resíduo obtido foi disposto em um refratário de alumínio. Em seguida, este foi transferido para uma estufa pré-aquecida à temperatura de 353 K. O período de secagem foi fixado em 24 h para a obtenção de um resíduo seco. Finalizado o processo, o resíduo foi retirado da estufa e triturado em um mixer para obter um particulado fino rico em pectina. Na Figura 4 é possível observar um diagrama que especifica as sequências do procedimento realizado para obter o particulado de casca de laranja. Para selecionar um tamanho de partícula homogêneo foi utilizada uma peneira de 250 mesh.

Posteriormente, foi realizado o cálculo estequiométrico para produzir 55 g de CoFe_2O_4 . Inicialmente o precursor foi preparado utilizando uma concentração de 40 g/L de particulado de laranja em água destilada para formar o gel. A este fluido inicial foram misturados 68,2237 g de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 189,3892 g de nitrato de ferro III nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Esta solução foi transferida para uma mufla pré-aquecida a 353 K permanecendo por 24 h.

Para sintetizar partículas de CoFe_2O_4 , o precursor foi transferido a um forno tipo mufla para ser calcinado. Neste processo, foram variadas duas propriedades físicas: tempo

e temperatura de calcinação. Os tempos de calcinação estudados foram 1; 3,5 e 6 h e as temperaturas foram 1073, 1123 e 1173 K. Os materiais foram produzidos seguindo uma matriz 3^2 , dois fatores e três níveis, com réplica no ponto central, como pode ser observado na Tabela 1.

Figura 4 – Diagrama da metodologia para obter o particulado seco contendo pectina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1 - Níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental das amostras CoFe_2O_4 na remoção de B.

Variáveis Independentes	Níveis		
	-1	0	1
X1 – Tempo (h)	1	3,5	6
X2 – Temperatura (K)	1073	1123	1173

Fonte: Elaborado pelo autor.

O planejamento experimental para a produção da CoFe_2O_4 foi delineado para estudar a influência destes fatores na porcentagem de remoção de B em solução aquosa. Esta porcentagem de remoção foi obtida a partir dos testes de adsorção.

3.2 PREPARO DA CASCA DE OVO

A metodologia para o preparo das amostras de CaO obtidas a partir da casca de ovo foi adotada de Al-Ghouti e Sali, (2018). Após a utilização dos ovos para o consumo alimentar, as cascas foram lavadas com água destilada para a remoção das impurezas e secas em uma estufa por 24 h a uma temperatura de 378 K com circulação de ar forçado. Em seguida, as cascas secas foram trituradas em um mixer até o material estar visivelmente bem moído. Para garantir a malha utilizada nos experimentos de Al-Ghouti e Salih, (2018), o particulado obtido foi peneirado em uma peneira com granulometria de 35 mesh. Os grãos finos foram calcinados a 1073 K nos tempos de 2, 4 e 6 h, para em seguida serem utilizados nos experimentos de adsorção.

3.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO)

Para a síntese do MgO foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de magnésio hexahidratado $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, água destilada e pó de laranja, também obtido a partir da casca de laranja. O material foi sintetizado utilizando a metodologia sol-gel, a mesma empregada para produzir as amostras de CoFe_2O_4 . Esta metodologia já foi utilizada anteriormente por Peia et al., (2010), onde estes pesquisadores sintetizaram óxido de magnésio utilizando MgCl_2 , ácido cítrico e água desionizada e o precursor em forma de gel foi calcinado a 1073 e 1473 K no tempo de 2 h (PEIA et al., 2010).

No presente trabalho, para produzir o MgO foi realizado o cálculo estequiométrico a fim de gerar uma quantidade de 85 g de material. O precursor foi preparado dissolvendo particulado seco de laranja numa concentração de 40 g/L de em água destilada, conforme previamente descrito na metodologia para obter a CoFe_2O_4 . Após, foram misturados 428,7501 g de cloreto de magnésio hexahidratado $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A solução foi transferida para uma estufa pré-aquecida a 353 K por 24 h para obter o precursor em forma de gel. Este precursor foi calcinado em um forno mufla para se

obter partículas de óxido MgO. O material foi sintetizado em três tempos de calcinação 2, 4 e 6 h na temperatura de 1073 K, como na metodologia reportada por (PEIA et al., 2010). Esses procedimentos possibilitam a comparação entre os demais materiais adsorventes, a casca de ovo, que também foi calcinada a 1073 K nos tempos 2, 4 e 6 h.

3.4 PREPARO DO COMPÓSITO

O compósito foi preparado juntando os materiais já calcinados, CaO obtido a partir da casca de ovo calcinada ou MgO, às ferritas de cobalto. Os materiais foram misturados e homogeneizado em um almofariz à temperatura ambiente. No presente trabalho, a CoFe_2O_4 desempenha o papel de remover os óxidos (CaO e MgO) quando um campo magnético externo é aplicado. Testes preliminares indicaram que 1/3 de massa de ferrita para cada grama de CaO é suficiente para carrear o compósito a seco e em solução, o mesmo ocorre para o MgO quando utilizada esta proporção.

Para o preparo do compósito, foram adotadas as melhores condições de preparo e adsorção medidas para as amostras de CaO e MgO. Estes materiais que produziram o melhor resultado foram misturados com as ferritas produzidas no planejamento fatorial 3^2 . Assim, foi verificado qual das ferritas produzidas (qual tempo e temperatura de tratamento térmico da ferrita) seria capaz de melhorar o desempenho de adsorção de B pelas amostras de CaO e MgO. Assim foram misturados $(0,3833 \pm 0,0003)$ g de ferrita de cobalto com $(1,1500 \pm 0,0007)$ g de MgO ou casca de ovo calcinada, para obter $(1,5335 \pm 0,0005)$ g de compósito.

3.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO BORO

Os reagentes utilizados para preparo da solução estoque de B foram: ácido bórico H_3BO_3 PA e água destilada. Inicialmente foi preparada uma solução estoque de 600 ppm de B, ou seja, foi adicionado 0,8575 g de ácido bórico em 250 mL de água destilada. Para preparar soluções com 6 ppm de B, foi pipetado 10 mL da solução de 600 para 1 L de água destilada. Em todos os experimentos de adsorção de B foram utilizadas águas contendo 6 ppm (6 mg/L). Exceção realizada para a isoterma de adsorção em que a concentração de B foi extrapolada para valores acima de 6 ppm. As curvas de calibração para o B foram construídas com soluções estoque com

concentração de 100 ppm de B. Ou seja, 0,2860 g de ácido bórico para 500 mL de água destilada. Estas soluções foram diluídas posteriormente para 1, 2, 4, 5, 6, e 8 ppm.

Para avaliar a isoterma de adsorção foi necessário fazer uma solução estoque contendo 400 mg de B por litro. Foi construída uma curva de calibração extrapolando valores maiores que 8 ppm, neste caso 1, 2, 4, 5, 6, 8, 12 e 20 ppm. As concentrações de B escolhidas para fazer a isoterma de adsorção foram 6, 12, 20, 40 e 80 ppm. É importante destacar que os cálculos realizados para produzir as soluções estoque foram feitos utilizando somente a massa atômica do elemento B, quando for dito 6 ppm, deve ser entendido 6 ppm de B e não de ácido bórico H_3BO_3 .

3.6 TESTES DE ADSORÇÃO

Teste de adsorção foram realizados para os dois materiais adsorventes. No caso do presente trabalho, amostras de CaO obtido a partir de casca de ovo e MgO. Assim, estes materiais foram avaliados seguindo uma matriz 3^2 , cujo fatores tempo de calcinação e concentração do material adsorvente foram estudados em três níveis, conforme especificado na Tabela 2. Todos os experimentos foram feitos em duplicata, no qual a variável independente foi o percentual de remoção de B. Na Tabela 3 está a matriz de planejamento fatorial 3^2 para avaliação da remoção de B em solução aquosa para ambos adsorventes.

Na Tabela 4 é possível observar a média das massas de CaO e MgO para cada tempo de calcinação na temperatura de 1073 K e as respectivas concentrações dos adsorventes. As massas foram obtidas em duplicata (réplica) e o desvio padrão σ das amostras de CaO e MgO é 4.10^{-4} .

Tabela 2 - Níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental para remoção de B por casca de ovo calcinada (CaO) e óxido de magnésio (MgO).

Variáveis	Níveis		
Independentes	-1	0	1
X3 – Tempo (h)	2	4	6
X4 – concentração (g/L)	1	12	23

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 - Matriz de planejamento fatorial 3^2 para avaliação da remoção de B em solução aquosa para casca de ovo calcinada (CaO) e óxido de magnésio (MgO).

Tempo (X3)	Concentração (X4)
-1	-1
-1	0
-1	1
0	-1
0	0
0	1
1	-1
1	0
1	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 - Massas referentes as amostras de casca de ovo calcinada (CaO) e óxido de magnésio (MgO) utilizadas nos experimentos de adsorção. As amostras foram calcinadas na temperatura de 1073 K por 2, 4 e 6 h.

Tempo de calcinação (h)	Concentração (g/L)	CaO (g)	MgO (g)
2	1	0,0500	0,0501
4	1	0,0501	0,0501
6	1	0,0501	0,0505
2	12	0,6003	0,6005
4	12	0,6003	0,6002
6	12	0,6009	0,6001
2	23	1,1507	1,1503
4	23	1,1501	1,1503
6	23	1,1505	1,1505

Fonte: Elaborado pelo autor.

Primeiramente, para a realização dos experimentos de adsorção, tanto para as amostras de CaO quanto para as de MgO, as massas foram dispostas em béqueres

plásticos de 80 mL. Em seguida, 50 mL de uma solução com concentração de 6 ppm de B foi adicionada a estes recipientes. Foi utilizado um bastão de vidro para a mistura e homogeneização do material adsorvente com a solução. Na sequência, estes recipientes, com solução e material adsorvente, ficaram em repouso por um tempo de 24 h. É importante ressaltar que em todos os experimentos que envolveram tempos de contato superiores a uma hora foi evitado o uso de vidro boro silicato.

Uma vez finalizado o tempo de 24 h, as soluções foram filtradas em papel filtro do tipo qualitativo. Este procedimento foi importante para a retirada das partículas de material adsorvente e evitar possível dispersão de luz durante a análise. Por fim, as soluções seguiram para análise em um UV-Vis pelo método azometina-H. Como dito anteriormente, este experimento foi realizado em duplicata.

Posteriormente, foi realizado um experimento extrapolando a concentração para o MgO. Este teste foi realizado no intuito de verificar o máximo de adsorção de B quando se varia a concentração do material adsorvente em solução. O experimento foi realizado para as seguintes concentrações de MgO em solução: 1, 12, 15, 20, 23, 30, 34, 45, 56, 67, 78, 89 e 100 g/L. As massas do material utilizadas para este experimento podem ser vistas na Tabela 5. Da mesma forma como no experimento para a matriz da casca de ovo calcinada e do óxido de magnésio, estas massas foram dispostas em recipientes plástico, em seguida foi adicionado 50 mL de uma solução em cada recipiente contendo 6 ppm de B, o tempo de adsorção também foi de 24 h. Passado o tempo as soluções foram filtradas para a remoção das partículas e analisadas em um UV-vis.

Os testes de adsorção para os compósitos também foram executados seguindo os mesmos passos. Para os compósitos preparados com casca de ovo calcinada e ferrita de cobalto (CaO/CoFe₂O₄), as massas utilizadas foram as da Tabela 6. Para os compósitos preparados com óxido de magnésio e ferrita de cobalto (MgO/CoFe₂O₄), as massas utilizadas foram as da Tabela 7.

Tabela 5 - Massas aferidas para teste de adsorção em várias concentrações para MgO calcinado a 1073 K por 2 h.

Concentração (g/L)	Massa de MgO (g)
1	0,0506
12	0,6003
15	0,7503
20	1,0000
23	1,1505
30	1,5007
34	1,7003
45	2,2504
56	2,7998
67	3,3501
78	3,8999
89	4,4501
100	5,0002

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Massas para a matriz de compósito CaO/CoFe₂O₄ utilizando ovo calcinado a 1073 K por 2 h.

CoFe ₂ O ₄		Massa CoFe ₂ O ₄ (g)	Massa CaO (g)
Tempo (h)	Temperatura (K)		
1	1073	0,3834	1,1505
3,5	1073	0,3834	1,1504
6	1073	0,3835	1,1505
1	1123	0,3831	1,1500
3,5	1123	0,3833	1,1500
6	1123	0,3833	1,1501
1	1173	0,3832	1,1502
3,5	1173	0,3834	1,1492
6	1173	0,3831	1,1501

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Massas para a matriz de compósito MgO/CoFe₂O₄ utilizando MgO calcinado a 1073 K por 2 h.

CoFe ₂ O ₄		Massa CoFe ₂ O ₄ (g)	Massa MgO (g)
Tempo (h)	Temperatura (K)		
1	1073	0,3836	1,1503
3,5	1073	0,3830	1,1500
6	1073	0,3830	1,1501
1	1123	0,3835	1,1502
3,5	1123	0,3836	1,1500
6	1123	0,3834	1,1505
1	1173	0,3835	1,1504
3,5	1173	0,3835	1,1499
6	1173	0,3834	1,1503

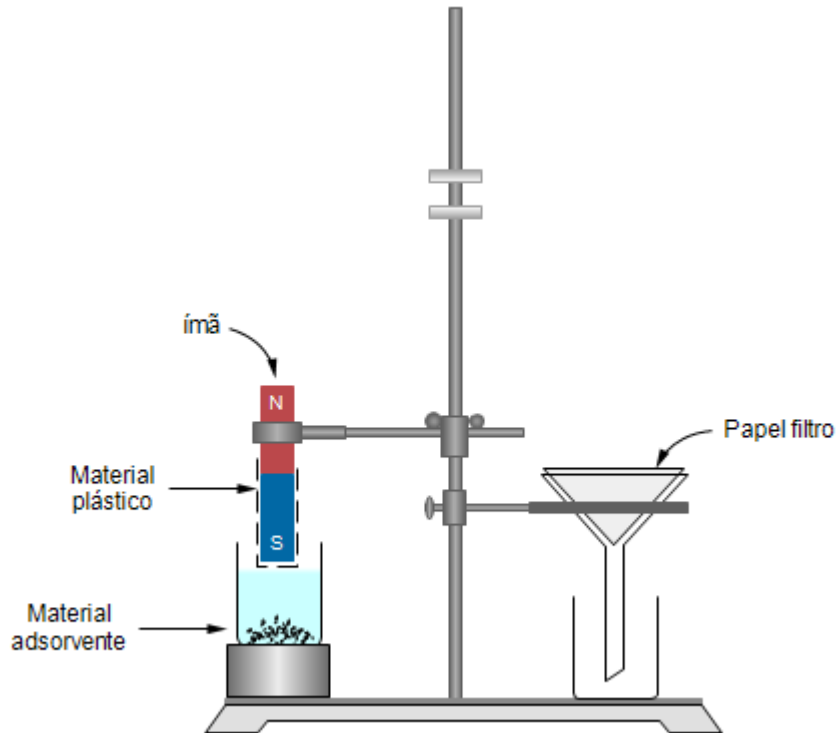
Fonte: Elaborado pelo autor.

É importante mencionar que para a realização dos testes de adsorção para os compósitos CaO/CoFe₂O₄ e MgO/CoFe₂O₄ foram mantidos os resultados para as amostras de CaO e MgO que apresentaram maiores valores de adsorção de B, ou seja, CaO e MgO calcinado a 1073 K por 2 h numa concentração de 23 g/L. A partir desta concentração, foi adicionado 1/3 da massa destes materiais em CoFe₂O₄. Dessa forma, foi possível verificar o quanto as amostras de CoFe₂O₄ são capazes de contribuir positivamente na remoção de B, quando misturadas com CaO ou MgO. As réplicas para as amostras de compósito foram realizadas no ponto central da matriz de CoFe₂O₄, ou seja, no tempo de 1123 K para os tempos de calcinação 1; 3,5 e 6 h e para as ferritas produzidas na temperatura de 1173 K no tempo de 6 h.

Como realizado anteriormente para as amostras de CaO e MgO, as amostras dos compósitos CaO/CoFe₂O₄ e MgO/CoFe₂O₄ foram inseridas em béqueres plásticos de 80 mL. Em seguida 50 mL de uma água com concentração de 6 ppm foi adicionada e a solução foi agitada com bastão de vidro. Os recipientes ficaram em repouso para um tempo de adsorção de 24 h. Antes da filtragem, um conjunto de ímãs com intensidade de campo magnético igual a 150 mT foi envolvido em um material plástico para evitar a contaminação das soluções e posteriormente, foi utilizado para auxiliar na remoção das partículas do compósito em solução. O conjunto de ímãs envolvido em material plástico, permaneceu por 5 min em cada solução para a retirada do

compósito e principalmente das partículas finas dispersas em solução. Na Figura 5 é possível ver uma representação do sistema de separação empregado.

Figura 5 - Esquema para retirada do material adsorvente da solução contendo B após o experimento de adsorção utilizando um ímã.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para a cinética de adsorção foi utilizado o compósito preparado com amostras de CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K por um tempo de 2 h e amostras de MgO calcinadas na temperatura de 1073 K por 2 h.

O experimento de adsorção foi iniciado adicionando 6,2301 g de ferrita de cobalto em 18,7010 g de MgO. A mistura foi homogeneizada em um almofariz formando o compósito $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$. Este compósito foi utilizado tanto para a cinética quanto para a isoterma de adsorção. A cinética foi realizada numa concentração de 34 g/L de compósito em 50 mL de água contendo 6 ppm de B.

Para cada ponto da cinética foi utilizada uma quantidade mássica de $(1,7003 \pm 0,0002)$ g de compósito em béqueres plásticos. Após, uma solução contendo 6 ppm de B foi adicionada aos compósitos presentes nos recipientes. Os experimentos foram realizados sem agitação, respeitando cuidadosamente os diferentes tempos de contato: 5, 15, 30, 60, 120, 240, 280, 480, 960, 1440, 2160, 2880 4320 e 4800 min.

Após cada tempo de contato, as amostras foram individualmente separadas usando um conjunto de ímãs com intensidade de campo magnético igual a 150 mT. Posteriormente, cada solução foi filtrada para garantir a retirada das partículas remanescentes. Para este experimento também foram preparadas réplicas nos pontos: 5, 30, 120, 960, 2880 e 4320 min.

3.8 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção foi construída para as concentrações de B: 6, 12, 20, 40 e 80 ppm. O compósito e as quantidades foram as mesmas utilizadas, bem como suas disposições para os experimentos da cinética de adsorção. O experimento foi realizado a temperatura constante, de sala, fixada em 25°C e 72 h de reação.

3.9 MÉTODO AZOMETINA-H

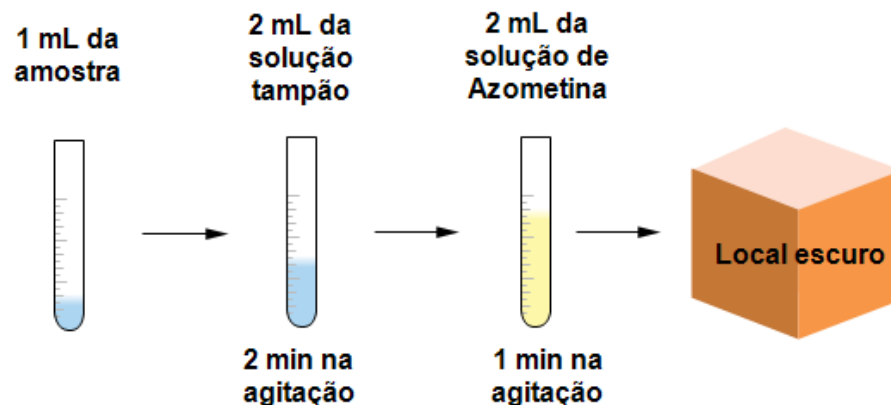
No presente trabalho, o preparo da solução tampão foi embasada na metodologia de López, Giménez e Hernández, (1993). Em 500 mL de água destilada sob agitação constante, foram adicionados 250 g de acetato de amônio e 6,7 g de EDTA sal dissódico. Após a diluição destes reagentes, foi adicionado 125 mL de ácido acético. Para obter o ácido tioglicólico 80% foi necessário diluir o ácido tioglicólico 100% em água destilada. Desta forma, em 48 mL de ácido tioglicólico 100% foi adicionado 12 mL de água destilada. Posteriormente, os 60 ml de ácido tioglicólico 80% foi adicionado na solução. Para melhor diluição dos reagentes, a solução ficou durante todo o preparo em agitação em um agitador magnético. Após o preparo, a solução tampão foi transferida para um recipiente de âmbar e guardada em ambiente condicionado.

A solução de Azometina-H foi preparada seguindo a metodologia dos autores John, Chuah e Neufeld, (1975). Nesta metodologia, 0,45 g de Azometina-H junto com 1 g

de ácido ascórbico são diluídos em água destilada. Em seguida, a solução é completada com água destilada em um balão volumétrico de 100 mL. Para evitar a fotodegradação da solução, uma vez que a Azometina-H degrada com a luz, o balão volumétrico foi coberto com papel alumínio. Em todas as análises foi preparada uma nova solução de Azometina-H para evitar possíveis erros de medição durante a análise. O método é sensível à presença de metais como o Fe (JOHN; CHUAH; NEUFELD, 1975). Entretanto, foi observado que, após a passagem da solução pelo conjunto de ímãs e posterior filtragem, não há interferência pela presença de Fe ao utilizar este método.

Para análise foi pipetado 1 mL de cada amostra em tubos porta amostra de plástico. Em seguida, foi pipetado 2 mL da solução tampão, as amostras foram manualmente agitadas por 2 min para regular o pH da solução. Posteriormente, foi pipetado 2 mL da solução Azometina-H e a solução agitada por 1 min. As soluções foram guardadas em local escuro para evitar a fotodegradação da Azometina-H, e permaneceram até atingirem o tempo de reação, 50 min para cada. Uma representação esquemática deste procedimento pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 6 - Procedimento para a análise das amostras contendo B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em todas as análises foram construídas novas curvas de calibração a fim de evitar possíveis erros durante a análise. Por fim, estas amostras foram analisadas em um Espectrofotômetro Ultravioleta - Visível (UV-Vis) no comprimento de onda 415 nm. No trabalho dos autores John, Chuah e Neufeld, (1975) é utilizado um tempo de reação de 30 min sob agitação constante. Neste trabalho, foi utilizado um tempo de 50 min

para garantir que a reação fosse completa, pois a agitação das soluções foi feita de forma manual.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Utilizando da técnica de FTIR, foram identificadas possíveis mudanças de estados energéticos vibracionais decorrentes da adsorção de B nas superfícies dos materiais adsorventes ovo calcinado rico em CaO, MgO, compósitos CaO/CoFe₂O₄ e MgO/CoFe₂O₄. A técnica foi utilizada também para a caracterização desses materiais antes de serem aplicados no processo de adsorção. Para caracterizar os materiais e a possível adsorção de B pelos mesmos, foi utilizado o Espectrofotômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier ou *Fourier Transform Infrared* - FTIR da marca Cary 630 FTIR *Agilent Technologies*, operando em uma faixa espectral que vai de 400 a 4000 cm⁻¹ com 100 *scans* e 2 cm⁻¹ de precisão. Foram empregados neste estudo acessórios para transmitância e para reflexão total atenuada (ATR) com cristal de diamante. O equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização Física dos Materiais do Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES), *campus* São Mateus.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas formadas dos materiais estudados e suas porcentagens, além de obter parâmetros estruturais como o tamanho médio do grão cristalino. Para tal, foi empregado o equipamento da marca *Rigaku* modelo *Miniflex 600*, com radiação Cu - K α , cujo comprimento de onda predominante (λ) é 1,5418 Å. As medidas foram realizadas em condições de rotina com varredura θ -2 θ , passo angular de 0,02°, variação de 20 a 80° ou 30 a 80° e taxa de 5°/min. O equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização Física dos Materiais do Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES), *campus* São Mateus.

A análise dos dados experimentais foi realizada com *software freeware Materials Analysis Using Diffraction* (MAUD), que no seu processamento de dados

utiliza do refinamento de Rietveld (LUTTEROTTI, 1999). Os ajustes dos dados experimentais foram realizados com as fichas cristalográficas obtidas do *Crystallography Open Database* (COD) referentes às fases existentes na amostra. Para as amostras de CoFe_2O_4 foram utilizadas a fase da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 - ICSD – 5910200) e da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - ICSD-66756). Para as amostras de ovo calcinada foram utilizadas a fase do óxido de cálcio CaO (CaO – ICSD – 28905), do hidróxido de cálcio (CaH_2O_2 – ICSD – 1000045) e do carbonato de cálcio (CCaO_3 – ICSD – 1547350). Para as amostras de MgO , as fases utilizadas foram (MgO – ICSD – 64928) e a do hidróxido de magnésio (H_2MgO_2 – ICSD – 9006333).

4.3 ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

Para a análise das soluções contendo B após a adsorção, foi utilizada a técnica de espectrofotometria para quantificar a concentração final de B na solução e encontrar quanto de B foi adsorvido para cada grama de adsorvente. O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro UV-Vis Duplo Feixe Q898UVDB da marca Quimis trabalhando na faixa de 380 a 480 nm. A análise de todas as soluções contendo B foi realizada em 415 nm. O equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização Física dos Materiais do Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES), *campus* São Mateus.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram analisadas as características relacionadas a morfologia das amostras, como a distribuição das formas e tamanhos das partículas. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Jeol JSM-6610 do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), *campus* Goiabeiras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

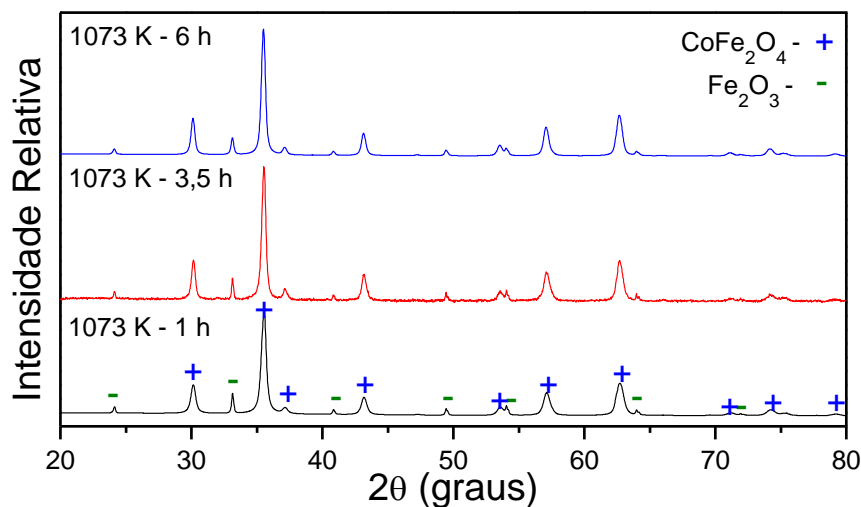
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os ajustes foram realizados a partir dos difratogramas obtidos pelo equipamento *Rigaku*, com o objetivo de obter as porcentagens de fase e o tamanho médio de grão cristalino das partículas. É importante destacar que as fases presentes nas amostras de compósito $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram identificadas. Entretanto não foi possível a partir do refinamento obter as porcentagens de fases relacionadas aos mesmos, tanto antes quanto depois do experimento de adsorção. Os difratogramas de cada um destes materiais serão analisados nas próximas seções.

5.1.1 Amostras ricas em ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

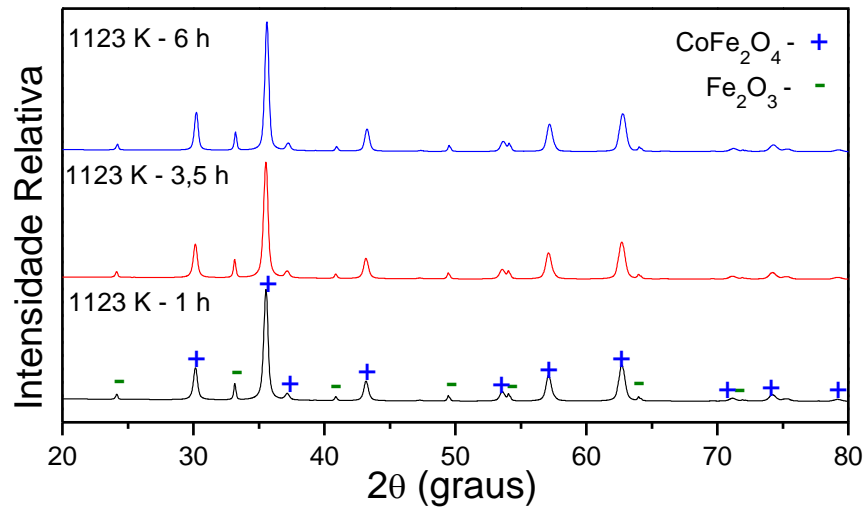
Nas Figuras 7, 8 e 9 estão os padrões de DRX das amostras de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4 – fase majoritária) sintetizadas numa concentração de 40 g/L de pectina, via técnica sol-gel, calcinadas nas temperaturas 1073, 1123 e 1173 K por 1; 3,5 e 6 h, com réplicas na temperatura de 1123 K nos tempos já citados. Em todos os difratogramas foi possível identificar a presença da fase cristalina principal, ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 . Outra fase foi identificada, a hematita Fe_2O_3 , esta última em menor quantidade.

Figura 7 – Padrões de DRX das amostras de CoFe_2O_4 produzidas a 1073 K por 2, 4 e 6 h.



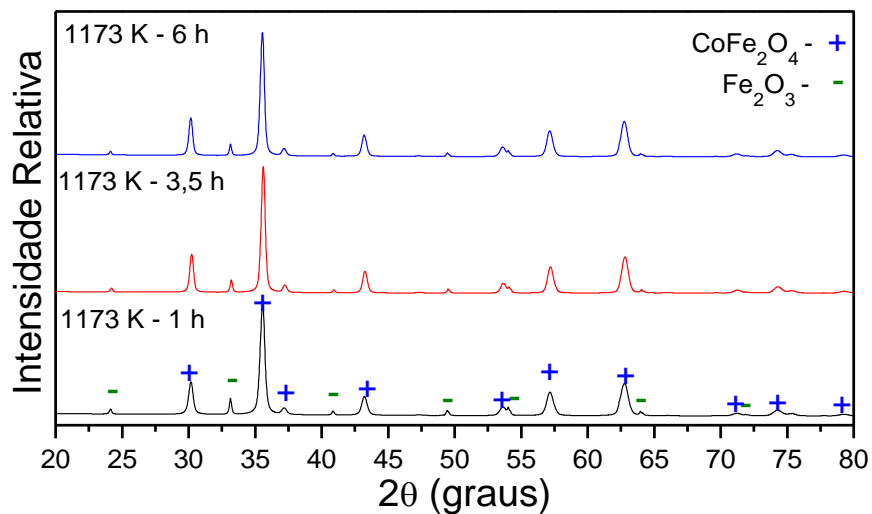
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 – Padrões de DRX para as amostras de CoFe_2O_4 produzidas a 1123 K por 2, 4 e 6 h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 9 – Padrões de DRX das amostras de CoFe_2O_4 produzidas a 1173 K por 2, 4 e 6 h.



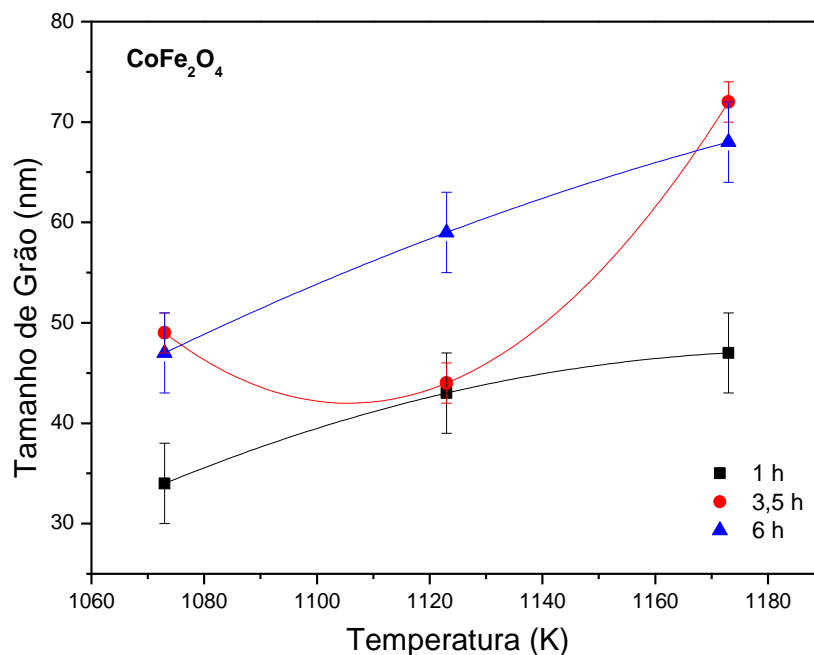
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os picos de difração com maior intensidade relativa das fases CoFe_2O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, estão localizados nas posições $2\theta \approx 37^\circ$ e $2\theta \approx 33^\circ$, respectivamente. É comum na literatura obter uma ou mais fases na síntese de diferentes materiais (WAHBA; BAKR MOHAMED, 2015; WANG . et al., 2012; MUNIZ et al., 2013; SHARIFI DEHSARI; ASADI, 2018).

A influência da temperatura e do tempo de calcinação no tamanho de grãos cristalinos das amostras de CoFe_2O_4 pode ser entendida a partir da Figura 10. O aumento da temperatura nas amostras calcinadas a 1 e 6 h causa o aumento do tamanho de grão da fase CoFe_2O_4 , como reportado na literatura (HOSNI et al., 2017). Entretanto, o mesmo comportamento não é observado para a amostra calcinada no tempo de 3,5 h. Para este tempo de calcinação na temperatura de 1123 K é observado menor tamanho médio de grão cristalino quando comparada a amostra calcinada na temperatura de 1073 K.

Observando o desvio padrão σ com valor de 4 unidades para o método adotado, as amostras calcinadas a 1073 e 1173 K nos tempos de 3,5 e 6 h possuem o mesmo tamanho médio de grão cristalino. Portanto, a partir do tempo de 3,5 h o tamanho médio de grão cristalino não altera nestas temperaturas. Os valores de tamanho de grão cristalino e grau de pureza (porcentagem de ferrita de cobalto) para cada amostra estão dispostos na Tabela 8.

Figura 10 - Tamanho médio de grão cristalino das amostras de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), produzidas a 1073, 1123 e 1173 K por 1; 3,5 e 6 h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Porcentagem da fase majoritária (CoFe_2O_4), minoritária (Fe_2O_3) e tamanho médio de grão cristalino para amostras de CoFe_2O_4 .

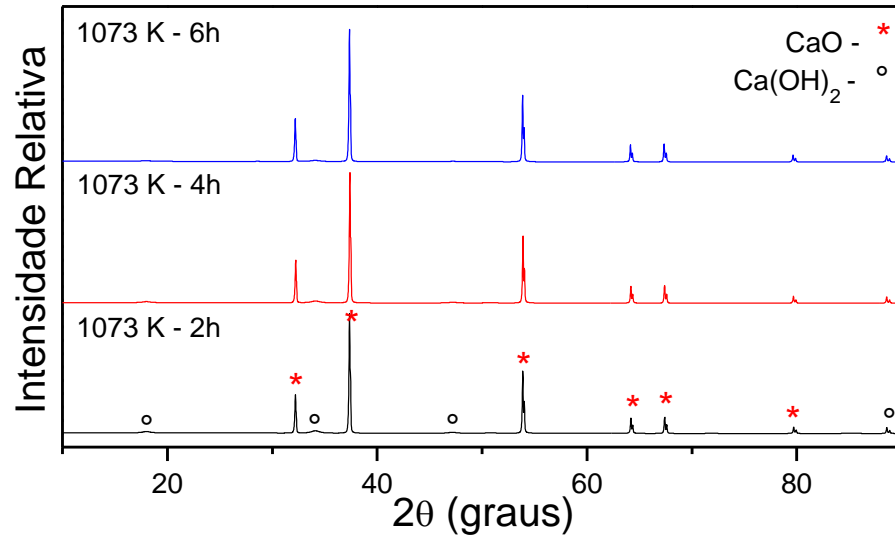
Temperatura (K)	Tempo (h)	CoFe_2O_4 (%)	Fe_2O_3 (%)	Tamanho de grão (nm)
1073	1	87	13	34
1073	3,5	85	15	49
1073	6	90	10	47
1123	1	86±4	12±4	40±4
1123	3,5	84±3	14±3	46±2
1123	6	86±1	14±1	57±4
1173	1	88	12	47
1173	3,5	90	10	72
1173	6	91	9	68

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Amostras de casca de ovo calcinada ricas em óxido de cálcio (CaO)

Na Figura 15 é possível observar os padrões de DRX das amostras de casca de ovo calcinadas a 1073 K nos tempos de 2, 4 e 6 h. A fase predominante nestas amostras é o óxido de cálcio (CaO) e a fase minoritária é o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a fase minoritária difere do observado por Tangboriboon et al., (2012). Estes autores estudaram casca de ovo de pato calcinada na temperatura de 973 K nos tempos 1, 3 e 5 h e obtiveram padrões de DRX correspondentes ao CaO e ao carbonato de cálcio (CaCO_3). Os pesquisadores observaram que para a temperatura de 973 K, a partir do tempo de 3 h há transformação da fase CaCO_3 em CaO. Desta forma, um tempo de calcinação mais longo de 3 a 5 h, na temperatura de 973 K, leva a uma transformação mais completa da fase CaCO_3 , produzindo CaO. Enfim, no presente trabalho (Figura 11) não foi possível identificar as fases carbono (C) e carbonato de cálcio (CaCO_3). O que está de acordo com a literatura, pois a 1073 K o CaCO_3 presente na casca de ovo se transforma em CaO mais CO_2 numa reação endotérmica (PARK et al., 2007).

Figura 11 – Padrões de DRX das amostras de casca de ovo calcinada a 1073 K por 2, 4 e 6 h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Caso a fase CaCO_3 estivesse presente, esta seria menos benéfica à adsorção de B que o Ca(OH)_2 . Além da temperatura de calcinação mais alta que a utilizada por Park et al., (2007), há a diferença entre os ovos empregados. Estes autores também calcinaram a casca de ovo de galinha a 1073 K no tempo de 2 h e obtiveram como resultado o CaO como fase cristalina principal. A presença do Ca(OH)_2 pode ser explicada pela absorção de umidade do ar pelo CaO. Este processo de formação pode ser favorecido quando o material é mergulhado em água (TANGBORIBOON et al., 2012).

A Tabela 9 é relativa aos difratogramas das amostras de casca de ovo calcinadas a 1073 K nos tempos de 2, 4 e 6 h. Nesta estão os valores obtidos dos ajustes dos padrões de DRX para as porcentagens de fase e os tamanhos médios de grãos cristalinos para cada amostra. É possível observar que a porcentagem do óxido de cálcio CaO está acima de 84% para todas as amostras, chegando a 91% para a amostra calcinada no tempo de 6 h. Como discutido anteriormente, tempos maiores como 4 e 6 h na temperatura 1073 K levam a uma transformação mais completa da fase CaCO_3 , caso presente na casca de ovo, em CaO. A quantidade de Ca(OH)_2 nas amostras é significativa, chegando a 15% para a amostra produzida no tempo de 2h.

Tabela 9 - Valores das porcentagens de fase e tamanhos médios de grãos das amostras de casca de ovo calcinadas a 1073 K por 2, 4 e 6 h.

Temperatura (K)	Tempo (h)	CaO (%)	Ca(OH) ₂ (%)	Tamanho de grão (nm)
1073	2	85	15	1281
1073	4	87	13	1516
1073	6	91	9	1371

Fonte: Elaborado pelo autor.

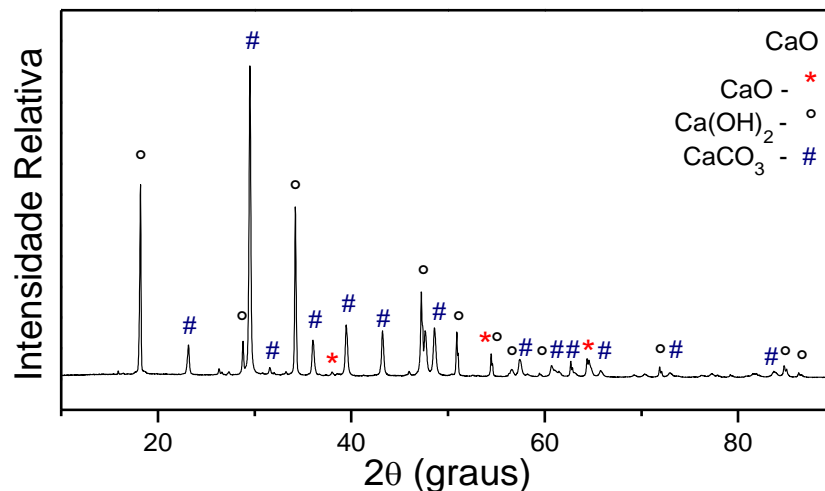
Amostras de ovo calcinadas em altas temperaturas, com tempos de calcinação maiores que 1 h, produzem maiores quantidades de Ca(OH)₂, pois são mais reativas à umidade (TANGBORIBOON et al., 2012). Entretanto, a amostra que menos reagiu a umidade para formar Ca(OH)₂ no presente trabalho, foi a produzida no tempo de 6 h com apenas 9 % de porcentagem de fase. A amostra mais reativa com maior porcentagem de Ca(OH)₂ foi produzida no tempo de calcinação de 2 h. Os tamanhos de grãos associados à fase CaO, são maiores que 1280 nm, chegando a atingir 1516 nm para a amostra calcinada no tempo de 4 h. É importante observar que o tempo de calcinação não é determinante do tamanho de grão. A amostra calcinada no tempo de 6 h, por exemplo, possui tamanho médio de grão cristalino cerca de 145 nm menor que a amostra calcinada a 4 h e 90 nm maior que a amostra calcinada no tempo de 2 h.

Na Figura 12 está o DRX da amostra de ovo calcinada a 1073 K no tempo de 2 h após o experimento de adsorção de B. É possível observar que a maior parte do material presente na fase CaO reagiu com a água para formar Ca(OH)₂. Após a reação do material com a água foi possível identificar o carbonato de cálcio CaCO₃ (ISHIZAWA; SETOGUCHI; YANAGISAWA, 2013). Sabendo que Ca(OH)₂ reage com CO₂ para formar CaCO₃, é possível dizer que o CaO da amostra de casca de ovo calcinada a 1073 K por 2 h, reage com a água para formar Ca(OH)₂ e que pode estar capturando CO₂ presente na atmosfera.

Pesquisadores vem estudando a absorção de CO₂ por Ca(OH)₂ em ambiente com pressão e temperatura controlada. Os trabalhos indicam que o Ca(OH)₂ é capaz de absorver CO₂ para formar CaCO₃ (SHIH et al., 1999; YANG et al., 2013; KUMABE et al., 2014; WU et al., 2007). No presente trabalho, o refinamento da amostra após

adsorção apontou que a porcentagem de CaCO_3 está em torno de 73% enquanto que a porcentagem de fase do Ca(OH)_2 está em 27% e a do CaO teve uma porcentagem de fase menor que 1%. Um estudo maior destas ligações químicas e sua relação com a baixa adsorção de B por casca de ovo calcinada foge ao escopo desta dissertação.

Figura 12 – Padrão de DRX da amostra de casca de ovo calcinada a 1073 K no tempo de 2 h após adsorção.



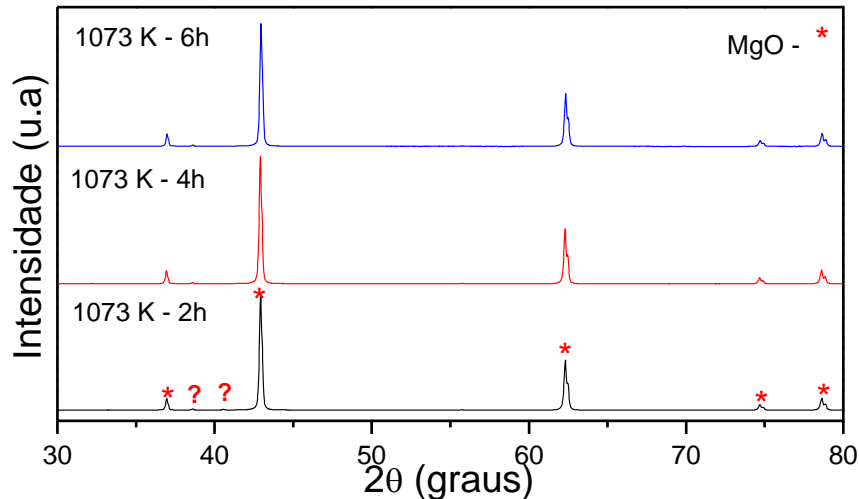
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3 Amostras ricas em óxido de magnésio (MgO)

Na Figura 13 estão os DRX das amostras de óxido de magnésio (MgO) calcinadas na temperatura de 1073 K para os tempos de 2, 4 e 6 h. É possível ver que a fase majoritária é o MgO. Outra fase está presente neste material obtido via técnica sol-gel. Entretanto não foi possível identificá-la utilizando o ajuste via cartas cristalográficas. Praticamente imperceptível nos padrões de DRX's, esta fase deve estar presente em porcentagem menor que 5 %. Portanto, as amostras contêm 95 % de MgO.

Este grau de pureza é previsto pela literatura conforme no trabalho de Peia et al., (2010), que sintetizaram o MgO a partir da metodologia sol-gel calcinando a 1073 K por 2 h um precursor preparado com MgCl_2 , ácido cítrico e água destilada. Após o tratamento térmico, os pesquisadores obtiveram MgO na fase cúbica. Relatos semelhantes são encontrados em outros trabalhos (ALVARADO et al., 2000; DING et al., 2001; MESHKANI; REZAEI, 2009; BARTLEY et al., 2012).

Figura 13 – Padrões de DRX das amostras de óxido de magnésio MgO calcinado a 1173 K por 2, 4 e 6 h antes da adsorção. O símbolo (?) corresponde a uma fase desconhecida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 10 estão os valores calculados do tamanho médio de grãos cristalinos para as amostras de MgO calcinadas a 2, 4 e 6 h. O MgO apresentou menor tamanho de grão cristalino quando comparado a casca de ovo calcinada. Para o MgO, à medida que o tempo de calcinação aumenta, há um aumento do tamanho de grão, que chega a atingir 286 nm para a amostra calcinada no tempo de 6 h. O menor tamanho foi identificado para a amostra calcinada no tempo de 2 h, cerca de 243 nm.

Tabela 10 -Valores de tamanho médio de grãos das amostras de óxido de magnésio MgO calcinadas das a 1073 K por 2, 4 e 6 h.

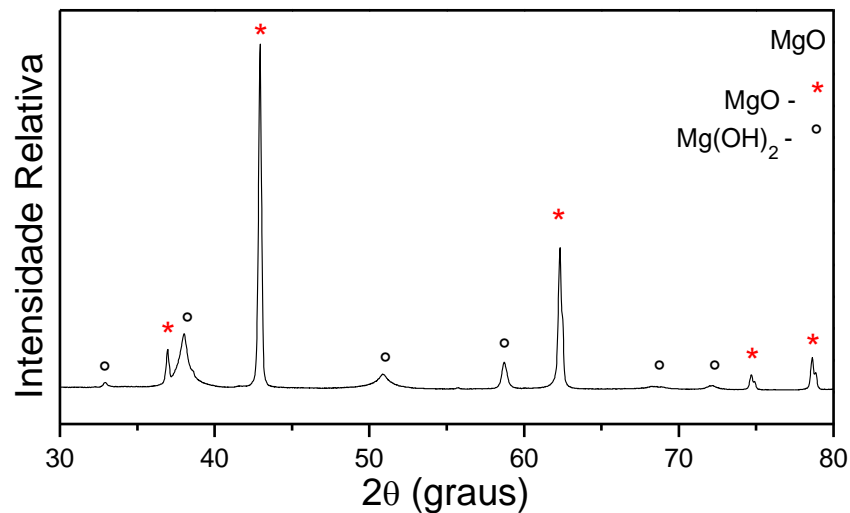
Temperatura (K)	Tempo (h)	Tamanho de grão (nm)
1073	2	243
1073	4	276
1073	6	286

Fonte: Elaborado pelo autor.

O padrão de DRX da amostra de MgO calcinada a 1073 K no tempo de 2 h e após a adsorção de B, está na Figura 14. Duas fases foram identificadas na amostra, o MgO com porcentagem de fase de 55% e o hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) com

porcentagem de fase igual a 45%. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é formado a partir da reação entre MgO e a água durante o experimento de adsorção (SASAKI et al., 2013). Note que a fase desconhecida presente no DRX do MgO antes da adsorção, Figura 13, não aparece no padrão de DRX da amostra após a adsorção, indicando que a presença desta fase não é importante no processo de adsorção.

Figura 14 - DRX da amostra de MgO calcinado a 1173 K por 2 após a adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

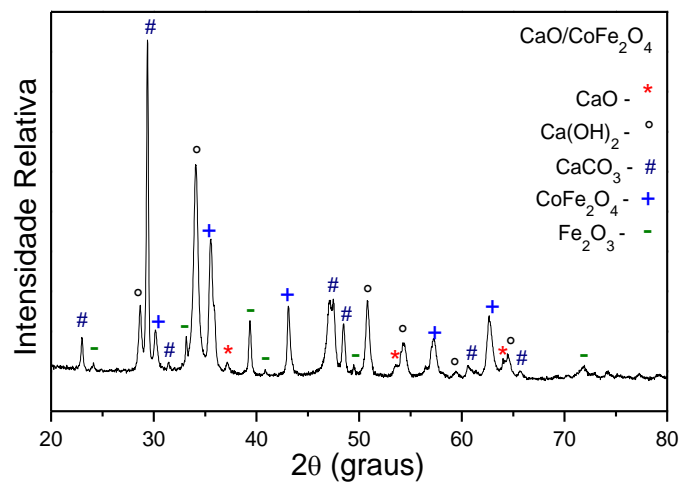
5.1.4 Compósitos $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Na Figura 15 são representados os padrões de DRX do compósito feito com ovo calcinado a 1073 K no tempo de 2 h e CoFe_2O_4 produzida a 1123 K no tempo de 3,5 h. É possível observar os picos referentes ao CaO , à CoFe_2O_4 e à Fe_2O_4 . Durante o preparo e análise dos compósitos, foi observado que estes absorvem umidade do ar, o que é confirmado pela presença da fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no padrão de DRX do compósito antes do experimento de adsorção, Figura 14.

Como discutido anteriormente, o CaO reage com a água para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Outra fase presente no compósito antes da adsorção é o CaCO_3 . Conforme explicado para o padrão de DRX da casca de ovo calcinada após a adsorção na Figura 15, quando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reage com CO_2 atmosférico, há formação de CaCO_3 . Após a adsorção (padrão de DRX representado na Figura 16), os picos relativos às fases CaCO_3 ficam mais evidentes. Isso ocorre devido a maior disponibilidade de água para reagir com o

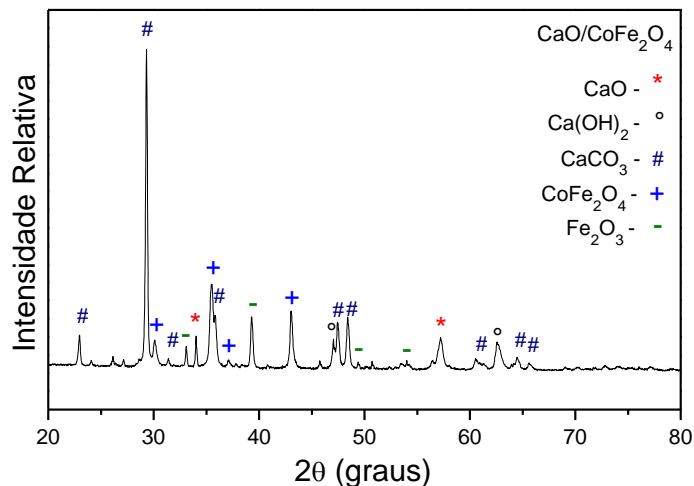
CaO no experimento de adsorção para formar Ca(OH)_2 , o que acaba beneficiando a absorção de CO_2 pelo Ca(OH)_2 para formar CaCO_3 , como discutido anteriormente. Note que após a adsorção de B os picos referentes a fase Ca(OH)_2 não são tão evidentes quanto os do composto antes da adsorção, o que pode indicar a adsorção de B ou CO_2 pelo Ca(OH)_2 .

Figura 15 – Padrão de DRX da amostra de compósito $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$ feito com casca de ovo calcinada a 1073 K por 2 h e CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, antes do experimento de adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

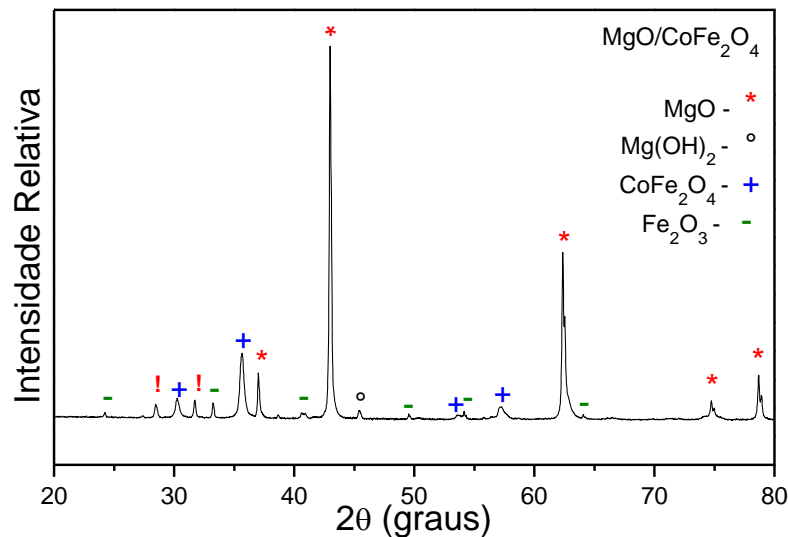
Figura 16 – Padrão de DRX da amostra de compósito $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$ feito com CaO calcinado a 1073 K por 2 h e CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, após experimento de adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

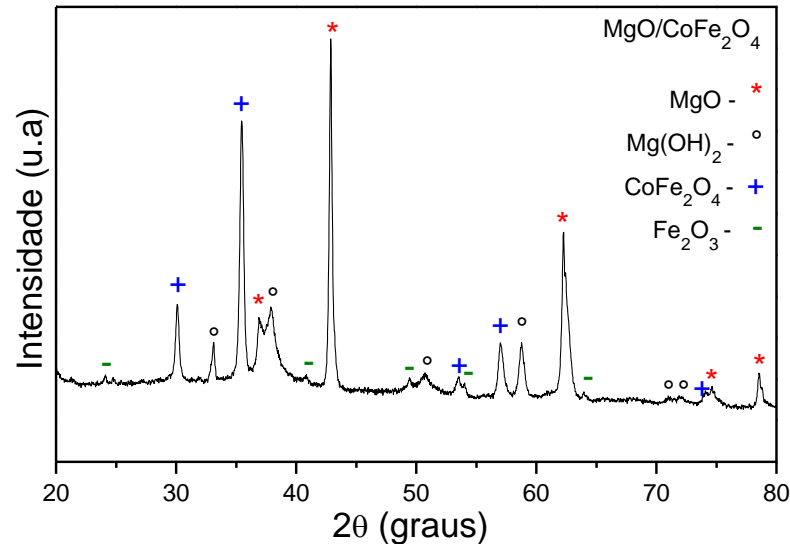
Na Figura 17 está o padrão de DRX do compósito preparado com MgO calcinado a 1073 K no tempo de 2 h e CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K por 3,5 h. Os principais picos presentes nesta amostra são os da fase MgO, CoFe_2O_4 e Fe_2O_3 . Este compósito também absorve umidade do ar, por isto, a presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no compósito antes do experimento de adsorção de B. Novos picos desconhecidos aparecem no padrão de DRX, os quais não foi possível identificar a fase via refinamento *Rietveld* usando cartas cristalográficas. Estes picos podem ser referentes a ruídos durante a medida, uma vez que a velocidade da medida foi realizada em alta velocidade $5^\circ/\text{min}$. Após a adsorção os picos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ficam evidentes devido à maior quantidade de água disponível para reagir com o MgO, o que pode ser observado no padrão de DRX da Figura 18. Os picos da fase desconhecida não aparecem após o experimento de adsorção, como ocorrido para o MgO, se mostrando uma fase não importante para avaliar a adsorção de B pelo compósito MgO/ CoFe_2O_4 .

Figura 17 – Padrão de DRX da amostra de compósito MgO/ CoFe_2O_4 feito com MgO calcinado a 1073 K por 2 h e CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, antes do experimento de adsorção. O símbolo (!) corresponde a uma fase desconhecida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - DRX da amostra de compósito MgO/CoFe₂O₄ feito com MgO calcinado a 1073 K por 2 h e CoFe₂O₄ calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, após o experimento de adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

5.2.1 Amostras ricas em ferrita de cobalto (CoFe₂O₄)

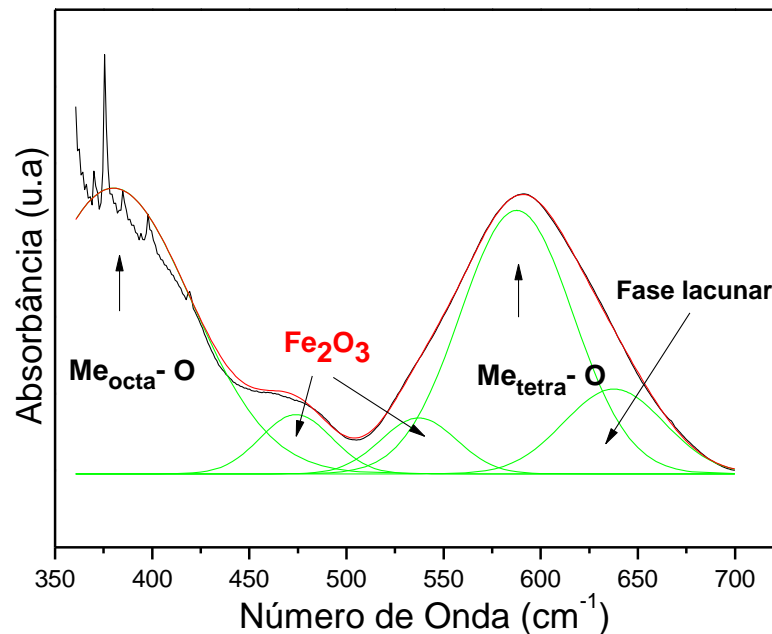
Em todas as amostras da ferrita de cobalto CoFe₂O₄ foi realizada a análise via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR). As medidas passaram por uma deconvolução que foi feita utilizando o *software Origin 2017*. Esta deconvolução permite observar, com detalhes, as bandas de absorção de luz das amostras. Na Figura 18 está um exemplo de deconvolução realizada para uma amostra calcinada na temperatura de 1123 K e tempo de 2 h. As deconvoluções para as demais CoFe₂O₄ estão representadas na Figura 37 do APÊNDICE A.

As principais bandas de absorção de luz da CoFe₂O₄ estão na faixa 700 – 400 cm⁻¹ (KIRAN; SUMATHI, 2017). Nestas bandas são encontrados os estiramentos dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina da CoFe₂O₄. A deconvolução do espectro da CoFe₂O₄ apresenta bandas de absorção posicionadas em 598 – 581 cm⁻¹ e 401-388 cm⁻¹, que são referentes a ligação metal-oxigênio Me - O no sítio tetraédrico e octaédrico respectivamente, ambas associadas a estrutura espinélio da ferrita

(RISTIC et al., 2017; BRICEÑO; SUAREZ; GONZALEZ, 2017; MELO et al., 2015). Para Proveti et al., (2015) o sítio tetraédrico é representado pela banda de absorção em 595 cm^{-1} , enquanto o sítio octaédrico é evidenciado pela banda de absorção em 400 cm^{-1} .

No espectro da Figura 19 em 475 e 540 cm^{-1} estão localizadas as bandas de absorção referentes ao estiramento das ligações Fe - O da fase hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A banda em 660 cm^{-1} pode corresponder a presença de óxido de cobalto Co_3O_4 , entretanto esta fase não foi identificada nas amostras de CoFe_2O_4 do presente trabalho (WAHBA; BAKR MOHAMED, 2015).

Figura 19 - Deconvolução do espectro da amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K no tempo de $3,5\text{ h}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para Gillot, Benloucif e Rousset, (1981) a banda em 635 cm^{-1} é referente a presença de fases lacunares (fase γ), o que depende da composição da amostra. A fase γ está intrinsicamente ligada à presença de vacâncias ou defeitos em ferritas. O aparecimento de vacâncias se dá principalmente quando a temperatura e o tempo de preparo da amostra não são suficientes para converter a fase γ na fase α . Esta conversão ocorre progressivamente, seja em função da temperatura por um dado

tempo de oxidação ou como função do tempo numa mesma temperatura. Um exemplo deste tipo de reação é a precipitação da hematita das fases lacunares na ferrita de zinco $ZnFe_2O_4$. A banda em 635 cm^{-1} , característica da fase γ , tende a desaparecer à medida que a reação ocorre, para maiores temperaturas e tempos de preparo da amostra. No presente trabalho, a banda em 638 cm^{-1} foi identificada como sendo a fase lacunar que é associada a vacâncias ou defeitos na estrutura cristalina (GILLOT; BENLOUCIF; ROUSSET, 1981).

Por meio da deconvolução dos espectros das amostras de $CoFe_2O_4$ foram obtidas a largura a meia altura (FWHM) e as posições do centro das bandas (C_B) associadas as vibrações nos sítios octaedro e tetraédrico, estes dados estão dispostos na Tabela 12. É possível observar que o centro da banda do sítio octaédrico ($C_{B\text{-octa}}$) teve o mesmo valor para todas as amostras, 380 cm^{-1} . A largura a meia altura do sítio octaédrico ($FWHM_{\text{octa}}$) não teve variação significativa com o avanço do tempo e da temperatura. Para o sítio tetraédrico o centro ($C_{B\text{-tetra}}$) ficou em torno de $(590 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 11 - Valores de centro (CB) e a largura a meia altura (FWHM) dos sítios octaédricos e tetraédricos das amostras de $CoFe_2O_4$.

Temperatura (K)	Tempo (h)	$C_{B\text{-octa}}$ (cm^{-1})	$FWHM_{\text{octa}}$ (cm^{-1})	$C_{B\text{-tetra}}$ (cm^{-1})	$FWHM_{\text{tetra}}$ (cm^{-1})
1073	1	380	88	590	85
1123	1	380	93 ± 5	590 ± 2	81 ± 4
1173	1	380	92	588	78
1073	3,5	380	95	585	70
1123	3,5	380	93 ± 3	590 ± 2	72 ± 4
1173	3,5	380	93	587	78
1073	6	380	94	589	80
1123	6	380	93 ± 5	590 ± 2	77 ± 3
1173	6	380	92	589	74

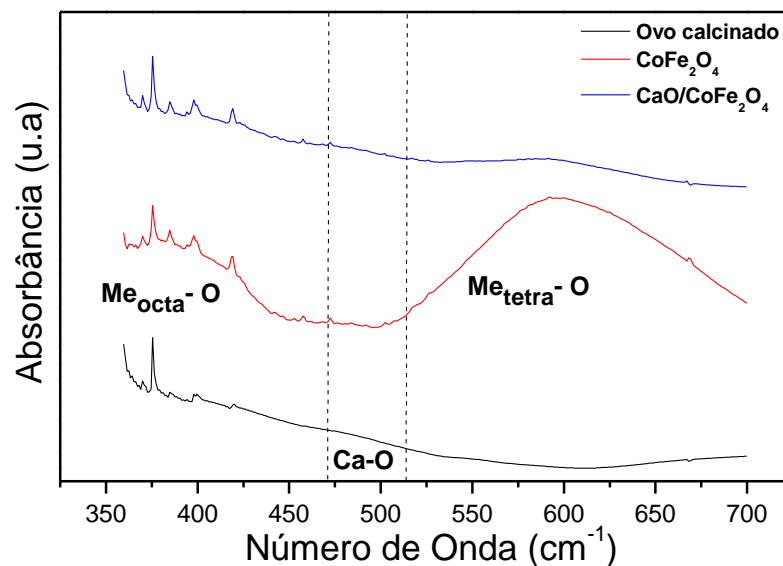
Fonte: Elaborado pelo autor.

A largura a meia altura do sítio tetraédrico ($FWHM_{tetra}$) aparenta ser independente da temperatura de tratamento. No entanto, para 1 h de tratamento térmico seu valor pode ser escrito como $(81 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$, para 3,5 h - $(72 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ e para 6 h - $(77 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$. Isto implica em uma pequena tendência à diminuição na largura e, portanto, nos defeitos da rede cristalina com o tempo de tratamento térmico entre 1 e 3,5 h. Nada, no entanto, que possa ser considerado conclusivo para explicar o porquê de algumas amostras de ferrita facilitarem mais a adsorção de B que as outras. Esta explicação deve permanecer como algo fora do escopo do presente trabalho.

5.2.2 Amostras de casca de ovo calcinada ricas em óxido de cálcio (CaO) e compósito CaO/CoFe₂O₄

Os espectros de absorção de luz na faixa $360 - 750 \text{ cm}^{-1}$ da casca de ovo calcinada na temperatura de 1073 K e tempo de 2h, da ferrita de cobalto CoFe₂O₄ calcinada a 1123 K por 3,5 h e do compósito CaO/CoFe₂O₄ preparado com estes materiais estão dispostos na Figura 20. O espectro de absorção do compósito CaO/CoFe₂O₄ aparece como a superposição dos espectros da casca de ovo calcinada, cuja fase majoritária é o CaO com o espectro da ferrita de cobalto CoFe₂O₄.

Figura 20 - Espectro de absorção da casca de ovo calcinada a 1073 K por 2 h, para a ferrita de cobalto CoFe₂O₄ a 1123 K por 3,5 h e do compósito feito com estes materiais.

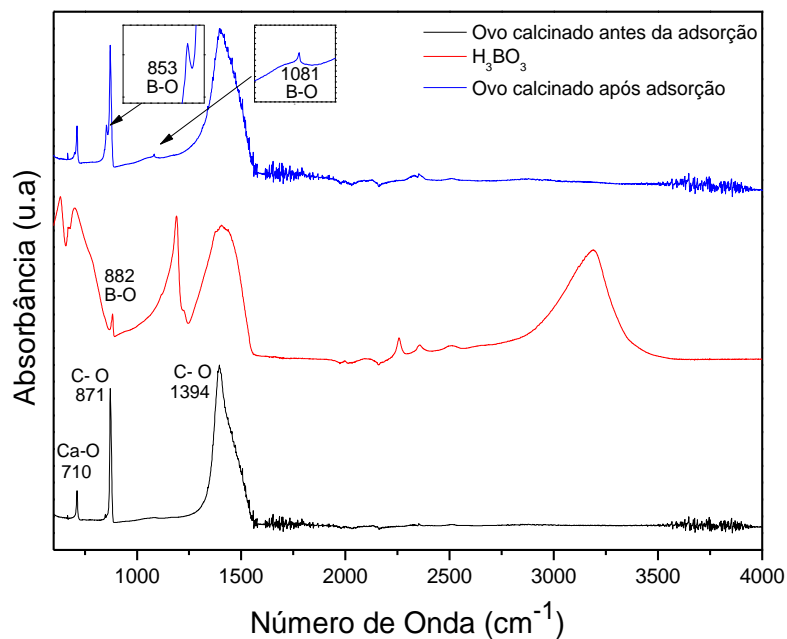


Fonte: Elaborado pelo autor.

As bandas em 598-581 e 401-388 cm^{-1} são referentes a ligação metal-oxigênio Me-O no sítio tetraédrico e octaédrico da CoFe_2O_4 respectivamente (RISTIC et al., 2017). A absorção em torno de 450 cm^{-1} na amostra de ovo calcinada é correspondente a ligação Ca-O (SADEGHI; HUSSEINI, 2013).

Na Figura 21 está representado o espectro FTIR na faixa 600 – 4000 cm^{-1} , obtido com acessório de ATR, para a casca de ovo calcinada a 1123 K por 2 h antes e após o experimento de adsorção de B. A banda de absorção em 710 cm^{-1} é referente à vibração da ligação Ca-O, as bandas em 871 e 1394 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais de flexão e alongamento da ligação C-O, respectivamente (WITOON, 2011). Estas duas últimas estão relacionadas à presença do carbonato de cálcio na amostra (TANGBORIBOON et al., 2012; WITOON, 2011). Este grupo não foi identificado no padrão de DRX como discutido anteriormente, o que indica que não se trata de carbonato de cálcio cristalino ou com estruturas grandes o suficiente para serem detectadas usando Difração de Raios X.

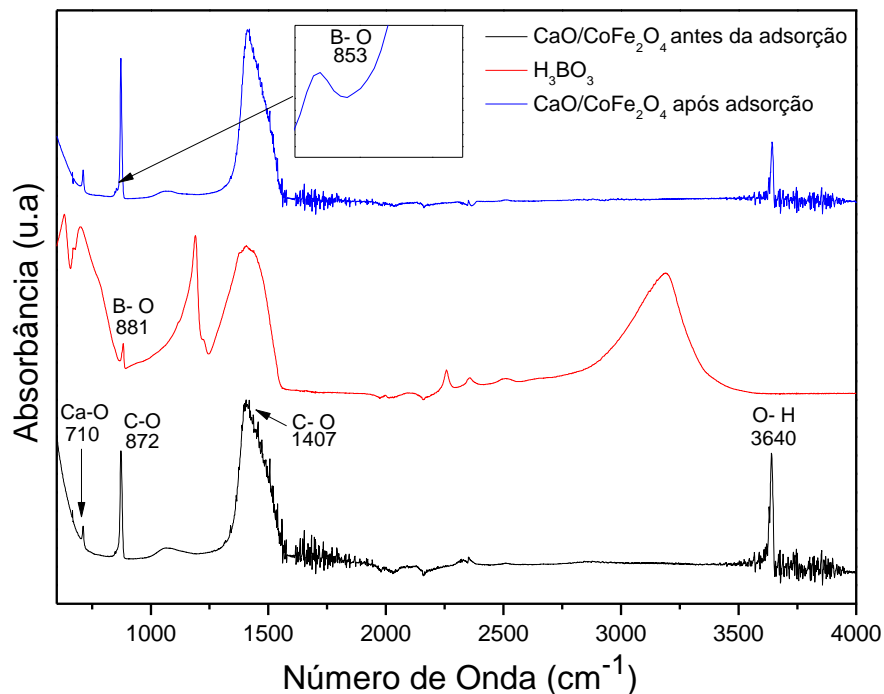
Figura 21 - Espectro de absorção para a casca de ovo calcinada a 1123 K por 2 h, antes e após adsorção de B.



Fonte: Elaborado pelo autor:

A adsorção de B é evidenciada pela banda de absorção em 1081 cm^{-1} . Esta banda é atribuída à vibração de alongamento assimétrico da ligação B-O no modo $\nu_{as}(\text{B-O})$ em $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (SASAKI et al., 2013). É importante notar que o CaO presente na amostra após calcinação, não havia absorvido umidade do ar suficiente para formação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no momento em que a medida foi realizada. Desta forma, não aparece a banda em forma de agulha por volta de 3640 cm^{-1} referente à vibração da ligação $\nu(\text{O-H})$. Note que após a adsorção aparece uma banda fina em 853 cm^{-1} , esta banda é referente a vibração da ligação B-O em $\nu_p\text{B}(\text{OH})_3$ e foi deslocada da posição em 882 cm^{-1} para 853 cm^{-1} (BETHELL; SHEPPARD, 1955). O FTIR do compósito $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ antes e após adsorção, produzido com casca de ovo calcinada a 1123 K por 2 h e CoFe_2O_4 sintetizada na temperatura de 1123 K e tempo de $3,5\text{ h}$, pode ser observado na Figura 22.

Figura 22 - Compósito $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ antes e depois da adsorção, produzido com casca de ovo calcinada a 1073 K por 2 h e CoFe_2O_4 na temperatura 1123 K e tempo de $3,5\text{ h}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O CaO presente no compósito absorve umidade do ar e forma Ca(OH)_2 , o que explica a banda em forma de agulha em 3640 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$ observada antes da adsorção. A mesma banda pode ser observada após a adsorção devido a reação entre o CaO e a água presente no experimento de adsorção de B. Como discutido anteriormente, a banda de absorção em 710 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação Ca – O. As bandas em 871 e 1406 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais de flexão e alongamento da ligação C-O respectivamente (WITTOON, 2011).

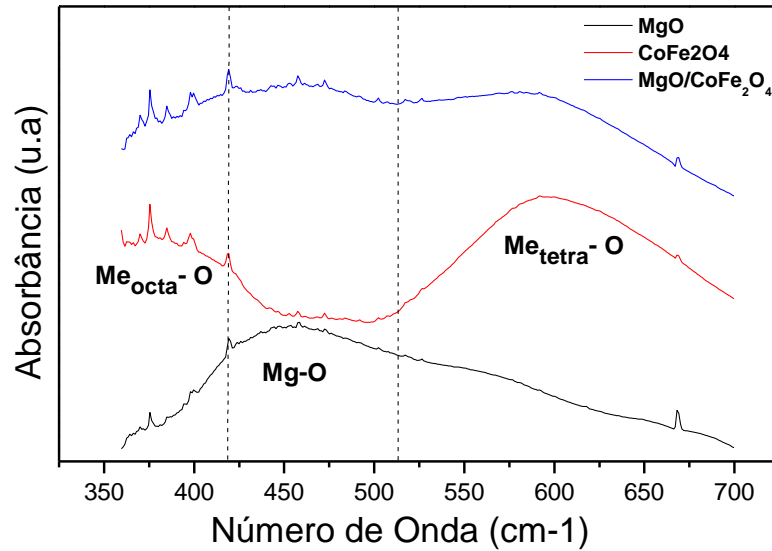
A adsorção de B pelo compósito $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$ não é evidente quanto a adsorção de B pela amostra de ovo calcinada da Figura 21. Para o compósito não foi possível observar a banda em 1081 cm^{-1} , que é referente à vibração de alongamento assimétrico da ligação B-O no modo $\nu_{as}(\text{B-O})$ em B(OH)_4^- . Apenas a banda fraca em 853 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação $\nu(\text{BO})$ presente no H_3BO_3 , e que foi deslocada da posição em 882 cm^{-1} evidencia a adsorção de B pelo $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$.

5.2.3 Amostras ricas em óxido de magnésio (MgO) e compósito $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$

Os espectros de absorção de luz na faixa $360\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ da amostra rica em MgO calcinada a 1073 K por 2 h, da ferrita de cobalto CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K por 3,5 h e do compósito $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ preparado com os respectivos materiais, estão dispostos na Figura 23. É possível observar que o espectro de absorção do $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ é a superposição dos espectros do MgO com a ferrita de cobalto CoFe_2O_4 . Como discutido anteriormente, as bandas em $581 - 588$ e $401 - 380\text{ cm}^{-1}$ são referentes a ligação metal oxigênio Me-O no sítio tetraédrico e octaédrico da CoFe_2O_4 , respectivamente. A banda larga em $425 - 490\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de alongamento da ligação Mg - O (AWWAD et al., 2014).

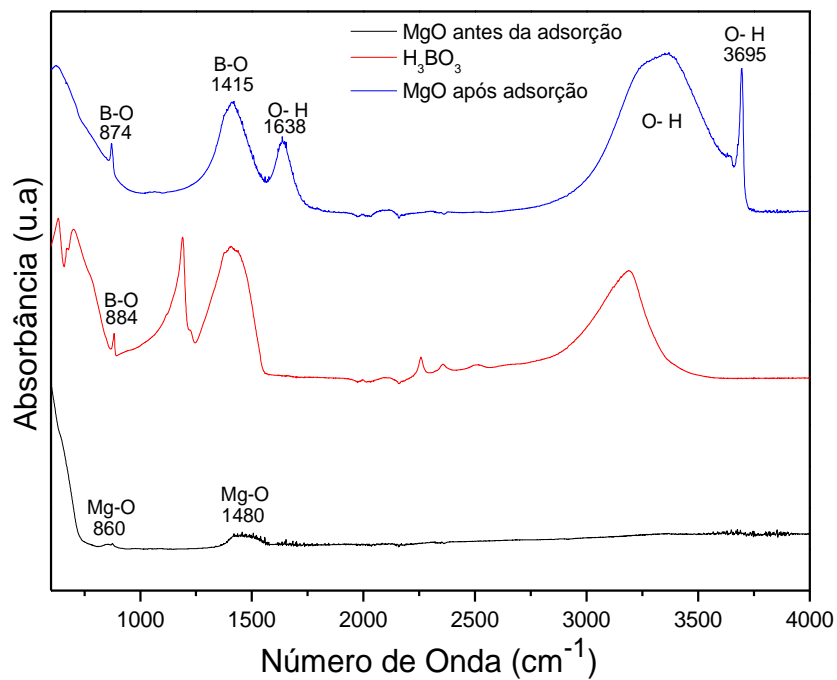
Na Figura 24 está representado o espectro de absorção de luz na faixa $600 - 4000\text{ cm}^{-1}$ antes e depois da adsorção de B para a amostra rica em MgO calcinada a 1073 K no tempo de 2 h. No espectro de absorção para a amostra antes da adsorção de B foi identificada a banda em 860 cm^{-1} referente às duas vibrações de alongamento ν_1 e ν_2 da ligação Mg-O (NASSAR et al., 2017). A presença desta banda indica a formação completa da fase cúbica MgO (PEIA et al., 2010). Outra banda de absorção referente à vibração de alongamento da ligação Mg-O pode ser observada em $1450 - 1500\text{ cm}^{-1}$ (LI et al., 2017).

Figura 23 - Espectro de absorção do MgO calcinado a 1073 K por 2 h, da ferrita de cobalto CoFe_2O_4 sintetizada a 1123 K por 3,5 h e do composto $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ feito com estes materiais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 - Bandas de absorção para amostra rica em MgO calcinado na temperatura de 1073 K e tempo de 2 h antes e após o experimento de adsorção de B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante o experimento de adsorção de B, o MgO reage com a água formando hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2), cuja presença é comprovada pela banda em forma de agulha em 3695 cm^{-1} . Outras bandas da vibração de alongamento e dobra atribuídas à ligação O-H são observadas em $3000\text{-}3690 \text{ cm}^{-1}$ e 1638 cm^{-1} (LI et al., 2017).

A adsorção de B por MgO é confirmada pela presença das bandas em 874 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação B-O em $\nu \text{B(OH)}_3$ e que foi deslocada da posição em 884 cm^{-1} para 874 cm^{-1} (BETHELL; SHEPPARD, 1955; YONGZHONG et al., 2000). Sasaki et al., (2013) estudaram o que ocorre quando a concentração de B varia para uma quantidade constante de Mg(OH)_2 em um estudo de adsorção, os autores perceberam que a adsorção de B devido a presença de Mg(OH)_2 contribui para o aumento da bandas de adsorção localizada em 1415 cm^{-1} . Assim, o deslocamento da banda de 1480 para 1415 cm^{-1} pode ser motivado pela adsorção de B.

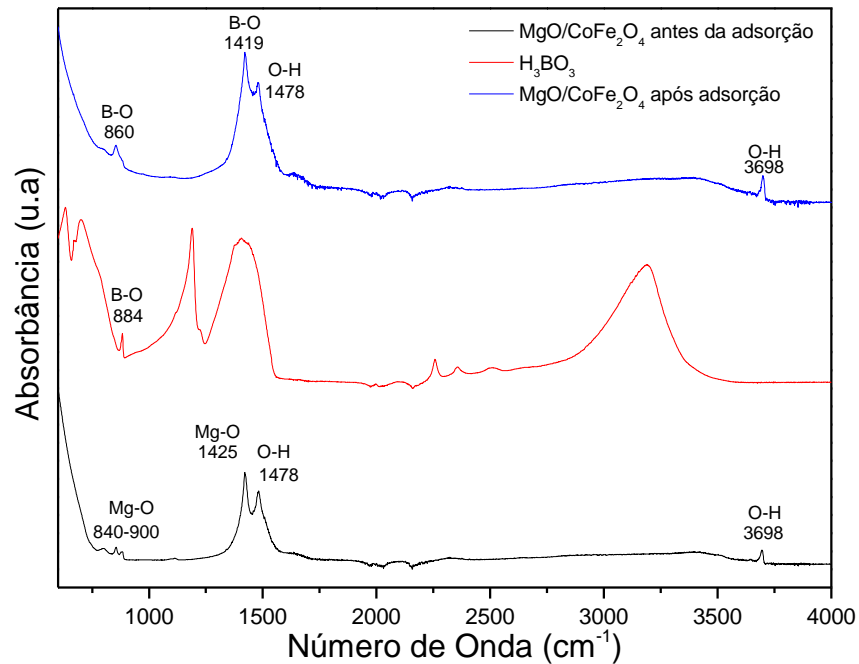
Na Figura 25 estão os espectros de absorção de luz na faixa $600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra de compósito $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ antes e depois da adsorção de B. Compósito produzido a partir do MgO calcinado a 1073 K no tempo de 2h e CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h. Não é possível ver as bandas referentes à ferrita de cobalto uma vez que estas só podem ser observadas na faixa de $400\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ como na Figura 18.

Após a adsorção de B, o MgO reage com a água formando Mg(OH)_2 e por isso, a presença da banda de absorção em forma de agulha $\nu(\text{O-H})$ em 3698 cm^{-1} (LI et al., 2017). Como já discutido anteriormente, as bandas de absorção em $840 - 900 \text{ cm}^{-1}$ são referentes às duas vibrações de alongamento da ligação Mg-O (NASSAR et al., 2017). Outra banda de absorção referente à ligação Mg-O pode ser observada em $1440 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ (WU; LIU; WANG, 2019).

A adsorção de B pelo $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ é confirmada principalmente pela presença da banda em 863 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação B-O, $\nu\text{B(OH)}_3$. Nesta região, pode existir uma vibração referente ao alongamento simétrico da ligação no modo $\nu_s(\text{B-O})$ devido à presença do íon tetraborato (YONGZHONG et al., 2000). As bandas em $1484\text{-}1420 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao modo de alongamento assimétrico da ligação B-O em B(OH)_3 (SASAKI et al., 2013). Embora não seja evidente a adsorção de B por esta

banda, é importante mencionar que a adsorção de B por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pode vir a aumentar a mesma.

Figura 25 - Bandas de absorção antes e depois da adsorção de B para o compósito $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, preparado com MgO calcinado a 1073 K por 2 h e CoFe_2O_4 sintetizada a 1123 K por 3,5 h.

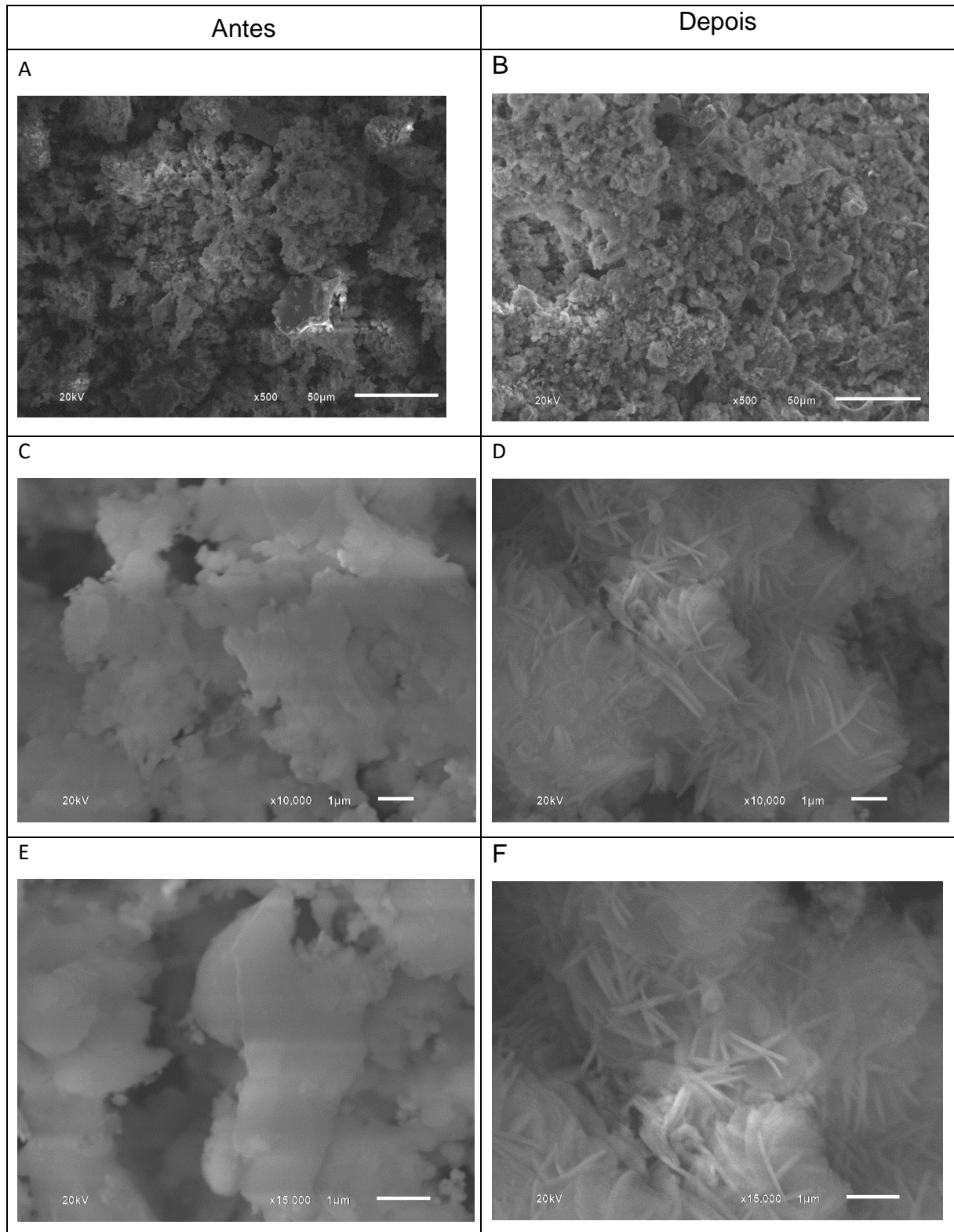


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram analisadas imagens do compósito que teve o melhor resultado para remoção de B, neste caso o $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, que foi preparado usando CoFe_2O_4 calcinada na temperatura de 1123 K e tempo de 3,5 h com MgO calcinado a 1073 K no tempo de 2 h. Os resultados das medidas de MEV para o compósito antes e depois de inserido na água com B são apresentados na Figura 26. A partir das imagens MEV é possível observar que os materiais são formados por aglomerados de partículas com geometria não definida. A aglomeração das partículas pode ser relacionada às interações magnéticas entre os grãos da CoFe_2O_4 (HOSNI et al., 2017). As dimensões dos aglomerados são maiores que 1 μm .

Figura 26 - Imagens MEV das amostras do compósito MgO/CoFe₂O₄ antes (A, C, E) e depois da adsorção de boro (B, D, F).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a adsorção de B surgem estruturas alongadas, semelhantes a *nanowhiskers*, provavelmente compostas de $Mg(OH)_2$. O surgimento destas estruturas é predominante apenas no compósito preparado utilizando $CoFe_2O_4$ calcinada na temperatura de 1123 K e tempo de 3,5 h, os compósitos contendo ferrita tratada em outras temperaturas não apresentaram a formação das mesmas estruturas na mesma profusão.

5.4 TESTES DE ADSORÇÃO DE BORO

5.4.1 Variação do tempo de produção e concentração de adsorvente para as amostras de casca de ovo calcinada (CaO) e óxido de magnésio (MgO)

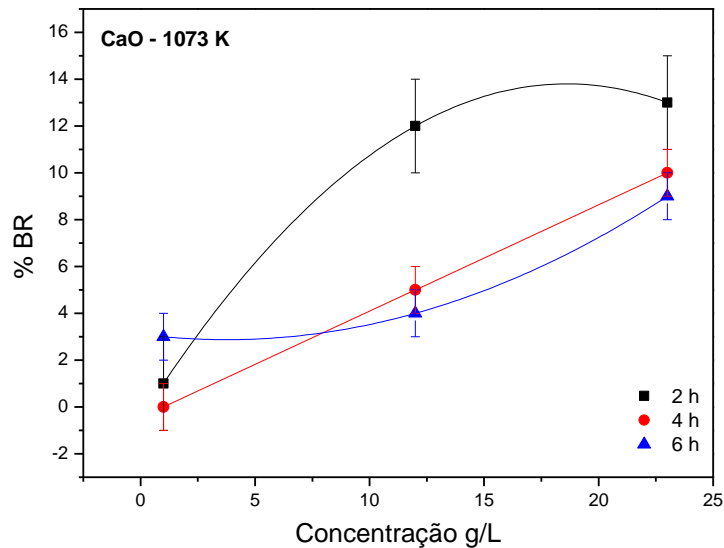
Foram sintetizadas amostras de CaO (a partir da casca de ovo calcinada) e MgO (ambos na temperatura de 1073 K nos tempos de 2, 4 e 6 h) com o objetivo de estudar quais destes materiais adsorvem mais B em solução aquosa. Foram realizados experimentos de adsorção variando a concentração destes materiais, a saber 1, 12 e 23 g/L em uma solução contendo 6 ppm de B. Nas Figuras 38 e 39 do APÊNDICE B estão os exemplos de curvas de calibração utilizadas para a análise de soluções contendo 6 ppm de B e soluções com mais de 6 ppm de B, respectivamente.

Na Figura 27 está o resultado para as amostras de CaO. O material calcinado no tempo de 2 h apresentou maior porcentagem de remoção de B (%BR), cerca de 6% a mais na concentração de 12 g/L, quando comparado com os materiais calcinados nos tempos de 4 e 6 h. A concentração de 23 g/L foi a que mais resultou em adsorção de B neste experimento. O aumento da concentração de material adsorvente melhora a adsorção, principalmente em soluções com baixa concentração de B, neste caso 6 ppm.

Os resultados de variação de concentração em solução para as amostras de MgO podem ser vistas na Figura 28. Novamente o material calcinado no tempo de 2 h foi o que mais adsorveu quando comparado aos materiais calcinados nos tempos de 4 e 6 h, cerca de 16% a mais na concentração de 23 g/L, concentração na qual a adsorção foi máxima. O comportamento da concentração de material versus %BR é mais previsível para as amostras de MgO em relação as amostras de CaO. Para as amostras de MgO este comportamento aparenta ser exponencial, enquanto para as

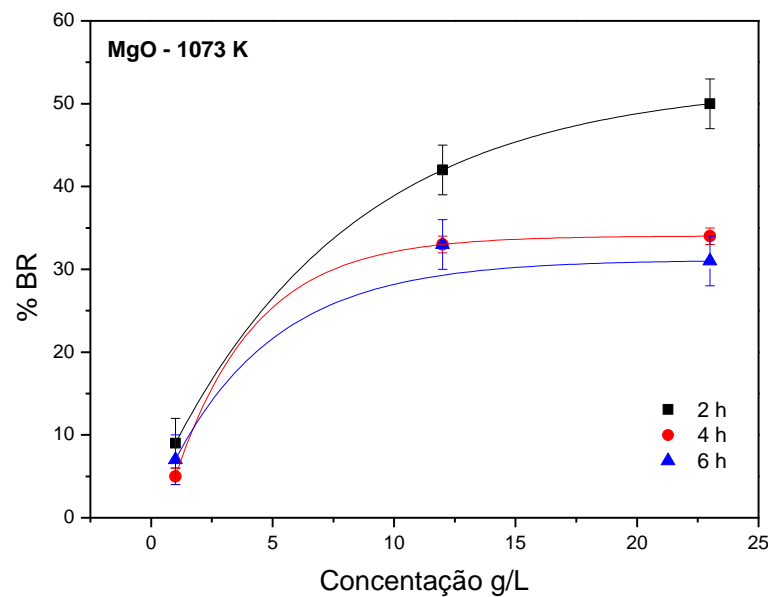
amostras de CaO não é possível perceber um comportamento padrão para as três temperaturas de calcinação.

Figura 27 - Variação da porcentagem de remoção de B por concentração de ovo (CaO) calcinado a 2, 4 e 6 h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Variação da porcentagem de remoção de B por concentração de MgO calcinado a 2, 4 e 6 h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O ponto máximo de adsorção de B para as amostras de CaO foi no tempo de 2 h de calcinação e concentração de 23 g/L, atingindo uma %BR de 13%. Para a amostra de MgO na mesma temperatura, 2 h de calcinação e concentração 23 g/L, a %BR foi de 50%, melhor adsorção para este material. Desta forma, é visível que as amostras de MgO adsorveram bem mais que as amostras de CaO sintetizadas a partir de cascas de ovo calcinada. Tanto para as amostras de CaO quanto MgO, o melhor tempo de calcinação em termos de adsorção e gasto de energia é 2h, e a melhor concentração para este primeiro conjunto de experimentos é 23 g/L.

A menor adsorção de B pelo CaO pode estar relacionada ao tamanho de grão cristalino obtido via refinamento dos padrões de DRX's. Para as amostras de CaO, o tamanho de grão está em torno de 1280 nm, enquanto para as amostras de MgO está em torno de 242 nm, o que pode estar influenciando no tamanho de partícula e, portanto, no processo de adsorção. Um maior tamanho de partícula além de representar uma redução na área superficial em relação ao volume de pó, pode levar à deposição destas no fundo do recipiente.

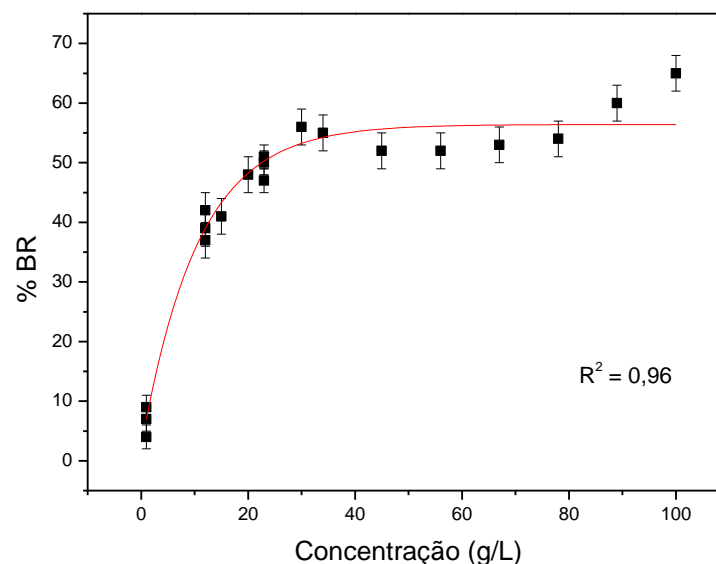
Os autores Al Ghouti e Salih, (2018) estudaram a adsorção de B por casca de ovo e casca de ovo calcinada. Estes obtiveram cerca de 96% de adsorção de B para a casca de ovo enquanto a casca de ovo calcinada obteve 95% de adsorção. O material do presente trabalho foi preparado seguindo a metodologia de Al-Ghouti e Salih, (2018). Entretanto, o máximo de adsorção para o CaO obtido a partir da casca de ovo calcinada foi de 13% numa concentração de 23 g/L de material adsorvente. É importante destacar que as condições experimentais são diferentes, os autores fizeram o experimento em maiores concentrações iniciais de B, agitando as soluções a 150 rpm por um tempo de 48 h, com controle de pH e temperatura. No presente trabalho o tempo mínimo de reação do adsorvente na solução foi de 24 h, sem agitação, controle de pH e temperatura das soluções. O que explica a grande diferença entre os resultados.

Observando que as amostras de MgO adsorveram mais B que as amostras de CaO, foi realizado o experimento variando a concentração de MgO para investigar o máximo de adsorção de B em porcentagem de remoção %BR. O resultado pode ser visto na Figura 29. Este experimento foi realizado para as seguintes concentrações de MgO em solução com 6 ppm de B: 1, 12, 15, 20, 23, 30, 34, 45, 56, 67, 78, 89 e 100 g/L. É

possível observar que após 25,5 g/L não há mudança significativa na porcentagem de remoção de B, que fica em torno de $(56 \pm 1)\%$.

Como a concentração de B em solução é baixa, chega um ponto em que ao aumentar a quantidade de MgO em solução, a porcentagem de remoção %BR será a mesma. Dessa forma, o mínimo de material adsorvente em solução para atingir o equilíbrio em um experimento sem agitação contendo 6 ppm de B é 25,5 g/L. A partir deste ponto qualquer quantidade de MgO atinge no máximo 60% de remoção. O que já foi observado no trabalho de Garcia-Soto e Camacho., (2006).

Figura 29 - Variação da concentração de MgO em solução contendo 6 ppm de B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A curva da concentração de MgO versus %BR possui comportamento exponencial com coeficiente de determinação R^2 igual a 0,9603. A relação que expressa a %BR em função da concentração deste material está na Equação 12.

$$\%BR = (56 \pm 1) - (54 \pm 3) * e^{(-0,09 \pm 0,01) * C} \quad (12)$$

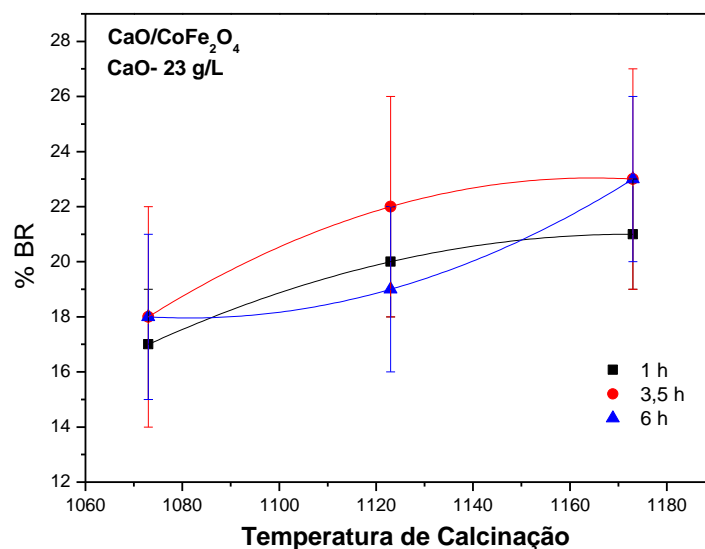
Este resultado foi importante para decidir qual a concentração de composto em solução utilizar para avaliar a cinética e a isoterma de adsorção. Desta forma, a

concentração de composto nestes experimentos foi de 34 g/L, dos quais 25,5 g/L é composto por MgO.

5.4.2 Influência da variação da temperatura e tempo de calcinação da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) na adsorção de boro

Para estudar a influência da ferrita de cobalto na adsorção de B pelo composto, foi escolhido para o ovo e o precursor do MgO, o menor tempo de calcinação e a maior concentração de material adsorvente estudada até o momento. Neste caso, 2 h e 23 g/L. A concentração dos materiais adsorventes, ovo e MgO, foi mantida constante em 23 g/L e para cada 1 g de material adsorvente foi adicionado 1/3 g de CoFe_2O_4 . Dessa forma, foi possível avaliar qual ferrita melhora a %BR. Na Figura 30 estão os resultados de porcentagem de remoção de B para o composto preparado usando ovo calcinado. Foi variado o tipo de ferrita de cobalto preparadas nas temperaturas de 1073, 1123 e 1173 K e tempos de 1; 3,5 e 6h.

Figura 30 - Variação da porcentagem de remoção de B por tipo de ferrita utilizada no composto preparado com casca de ovo (CaO).



Fonte: Elaborado pelo autor.

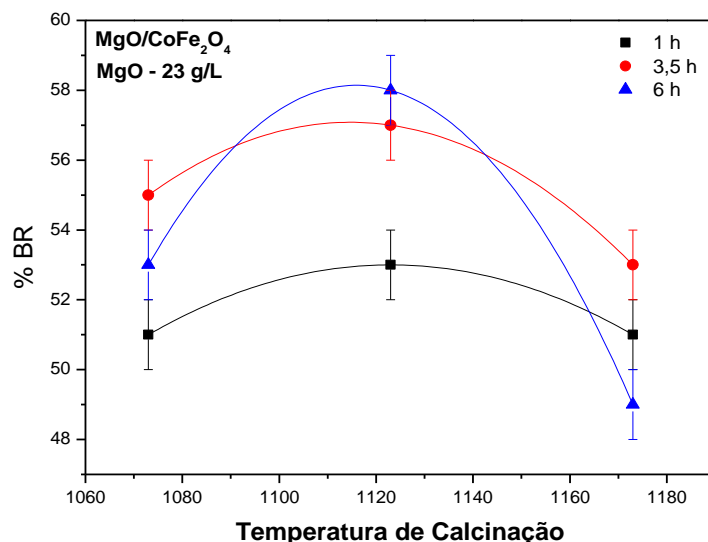
As amostras de ferrita de cobalto que tiveram o melhor desempenho na %BR foram as calcinadas nas temperaturas de 1123 e 1173 K. Para o composto de CaO com a

ferrita calcinada a 1173 K no tempo de 6 h, a remoção chegou a 23%. Para a temperatura de 1123 K no tempo de 3,5 h, a remoção chegou a 22%. Dos resultados anteriores para o ovo puro calcinado no tempo de 2 h têm-se um %BR em torno de 13% na concentração de 23 g/L. Ao adicionar a ferrita houve um aumento em torno de 10% na porcentagem de remoção de B.

Na Figura 31 estão os resultados de porcentagem de remoção de B para os compósitos preparados usando MgO calcinado. Novamente, foi variado o tipo de ferrita de cobalto, estas sendo preparadas nas temperaturas de 1073, 1123 e 1173 K nos tempos de 1; 3,5 e 6h. Das amostras de ferrita de cobalto, as que tiveram a melhor %BR foram as calcinadas na temperatura de 1123 K.

Para a ferrita calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h, a remoção de B chegou a 56% e para o tempo de 6 h, chegou a 58%. Dos resultados anteriores para o MgO puro calcinado no tempo de 2 h têm-se uma %BR em torno de 50% para a concentração de 23 g/L. Ao adicionar a ferrita houve um aumento de 6% na porcentagem de remoção de B, para as ferritas calcinadas a 1123 e 1173 K.

Figura 31 - Variação da porcentagem de remoção de B por tipo de ferrita utilizada no compósito preparado com óxido de magnésio (MgO).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O melhor tempo de calcinação da ferrita para produzir compósito utilizando MgO como material adsorvente é 3,5 h, sendo que, os valores de %BR para compósitos contendo

ferritas calcinadas a 1123 K e 1173 K são equivalentes. Por uma questão de economia de energia (menor temperatura de forno), a amostra contendo ferrita calcinada a 1123 K foi a escolhida para maior análise.

Akdogan e Koç, (2017) sintetizaram um catalisador feito com MgO e CoFe_2O_4 . Para os autores, os grupos hidroxila na superfície do MgO facilitam a formação de complexos funcionais de $\text{Co(II)} - \text{OH}$ por meio da interação das espécies superficiais do cobalto com os grupos de superfície OH. Desta forma, visto que a presença de hidroxilas é importante na adsorção de B, a presença de complexos funcionais do tipo $\text{Co(II)} - \text{OH}$ poderia estar ajudando o $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ a adsorver B.

Foi observado a partir do FTIR que as ferritas produzidas para os compósitos contêm uma banda de absorção que é referente à presença de vacâncias. Outra explicação possível para o aumento da adsorção de B pelo $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ seria a presença de vacâncias/defeitos nas amostras de CoFe_2O_4 servindo como locais ativos para a adsorção de B, entretanto as demais ferritas também contêm esta banda, Figura 37 do APÊNDICE A.

Além disso, as amostras de CoFe_2O_4 não são puras, pois a análise por DRX revelou que uma das fases presentes na amostra de ferrita de cobalto é a Hematita Fe_2O_3 . Ao entrar em contato com a água, a hematita forma hidróxido de ferro III, Fe(OH)_3 . O estudo da adsorção de B por óxido de ferro foi realizado por Demetriou e Pashalidis, (2012). A análise dos dados experimentais revelou que a adsorção de B no óxido de ferro ocorre pela substituição de uma molécula de água por uma molécula de ácido bórico. A avaliação dos dados experimentais revela que a adsorção de B no óxido de ferro é um processo exotérmico, que não é significativamente afetado pela força iônica.

Assim como Mg(OH)_2 adsorve B, com a hidratação da hematita tem-se a formação do Fe(OH)_3 rico em grupos hidroxilas capazes de auxiliar na adsorção de B pelo compósito. Entretanto, a partir dos resultados de porcentagem de fases dispostos na Tabela 10 e Figura 9, sabemos que a quantidade de Fe_2O_3 é praticamente constante nas amostras de CoFe_2O_4 , não sendo possível afirmar que a ferrita que adsorve mais é a que tem maiores quantidades de Fe_2O_3 . Desta forma, para descobrir o porquê a ferrita CoFe_2O_4 calcinada a 1123 K no tempo de 3,5 h é a que mais adsorve, seria

necessário um estudo mais aprofundado das ligações químicas e mecanismos envolvidos na adsorção de B.

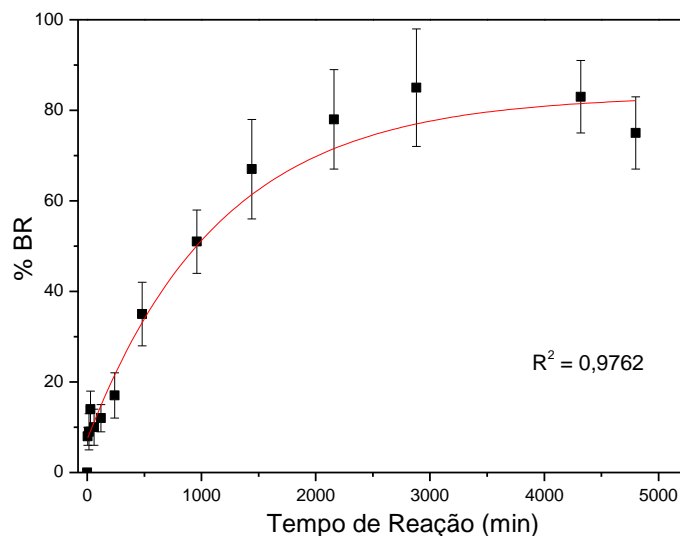
5.5 CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO

5.5.1 Cinética de adsorção do composto $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$

Após os resultados até aqui apresentados, é possível concluir que o melhor material para produzir um composto magnético capaz de adsorver B é aquele utilizando MgO calcinado no tempo de 2 h para uma temperatura de 1073 K, e CoFe_2O_4 calcinada na temperatura de 1123 K e tempo de 3,5 h. Desta forma, foi feita a cinética de adsorção para o composto $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$.

Na Figura 32 está representada a cinética de adsorção para o composto $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$. O experimento foi realizado em solução com concentração inicial de B igual a 6 ppm e pH de 6,35. No início da adsorção, a concentração de B diminui lentamente com a evolução do tempo, após 480 min a queda na concentração de B passa a ser significativa. A queda lenta da concentração com o tempo pode ser explicada pela baixa concentração de B.

Figura 32 - Cinética de adsorção para o composto $\text{MgO/CoFe}_2\text{O}_4$ a 34 g/L numa concentração de B a 6 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pesquisadores Wu, Liu e Wang, (2009) estudaram a adsorção de B por quitosana em pH 7 e concentração inicial de B de 100 ppm. Após 420 min obtiveram o equilíbrio na cinética de adsorção. Segundo estes pesquisadores, a alta concentração de B e o grande número de sítios ativos de adsorvente resulta numa rápida adsorção. No presente trabalho, a tendência da diminuição da concentração de B se estabiliza após 2880 min para o compósito MgO/CoFe₂O₄.

A relação que expressa a %BR em função do tempo está na Equação 13 ($R^2 = 0,9762$). Para $t \Rightarrow \infty$, a %BR tende a máxima adsorção, neste caso $(82 \pm 4) \%$. O comportamento observado é típico do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren, (1989). A partir desta equação, é possível ver que a taxa de adsorção de primeira-ordem K_1 é igual a $(9 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. O pequeno valor de K_1 explica o porquê a reação demora mais de 24 h para atingir o equilíbrio na cinética de adsorção.

$$\%BR = (82 \pm 4) - (76 \pm 4) * e^{-(9 \pm 1) \cdot 10^{-4} * t} \quad (13)$$

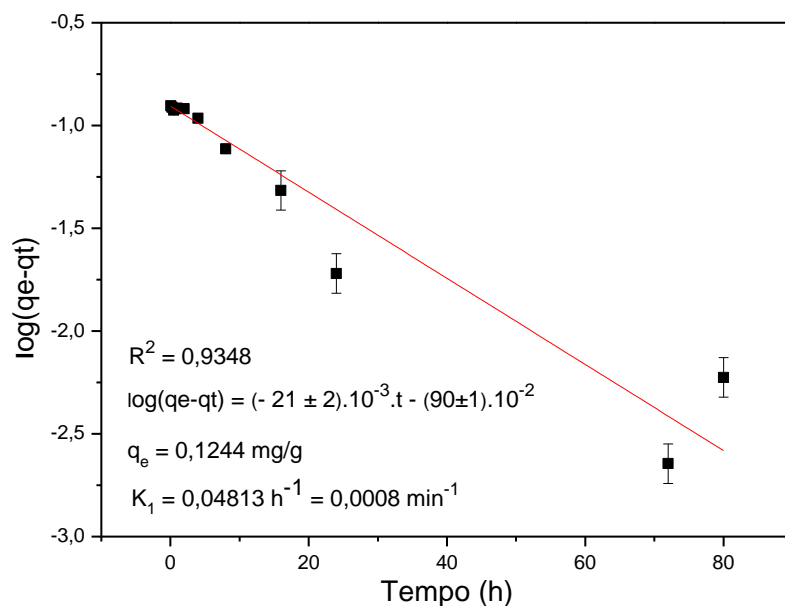
Em uma solução de 6 ppm de B a quantidade de B adsorvida em por grama de adsorvente q_e , para uma %BR igual a (82 ± 4) no equilíbrio é $(14 \pm 1) \cdot 10^{-2} \text{ mg/g}$. Kabay et al., (2007) obtiveram 6,69 mg/g para remoção de B por uma resina numa concentração de 5 mg/L, mas neste trabalho, e na maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, a solução estava em constante agitação durante o experimento de adsorção. E como mencionado em capítulos anteriores, no presente trabalho, a medição foi realizada após horas de descanso e sem agitação, portanto, esperava-se obter valores menores de adsorção de B.

A regressão linear para o modelo pseudo-primeira ordem pode ser vista na Figura 33. O coeficiente de determinação da reta R^2 é igual a 0,9348. É possível obter os valores de K_1 e q_e semelhantes aos valores obtidos pela cinética de adsorção anteriormente, $(8 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e $(12 \pm 1) \cdot 10^{-2} \text{ mg/g}$, respectivamente.

O modelo é suficiente para descrever a adsorção de B pelo compósito MgO/CoFe₂O₄, uma vez que o comportamento descrito na Equação 12 é típico da adsorção de impurezas na água pelo hidróxido de alumínio, quando liberado nos processos de eletrocoagulação (EC) (BALASUBRAMANIAN; KOJIMA; SRINIVASAKANNAN, 2009; GOBBI et al., 2018; SAFARI; AZADI AGHDAM; KARIMINIA, 2016). Este

comportamento surge quando a concentração do adsorvente tende ser muito maior que a concentração de adsorvato. No caso da EC, a quantidade de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_2$ é muito maior que as impurezas a serem removidas na solução. No presente trabalho, o mesmo princípio pode ser assumido para o hidróxido de magnésio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que cobre a superfície da ferrita CoFe_2O_4 , sendo 34 g/L de composto $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, cerca de 25,5 g/L de MgO para 6 ppm de B em solução. Se houvesse uma redução significativa no número de locais de adsorção, a taxa de adsorção diminuiria de acordo, em vez de ser uma constante e o modelo de pseudo-primeira ordem não se aplicaria.

Figura 33 - Regressão linear dos dados experimentais da cinética do composto $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ para o modelo pseudo-primeira ordem de Lagergren.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5.2 Isoterma de adsorção do composto $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich expressos pelas Equações 7 e 9, respectivamente foram ajustados aos dados de equilíbrio da isoterma de adsorção, para avaliar as características da remoção de B pelo composto $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. O modelo isotérmico de Langmuir considera um número finito de locais de adsorção e superfície homogênea, com mecanismo de adsorção em monocamada

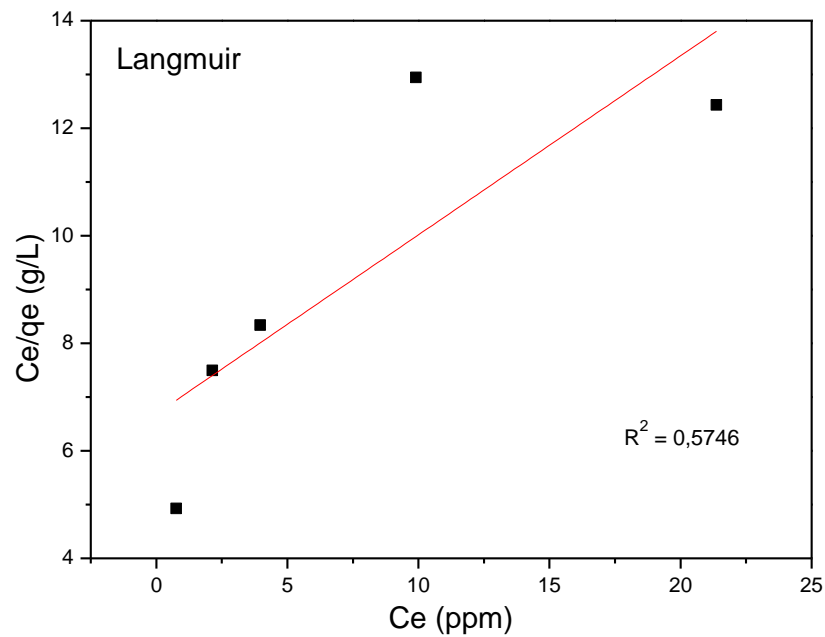
(MORTAZAVIAN et al., 2018). O modelo de Freundlich é um modelo empírico que assume uma superfície heterogênea e foi derivado considerando uma distribuição de energia exponencialmente decrescente dos locais de adsorção (GERENTE et al., 2007).

Os dados de adsorção para a isoterma foram plotados para ambos modelos de Langmuir e Freundlich na forma linearizada Figuras 34 e 35, respectivamente. O modelo de Freundlich obteve um coeficiente de determinação maior que o modelo de Langmuir, R^2 igual a 0,9831 e R^2 igual a 0,5746, respectivamente. Dessa forma, o modelo de Freundlich permitiu um melhor ajuste aos dados experimentais. A partir da combinação da Equação 11 com a Equação 13 é possível obter as constantes K_F e n do modelo.

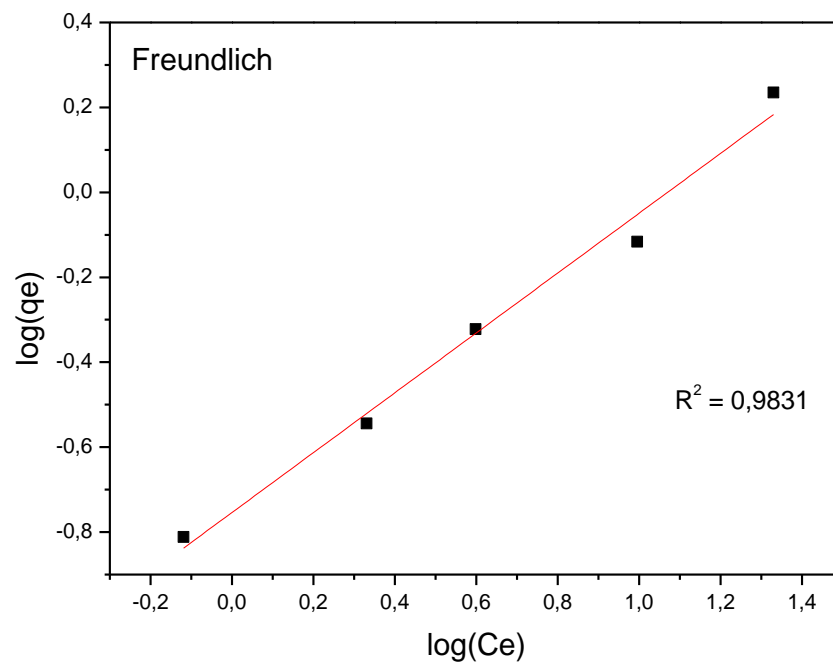
$$\log C_e = (70 \pm 5) \cdot 10^{-2} \log(C_e) - (75 \pm 4) \cdot 10^{-2} \quad (13)$$

As constantes K_F e n são respectivamente 0,18 e 1,44, substituindo esses valores na Equação 10 e considerando uma solução com 6 ppm de B e concentração de equilíbrio C_e igual a 0,76 ppm têm-se um valor de q_e igual $15 \cdot 10^{-2}$ mg/g, que é um valor compatível com o valor de q_e obtido a partir do modelo pseudo-primeira ordem de Lagergren (LAGERGREN 1989). Para uma solução com concentração inicial de 80 ppm de B, a adsorção máxima de B por compósito MgO/CoFe₂O₄ chega a ser 1,50 mg/g, uma vez que uma maior quantidade de B na solução permite uma maior adsorção.

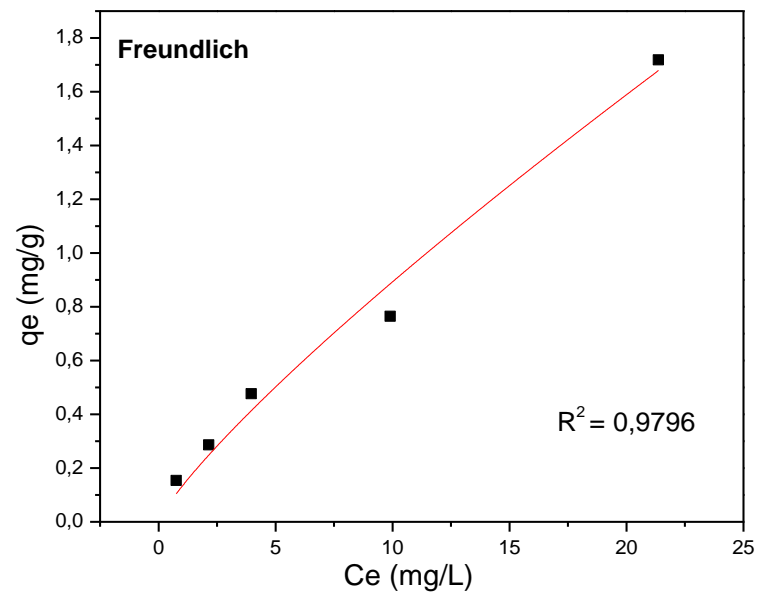
Na Figura 36 é possível observar os dados experimentais ajustados ao modelo de Freundlich não linearizado, Equação 10. O ajuste obteve um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,9796. Os dados ajustados ao modelo de Freundlich sugeriram um mecanismo de adsorção em uma superfície heterogênea, o que é compatível com este trabalho, pois o compósito é formado por dois materiais diferentes MgO e CoFe₂O₄ mais a camada de Mg(OH)₂ que é formada no decorrer do experimento. Além disso, o valor da constante n é maior que 1, sugerindo que a isoterma é favorável a adsorção. Todo o processo, desde a produção dos compósitos até a adsorção de B, pode ser visto na Figura 40 do APÊNDICE C.

Figura 34 - Modelo isotérmico de Langmuir linearizado para o compósito MgO/CoFe₂O₄.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 - Modelo isotérmico de Freundlich linearizado para o compósito MgO/CoFe₂O₄.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36 - Modelo isotérmico de Freundlich não linearizado para o compósito MgO/CoFe₂O₄.

Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho descreveu uma metodologia para a fabricação de compósitos magnéticos M/CoFe₂O₄ (M = CaO e MgO) capazes de adsorver boro em solução aquosa. Os materiais foram feitos a partir da casca de ovo calcinada a 1073 K por 2h, óxido de magnésio a 1073 K por 2h e ferrita de cobalto 1123 K por 3,5 h. O óxido de magnésio e a ferrita de cobalto foram sintetizados via metodologia sol-gel e a casca de ovo apenas calcinada. Testes de adsorção mostraram que estas condições de tempo e temperatura são as melhores para estes materiais no processo de adsorção de boro. Os compósitos foram analisados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) antes e após a adsorção, para identificar as principais fases presentes e as bandas de absorção referentes a adsorção de boro.

Há evidências que a adsorção ocorre principalmente pela formação de hidróxidos presentes na superfície da ferrita, tanto para o compósito CaO/CoFe₂O₄ quanto para o compósito MgO/CoFe₂O₄. As imagens MEV revelaram que o compósito de MgO com ferrita calcinada na temperatura de 1123 K no tempo de 3,5 h após a adsorção possui em sua composição estruturas alongadas bem definidas em forma de agulha, semelhantes aos *nanowhiskers* encontrados na literatura.

Os estudos de adsorção em soluções contendo 6 ppm de boro revelaram que o óxido de magnésio adsorve muito mais que o óxido de cálcio obtido a partir da casca de ovo calcinada, cerca de 45% a mais na mesma concentração de material. Além disso a maior porcentagem de remoção ocorre para maiores concentrações de material em solução, chegando a adsorver em torno de 60% do boro para concentrações de óxido de magnésio maiores que 23 g/L. Dentre as ferritas, a que mais aumentou a adsorção de boro foi a ferrita sintetizada na temperatura de 1123 K e tempo de 3,5 h, tanto para o compósito CaO/CoFe₂O₄ quanto para o MgO/CoFe₂O₄. Entretanto, não foi possível identificar as reações e mecanismos que explicam por que isto ocorre, uma vez que, esta questão foge ao escopo deste trabalho e para tal questão, deve haver um estudo mais aprofundado do problema. Como ocorrido para o óxido de magnésio e óxido de cálcio, o compósito preparado com óxido de magnésio também adsorveu mais boro que o compósito preparado com óxido de cálcio, cerca de 35% a mais de remoção. O estudo cinético revelou que este material adsorve cerca de 80% do boro em solução numa concentração de 6 ppm. Assim, para um efluente industrial contendo 6 ppm de

boro, seria possível realizar o tratamento da água deixando-a em condições de ser utilizada na irrigação, como recomendado pela organização mundial da saúde (WHO, 2017). O modelo que se adequou à cinética de adsorção deste material foi o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren, estando de acordo com as condições experimentais do trabalho, em que a concentração do adsorvente é muito maior que a de adsorvato (boro). A isoterma de adsorção mostrou que é possível remover até 73% de boro numa solução com concentração de 80 ppm. Além disso, o material adsorvente pode ser considerado heterogêneo e a isoterma favorável a adsorção. Como sugestão para estudos futuros, estão: o estudo do compósito $MgO/CoFe_2O_4$ sob agitação constante; o estudo das ligações químicas e mecanismos envolvidos no processo de adsorção; o estudo de outros tipos de ferritas, além da variação da massa desta no preparo do compósito. Controlar as condições que podem contribuir positivamente na adsorção de boro, como por exemplo o pH, a temperatura e concentração inicial de boro.

7 REFERÊNCIAS

AKDOGAN, A.; KOÇ, G. Ç. **Mathematical modeling of thin-layer microwave drying of corn husk and investigation of powder properties.** *Bulgarian Chemical Communications*, [s.l.], nº September, 2017. ISSN: 0324-1130.

AL-GHOUTI, M. A.; SALIH, N. R. **Application of eggshell wastes for boron remediation from water.** *Journal of Molecular Liquids*, [s.l.], v. 256, p. 599–610, 2018. ISSN: 01677322, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.02.074.

ANDERSON, D. L. et al. **Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron.** *Atmospheric Environment*, [s.l.], v. 28, nº 8, p. 1401–1410, 1994. ISSN: 13522310, DOI: 10.1016/1352-2310(94)90203-8.

ANDIA, J. P. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção.** *Tese de Doutorado*, [s.l.], p. 21–42, 2009.

ARAMI, M.; LIMAE, N.Y.; MAHMOODI, N. M. **Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes.** *Chemosphere*, [s.l.], v. 65, nº 11, p. 1999–2008, 2006. ISSN: 00456535, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.06.074.

ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; MAHMOODI, N. M. **Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent.** *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 139, nº 1, p. 2–10, 2008. ISSN: 13858947, DOI: 10.1016/j.cej.2007.07.060.

ATAIE, A. et al. **Fabrication of nanostructured cobalt ferrite coatings using suspension plasma spraying (SPS) technique.** *Surface and Coatings Technology*, [s.l.], v. 328, p. 451–461, 2017. ISSN: 02578972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.003.

BALASUBRAMANIAN, N.; KOJIMA, T.; SRINIVASAKANNAN, C. **Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling.** *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 155, nº 1–2, p. 76–82, 2009. ISSN: 13858947, DOI: 10.1016/j.cej.2009.06.038.

CENGELOGLU, Y. et al. **Removal of boron from aqueous solution by using**

neutralized red mud. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 142, nº 1–2, p. 412–417, 2007. ISBN: 0304-3894, ISSN: 03043894, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.037.

COUGHLIN, J. R. **Sources of human exposure: Overview of water supplies as sources of Boron.** *Biological Trace Element Research*, [s.l.], v. 66, nº 1–3, p. 87–100, 1998. ISSN: 01634984, DOI: 10.1007/BF02783129.

DEMETRIOU, A.; PASHALIDIS, I. **Adsorption of boron on iron-oxide in aqueous solutions.** *Desalination and Water Treatment*, [s.l.], v. 37, nº 1–3, p. 315–320, 2012. ISSN: 19443986, DOI: 10.1080/19443994.2012.661288.

DEMETRIOU, A. et al. **Surface mechanism of the boron adsorption on alumina in aqueous solutions.** *Desalination and Water Treatment*, [s.l.], v. 51, nº 31–33, p. 6130–6136, 2013. ISSN: 19443986, DOI: 10.1080/19443994.2013.764354.

EMBRAPA. **Qualidade da Água de Irrigação.** [s.l.]: [s.n.], 2010. ISBN: 9788571580244.

EVANS, C. M.; SPARKS, D. L. **On the chemistry and mineralogy of boron in pure and in mixed systems: A review.** *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, [s.l.], v. 14, nº 9, p. 827–846, 1983. ISSN: 15322416, DOI: 10.1080/00103628309367412.

GARCIA-SOTO, M.; CAMACHO, E. M. **Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide.** *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 48, nº 1, p. 36–44, 2006. ISSN: 13835866, DOI: 10.1016/j.seppur.2005.07.023.

GARCÍA-SOTO, M.; CAMACHO, E. M. **Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide - Modelization and mechanism.** *Desalination*, [s.l.], v. 249, nº 2, p. 626–634, 2009. ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2008.11.016.

GERENTE, C. et al. **Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, [s.l.], v. 37, nº 1, p. 41–127, 2007. ISSN: 10643389, DOI: 10.1080/10643380600729089.

GOBBI, L. C. A. et al. **Electrocoagulation with polarity switch for fast oil removal from oil in water emulsions**. *Journal of Environmental Management*, [s.l.], v. 213, p. 119–125, 2018. ISSN: 10958630, DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.01.069.

GUAN, Z. et al. **Boron removal from aqueous solutions by adsorption - A review**. *Desalination*, [s.l.], v. 383, p. 29–37, 2016. ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2015.12.026.

HARRIS, V. G. et al. **Recent advances in processing and applications of microwave ferrites**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [s.l.], v. 321, n° 14, p. 2035–2047, 2009. ISSN: 03048853, DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.01.004.

HAWTHORNE, M. F. **The Role of Chemistry in the Development of Boron Neutron Capture Therapy of Cancer**. *Angewandte Chemie International Edition in English*, [s.l.], v. 32, n° 7, p. 950–984, 1993. ISSN: 15213773, DOI: 10.1002/anie.199309501.

HILAL, N.; KIM, G. J.; SOMERFIELD, C. **Boron removal from saline water: A comprehensive review**. *Desalination*, [s.l.], v. 273, n° 1, p. 23–35, 2011. ISSN: 00119164, DOI: 10.1016/j.desal.2010.05.012.

HO Y.S. **Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions**. *Scientometrics*, [s.l.], v. 59, n° 1, p. 171–177, 2004.

HOSNI, N. et al. **Semi-hard magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite synthesized by the co-precipitation process**. *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 694, p. 1295–1301, 2017. ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.252.

HUMELNICU, A. C. et al. **Novel chitosan-functionalized samarium-doped cobalt ferrite for adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions**. *Comptes Rendus Chimie*, [s.l.], v. 20, n° 11–12, p. 1026–1036, 2017. ISSN: 16310748, DOI: 10.1016/j.crci.2017.10.003.

INGLEZAKIS, J. V.; POULOPOULOS, S. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications**. [s.l.], 2006.

ISHIZAWA, N.; SETOGUCHI, H.; YANAGISAWA, K. **Structural evolution of calcite**

at high temperatures: Phase v unveiled. *Scientific Reports*, [s.l.], v. 3, n° 001, p. 9–11, 2013. ISSN: 20452322, DOI: 10.1038/srep02832.

JAOUADI, M. et al. **Preparation and characterization of carbons from β -cyclodextrin dehydration and from olive pomace activation and their application for boron adsorption.** *Journal of Saudi Chemical Society*, [s.l.], v. 21, n° 7, p. 822–829, 2017. ISSN: 13196103, DOI: 10.1016/j.jscs.2016.01.001.

JOHN, M. K.; CHUAH, H. H.; NEUFELD, J. H. **Application of Improved Azomethine-H Method to the Determination Of Boron in Soils and Plants.** *Analytical Letters*, [s.l.], v. 8, n° 8, p. 559–568, 1975. ISSN: 1532236X, DOI: 10.1080/00032717508058240.

K VASANTH, K. **Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon.** *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 137, n° 3, p. 1538–1544, 2006.

KABAY, N.; BRYJAK, M.; HILAL, N. **Boron Separation Process.** *Boron Separation Processes*. [s.l.]: [s.n.], 2015a. iii p. DOI: 10.1016/b978-0-444-63454-2.01001-7.

KABAY, N. et al. **Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins.** *Reactive and Functional Polymers*, [s.l.], v. 67, n° 12 SPEC. ISS., p. 1643–1650, 2007. ISSN: 13815148, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.033.

KHARISOV, B. I.; DIAS, H. V. R.; KHARISSOVA, O. V. **Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis.** *Arabian Journal of Chemistry*, [s.l.], 2014. ISBN: 9796964600, ISSN: 18785352, DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.10.049.

KIRAN, V. S.; SUMATHI, S. **Comparison of catalytic activity of bismuth substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by combustion and coprecipitation method.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [s.l.], v. 421, p. 113–119, 2017. ISSN: 03048853, DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.07.068.

KOCHKODAN, V.; DARWISH, N. Bin; HILAL, N. **The Chemistry of Boron in Water.** *Boron Separation Processes*. [s.l.]: Elsevier B.V., 2015. 35–63 p. ISBN: 9780444634658, DOI: 10.1016/B978-0-444-63454-2.00002-2.

KONICKI, W. et al. **Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles.** *Journal of Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 398, p. 152–160, 2013. ISBN: 0021-9797, ISSN: 00219797, DOI: 10.1016/j.jcis.2013.02.021.

KU, W. W. et al. **Tissue disposition of boron in male Fischer rats.** *Toxicology and Applied Pharmacology*, [s.l.], v. 111, n° 1, p. 145–151, 1991. ISSN: 10960333, DOI: 10.1016/0041-008X(91)90143-3.

LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens.** *Handlingar*, [s.l.], v. 24, n° 4, p. 1–39, 1989.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. **A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon.** *Chemical Engineering Research and Design*, [s.l.], v. 109, p. 495–504, 2016. ISSN: 02638762, DOI: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.

LI, P. et al. **Enhanced boron adsorption onto synthesized MgO nanosheets by ultrasonic method.** *Ultrasonics Sonochemistry*, [s.l.], v. 34, p. 938–946, 2017. ISSN: 18732828, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.07.029.

LIU, H. et al. **Boron adsorption by composite magnetic particles.** *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 151, n° 1–3, p. 235–240, 2009. ISBN: 1385-8947, ISSN: 13858947, DOI: 10.1016/j.cej.2009.03.001.

LÓPEZ, F. J.; GIMÉNEZ, E.; HERNÁNDEZ, F. **Analytical study on the determination of boron in environmental water samples.** *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 346, n° 10–11, p. 984–987, 1993. ISSN: 09370633, DOI: 10.1007/BF00322763.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. **Rochas & Minerais Industriais Usos e Especificações.** *Developments in Sedimentology*. [s.l.]: [s.n.], 2008. v. 15, 99–106 p. ISBN: 9788561121372, ISSN: 00704571, DOI: 10.1016/S0070-4571(09)70010-X.

MACHADO, L. C. R. et al. **Polymer coated vermiculite-iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants.** *Applied Clay*

Science, [s.l.], v. 31, n° 3–4, p. 207–215, 2006. ISSN: 01691317, DOI: 10.1016/j.clay.2005.07.004.

MELNIK, L. A. et al. **Application potential of boron-selective sorbents of different nature for water conditioning in terms of the boron content.** *Journal of Water Chemistry and Technology*, [s.l.], v. 37, n° 1, p. 25–31, 2015. ISSN: 1934936X, DOI: 10.3103/S1063455X15010063.

MITTAL, A. et al. **Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review.** *Journal of Molecular Liquids*, [s.l.], v. 223, p. 376–387, 2016. ISSN: 01677322, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.065.

MORTAZAVIAN, S. et al. **Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium: Material characterizations and kinetic studies.** *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 353, n° June, p. 781–795, 2018. ISSN: 13858947, DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.170.

MUNIZ, E. P. et al. **Influence of heat-treatment environment on Ni-ferrite nanoparticle formation from coconut water precursor.** *Journal of Materials Science*, [s.l.], v. 48, n° 4, p. 1543–1554, 2013. ISSN: 00222461, DOI: 10.1007/s10853-012-6910-4.

NASEF, M. M.; NALLAPPAN, M.; UJANG, Z. **Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review.** *Reactive and Functional Polymers*, [s.l.], v. 85, p. 54–68, 2014. ISSN: 13815148, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.10.007.

NASSAR, M. Y. et al. **MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: An efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes.** *Journal of Molecular Liquids*, [s.l.], v. 225, p. 730–740, 2017. ISSN: 01677322, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.10.135.

NOMURA, K.; TERWILLIGER, P. **Self-dual Leonard pairs Phase transformation involved in the reduction process of magnesium in dolomite by ferrosilicon with additive of aluminum a.** [s.l.], p. 164–170, 2020.

OLADIPO, A. A.; GAZI, M. **High boron removal by functionalized magnesium ferrite nanopowders**. *Environmental Chemistry Letters*, [s.l.], v. 14, n° 3, p. 373–379, 2016. ISSN: 16103661, DOI: 10.1007/s10311-016-0554-6.

OLIVEIRA, L. et al. **Magnetic zeolites: A new adsorbent for removal of metallic contaminants from water**. *Water Research*, [s.l.], v. 38, n° 17, p. 3699–3704, 2004. ISSN: 00431354, DOI: 10.1016/j.watres.2004.06.008.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. **Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water**. *Carbon*, [s.l.], v. 40, n° 12, p. 2177–2183, 2002. ISBN: 3134995700, ISSN: 00086223, DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00076-3.

PARISH, S. **Ten Techniques for Building Quick Rapport With Anyone**. [s.l.], v. 163, p. 243–248, 2013.

PEIA, L. Z. et al. **Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process**. *Materials Research*, [s.l.], v. 13, n° 3, p. 339–343, 2010. ISSN: 15161439.

PENG, X.; LUAN, Z.; ZHANG, H. **Montmorillonite-Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration**. *Chemosphere*, [s.l.], v. 63, n° 2, p. 300–306, 2006. ISSN: 00456535, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.07.019.

PENG, X. et al. **Recovery of boric acid from salt lake brines by solvent extraction with 2-butyl-1-n-octanol**. *Hydrometallurgy*, [s.l.], v. 177, n° November 2017, p. 161–167, 2018. ISSN: 0304386X, DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.03.013.

POSSATO, L. G. et al. **Controlling the porosity and crystallinity of MgO catalysts by addition of surfactant in the sol-gel synthesis**. *Catalysis Today*, [s.l.], n° May, p. 1–7, 2018. ISSN: 09205861, DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.027.

PRAMANPOL, N.; NITAYAPAT, N. **Adsorption of reactive dye by eggshell and its membrane**. *Kasetsart Journal - Natural Science*, [s.l.], v. 40, n° SUPPL., p. 192–197, 2006. ISSN: 00755192.

PROVETI, J. R. C. et al. **Sol-gel proteic method using orange albedo pectin for**

obtaining cobalt ferrite particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, [s.l.], v. 75, nº 1, p. 31–37, 2015. ISSN: 15734846, DOI: 10.1007/s10971-015-3671-y.

REID, R. J. **Boron toxicity and tolerance in crop plants.** *Crop Improvement Under Adverse Conditions*, [s.l.], p. 333–346, 2013. ISBN: 9781461446330, DOI: 10.1007/978-1-4614-4633-0_15.

RISTIC, M. et al. **Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles.** *Journal of Molecular Structure*, [s.l.], v. 1140, p. 32–38, 2017. ISSN: 00222860, DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.09.067.

ROCHA, O. R. et al. **Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.** *Quimica Nova*, [s.l.], v. 35, nº 7, p. 1369–1374, 2012. ISSN: 01004042, DOI: 10.1590/S0100-40422012000700016.

SAFARI, S.; AZADI AGHDAM, M.; KARIMINIA, H. R. **Electrocoagulation for COD and diesel removal from oily wastewater.** *International Journal of Environmental Science and Technology*, [s.l.], v. 13, nº 1, p. 231–242, 2016. ISSN: 17352630, DOI: 10.1007/s13762-015-0863-5.

SALIHOGU, M. et al. **Ototoxicity of boric acid powder in a rat animal model.** *Brazilian Journal of Otorhinolaryngology*, [s.l.], v. 84, nº 3, p. 332–337, 2018. ISSN: 18088686, DOI: 10.1016/j.bjorl.2017.03.010.

SU, C.; SUAREZ, D. L. **Coordination of Mottod Boron: A FTIB Spectroscopic Study.** *Environmental Science and Technology*, [s.l.], v. 29, nº 2, p. 302–311, 1995. ISSN: 15205851, DOI: 10.1021/es00002a005.

TANG, Y. et al. **Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal.** *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 541, nº May, p. 434–446, 2017. ISSN: 18733123, DOI: 10.1016/j.memsci.2017.07.015.

TANG, Y. P. et al. **Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal.** *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 541, nº May, p. 434–446, 2017. ISSN: 18733123, DOI: 10.1016/j.memsci.2017.07.015.

TAYLOR, P.; PARKS, J. L.; EDWARDS, M. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology Boron in the Environment**. [s.l.], v. 3389, n° February 2013, p. 37–41, 2007. DOI: 10.1080/10643380590900200.

TU, K. L.; CHIVAS, A. R.; NGHIEM, L. D. **Effects of chemical preservation on flux and solute rejection by reverse osmosis membranes**. *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 472, p. 202–209, 2014. ISSN: 18733123, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.08.052.

WAHBA, A. M.; BAKR MOHAMED, M. **Structural and magnetic characterization and cation distribution of nanocrystalline $\text{CoFe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrites**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [s.l.], v. 378, n° 3, p. 246–252, 2015. ISSN: 03048853, DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.10.164.

WANG, L. et al. **Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites**. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 181–182, p. 72–79, 2012. ISBN: 1385-8947, ISSN: 13858947, DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.088.

WANG, L.; QI, T.; ZHANG, Y. **Novel organic-inorganic hybrid mesoporous materials for boron adsorption**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], v. 275, n° 1–3, p. 73–78, 2006. ISSN: 09277757, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.075.

WANG, Z. et al. **Structure and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrites synthesized by sol-gel and microwave calcination**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, [s.l.], v. 61, n° 2, p. 289–295, 2012. ISBN: 1097101126, ISSN: 09280707, DOI: 10.1007/s10971-011-2626-1.

WHO. **Guidelines for Drinking - water Quality**. [s.l.]: [s.n.], 2017. ISBN: 9789241549950.

WIDHIASTUTI, F. et al. **Electrocoagulation of boron by electrochemically co-precipitated spinel ferrites**. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 350, n° February, p. 893–901, 2018. ISSN: 13858947, DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.041.

WU, Q.; LIU, M.; WANG, X. **A novel chitosan based adsorbent for boron**

separation. *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 211, n° August 2018, p. 162–169, 2019. ISSN: 18733794, DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.070.

YAO, L. et al. **Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol-gel-hydrothermal route using spent Li-ion battery.** *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 680, p. 73–79, 2016. ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.092.

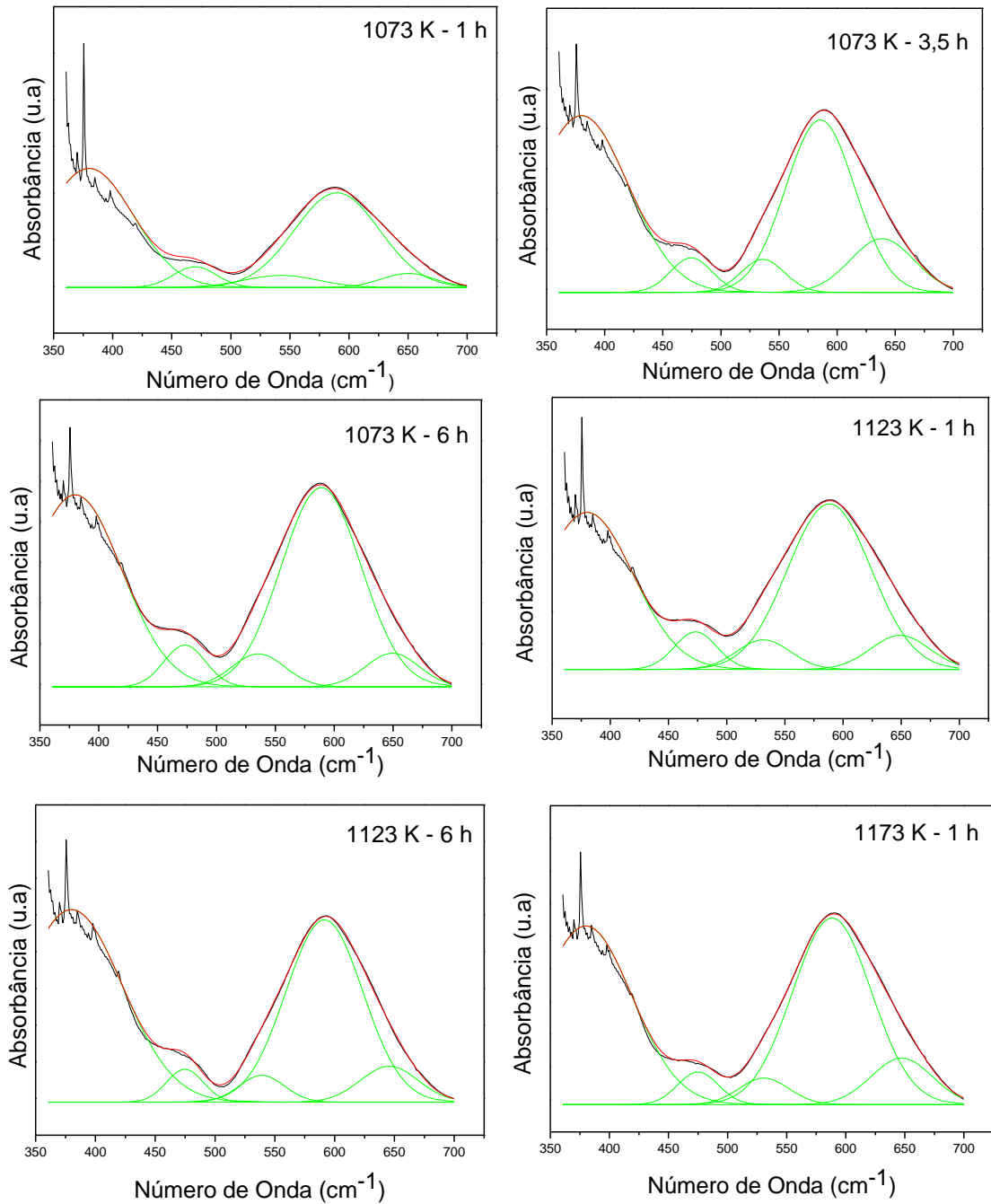
YE, H. et al. **Protein adsorption and desorption behavior of a pH-responsive membrane based on ethylene vinyl alcohol copolymer.** *RSC Advances*, [s.l.], v. 7, n° 35, p. 21398–21405, 2017.

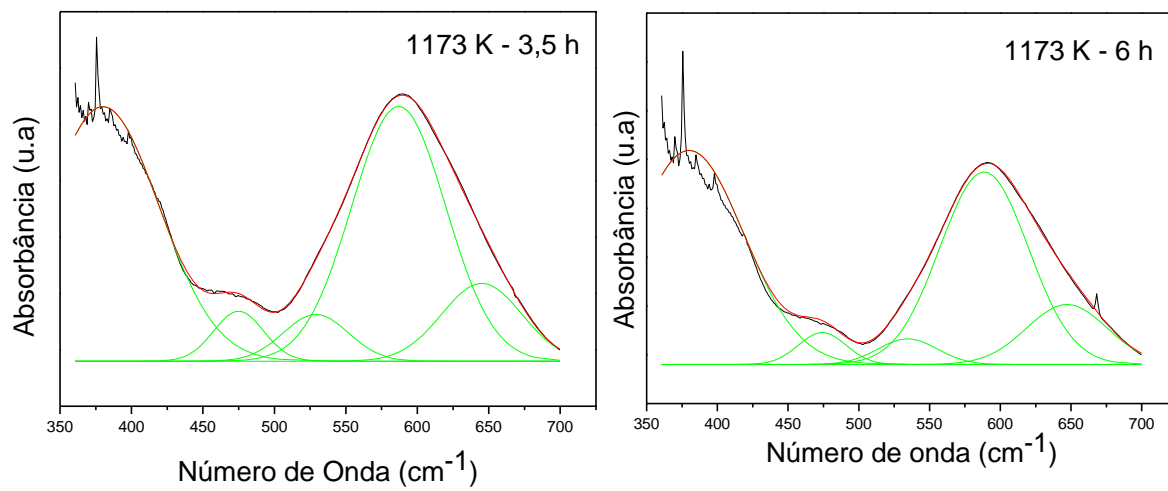
YONGZHONG, J. et al. **FT-IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate.** *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [s.l.], v. 56, n° 7, p. 1291–1297, 2000. ISSN: 13861425, DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00227-9.

APÊNDICE A

ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS FERRITAS DE COBALTO

Figura 37 - Deconvoluções das amostras de CoFe_2O_4 .



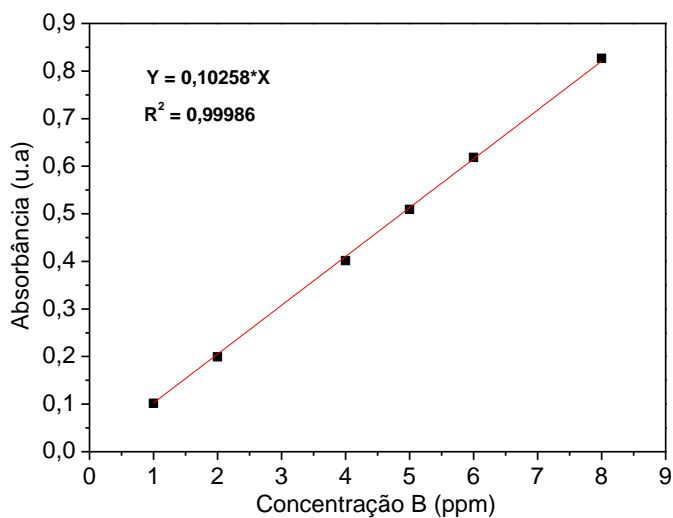


Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE B

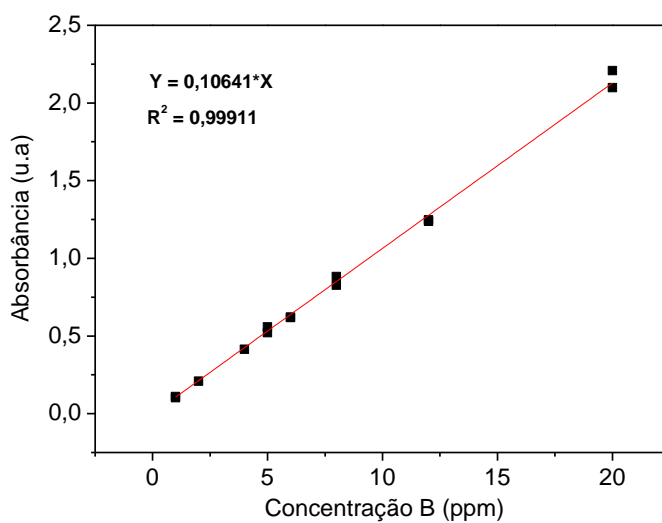
CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Figura 38 - Exemplo de curva de calibração utilizada para análise de soluções com concentração de 6 ppm de B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 - Exemplo de curva de calibração utilizada para análise da isoterma de adsorção com solução com concentração de até 80 ppm de B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE C

FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DOS MATERIAIS ATÉ A ADSORÇÃO

Figura 40 – Esquema do processo de produção dos materiais a adsorção de B.

