



Campus São Mateus  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

# **Desenvolvimento de um Sistema de Tratamento de Efluentes por Separação Magnética**

**WILLBRYNNER PEREIRA MARQUES**

São Mateus

2020

**WILLBRYNNER PEREIRA MARQUES**

**Desenvolvimento de um Sistema de Tratamento de Efluentes por  
Separação Magnética**

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

WILLBRYNNER PEREIRA MARQUES

## **Desenvolvimento de um Sistema de Tratamento de Efluentes por Separação Magnética**

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. José Rafael Cápuia Proveti**  
(UFES)  
Membro Interno

---

**Prof. Dr. Renato Nascimento Siqueira**  
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/13759?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 22:28

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/13918?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  
JOSE RAFAEL CAPUA PROVETI - SIAPE 2478403  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 10/04/2020 às 21:31

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/15495?tipoArquivo=O>

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

---

M357d Marques, Willbryner Pereira, 1994-  
Desenvolvimento de um Sistema de Tratamento de Efluentes por Separação Magnética / Willbryner Pereira Marques. - 2020.  
82 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. Água - Purificação. 2. Materiais magnéticos. 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

---

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe Solange e ao meu pai Braz por acreditar que seria possível, dando-me suporte e sempre me incentivando.

Ao meu orientador Eduardo Perini e coorientador Paulo Porto que nortearam minha caminhada frente aos desafios desse trabalho.

À Luana Miranda por me ajudar nas rotinas laboratoriais.

Ao técnico da UFES, Pedro Couto, por auxiliar com as medidas de DRX e FTIR.

Ao laboratório de Magnetometria e Efeito Mossbauer da Universidade Federal do Espírito Santo de Goiabeiras por emprestar o gaussímetro.

À Universidade Federal do Espírito Santo pelo desenvolvimento da pesquisa. Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001 e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado do Espírito Santo.



## RESUMO

Nesse estudo foi desenvolvido um sistema para captura de partículas magnéticas sintetizadas pelo método Sol-Gel. Além disto, foi estudada a aplicação destas partículas na remoção de boro em amostras sintéticas. Os materiais magnéticos estudados consistem em: compósito de ferrita de níquel (comp-Ni), compósito de ferrita de cobalto (comp-Co), e ferrita de cobalto pura (FCo). Esses materiais foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Nos estudos utilizando comp-Co foi avaliado de que forma a concentração da suspensão e o tempo de residência na CSM influênciam na eficiência de captura de material adsorvente (ECMA). Para isso, as concentrações de suspensão e tempo de residência utilizados encontram-se na faixa de 1,3333-12,0000 g.L<sup>-1</sup> e 0,5-1 min, respectivamente. Estes fatores mostram-se significantes no processo de separação magnética. Ao manter o tempo de residência constante, há uma concentração para a qual a ECMA é máxima de forma que para além dessa concentração o sistema tende a ser mais ineficiente. Para uma concentração constante, a ECMA aumenta com o tempo de residência. A ECMA para o comp-Ni e FCo foi determinada para uma concentração de 9,26 g.L<sup>-1</sup> e tempo de residência na faixa de 0,5-1 min. A substituição de 75% de FCo por MgO para formação do comp-Co diminuiu a capacidade da CSM em capturar esse material. Ao comparar a ECMA do comp-Co e do comp-Ni verificou-se pouca divergência entre os resultados, uma redução de ECMA média menor que 5% para comp-Ni. Em contra partida, quando se trata de remoção de boro, o comp-Ni removeu cerca de 12 % a mais do que o comp-Co. Os experimentos de adsorção foram realizados com uma água sintética contendo 6 ppm de boro a qual foi mantida em agitação (750 rpm) por 48 h com 9,26 g.L<sup>-1</sup> de material adsorvente (comp-Co e comp-Ni). Após processo de adsorção com comp-Ni, com a remoção média de 63,25% de boro, foi possível levar a água sintética a uma concentração útil para irrigação, abaixo de 2,5 ppm.

Palavras-chave: Separação magnética. Boro. Tratamento de efluente. Ferrita de Cobalto. Ferrita de Níquel. Óxido de Magnésio.

## ABSTRACT

In this study, a system was developed to capture magnetic particles synthesized by the Sol-Gel method. These particles were also used to remove boron in synthetic samples. The magnetic materials consist of: nickel ferrite composite (comp-Ni), cobalt ferrite composite (comp-Co), and pure cobalt ferrite (FCo). These materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques. In the comp-Co experimental planning, it was evaluated how the suspension concentration and the residence time in the reactor influence the efficiency of capture of adsorbent material (ECMA). For this, the suspension concentrations and residence time used are in the range of 1.3333-12.0000 g.L<sup>-1</sup> and 0.5-1 min, respectively. Both factors are significant in the magnetic separation process. By keeping the residence time constant, there is a concentration at which the ECMA is maximum so that in higher concentrations the system tends to be more inefficient. For constant concentration, ECMA increases with residence time. ECMA for comp-Ni and FCo was determined for a concentration of 9.26 g.L<sup>-1</sup> and residence time in the range of 0.5-1 min. The substitution of 75% FCo for MgO to form the comp-Co the ability of CSM to capture this material decreases. Comparing the ECMA of the comp-Co and the comp-Ni, there was little divergence between the results, a reduction of ECMA less than 5% for comp-Ni was observed. On the other hand, when it comes to removing boron, comp-Ni removed about 12% more than comp-Co. The adsorption experiment was carried out with synthetic effluent containing 6 ppm of boron which was kept in agitation (750 rpm) for 48 h with 9.26 g.L<sup>-1</sup> of adsorbent material (comp-Co and comp Ni). After the adsorption process with comp-Ni, it was possible to reach a useful concentration for irrigation, below 2.5 ppm,

Key words: Magnetic separation. Boron. Wastewater treatment. Cobalt Ferrite. Nickel Ferrite. Magnesium Oxide.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Diagrama das subredes A e B e dos momentos magnéticos no $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	19
<b>Figura 2</b> - Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica. ....	20
<b>Figura 3</b> – Evolução de publicações relacionadas à magnetoforese entre 1993 e 2019 .....	25
<b>Figura 4</b> – Mecanismos de quebra de aglomerados.....	28
<b>Figura 5</b> - Esquema do processo de preparo solução de pectina .....	36
<b>Figura 6</b> - Esquema do processo de preparo da ferrita de cobalto e ferrita de níquel.....	37
<b>Figura 7</b> - Esquema do processo de preparo do óxido de magnésio. (a) Preparo do precursor e (b) do óxido de magnésio.....	38
<b>Figura 8</b> – Foto ilustrativa do difratômetro de raios-X Rigaku Miniflex 600 .....	39
<b>Figura 9</b> – Procedimento do método Azometina-H.....	40
<b>Figura 10</b> – Desenho esquemático do equipamento de separação magnética. ....	42
<b>Figura 11</b> - Esquema de captura de material magnético pela CSM e dimensionamento (as cotas estão expressas em cm).....	42
<b>Figura 12</b> – (a) Exemplo de pulsos gerados para diferentes ciclos de trabalhos do PWM. (b)-(c) Esquema da bomba peristáltica acoplada em um PMW.....	44
<b>Figura 13</b> – Arranjos dos ímãs no suporte da CSM e pontos a serem medidos para mapeamento da densidade de fluxo magnético na CSM (as cotas estão expressas em cm). ....	45
<b>Figura 12</b> – Procedimento de avaliação do eficiência de captura do material adsorvente. ....	46
<b>Figura 15</b> – Procedimento de determinação da porcentagem de boro removido em cada etapa do processo de separação magnética.....	47
<b>Figura 16</b> – Difratogramas das amostra de: I - $\text{MgO}$ ; II - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (FCo); III – $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (FNi); IV - Comp-Co; e V - Comp-Ni. ....	51
<b>Figura 16</b> – Curva de calibração do método Azometina-H .....	52
<b>Figura 18</b> – Curva de calibração da bomba peristáltica.....	53
<b>Figura 19</b> – Densidade de fluxo magnético na câmara de sepação magnética (a) para $y = 0$ cm; (b) para $x = 0$ cm.....	54
<b>Figura 20</b> - Resultados ECMA da câmara de separação magnética em função da (a) concentração de comp-Co e (b) vazão.....	55

<b>Figura 20</b> – Eficiência de recuperação da câmara de separação magnética em função da vazão e do tipo de material magnético empregado .....	58
<b>Figura 21</b> – Porcentagem de boro removido após 48 h em velocidade de agitação de 750 rpm (I), antes da separação magnética (II), e no efluente tratado (após separação magnética) (III). .....	59
<b>Figura 22</b> – Curva de calibração para o método Azometina H proposto por LÓPEZ et al. (1993). .....	73
<b>Figura 23</b> – Resultados para cinética de adsorção usando 0,5 e 1 g/L de ferrita de cobalto. ....	74

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> – Resultados obtidos pelo método de Rietveld usando o software MAUD. ....	50
---	----

## LISTA DE SÍMBOLOS

B	Densidade de fluxo magnético	tesla
C	Concentração de boro no tempo t	mg.L <sup>-1</sup>
C <sub>Ads</sub>	Concentração de material adsorvente	g.L <sup>-1</sup>
C <sub>e</sub>	Concentração no equilíbrio	mg.L <sup>-1</sup>
C <sub>i</sub>	Concentração inicial de boro	mg.L <sup>-1</sup>
H	Campo magnético	A.m <sup>-1</sup>
K <sub>S</sub>	Constante relacionada a forma do cristalito	-
M	Magnetização	A.m <sup>-1</sup>
m	Massa de ferrita	g
Q <sub>B</sub>	Vazão da bomba	ml.min <sup>-1</sup>
β	Largura do pico a meia altura	radiano
μ	Permeabilidade magnética	henry.m <sup>-1</sup>
μ <sub>0</sub>	Permeabilidade magnética no vácuo	henry.m <sup>-1</sup>
λ	Comprimento de onda	nm
τ	Diâmetro médio dos cristalitos	nm
τ <sub>r</sub>	Tempo de residência	min
χ	Susceptibilidade magnética	adimensional (SI)

## LISTA DE SIGLAS

Comp-Co	Compósito de ferrita de cobalto
Comp-Ni	Compósito de ferrita de níquel
CSM	Câmara de separação magnética
DRX	Difração de Raios-X
ECMA	Eficiência de captura de material adsorvente
FCo	Ferrita de cobalto
FNi	Ferrita de Níquel
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
ICSD	<i>Inorganic Cristal Structure Database</i>
PBR	Porcentagem de remoção de boro

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>ÓXIDOS METÁLICOS</b> .....	18
2.1	Propriedades magnéticas .....	18
2.2	Ferritas .....	19
2.3	Síntese de óxidos pelo método Sol-gel.....	21
2.4	Ferrita de cobalto, ferrita de níquel e compósitos .....	22
<b>3</b>	<b>SEPARAÇÃO MAGNÉTICA</b> .....	24
3.1	Fundamentos e teoria.....	25
3.2	Formação e ruptura de aglomerados.....	27
3.3	Efeitos de variáveis de processo na magnetoforese.....	30
3.4	Aplicações industriais da magnetoforese .....	32
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
4.1	Materiais .....	35
4.1.1	Reagentes .....	35
4.2	Preparo da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), MgO e compósitos .....	36
4.2.1	Ferrita de cobalto e ferrita de cobalto .....	36
4.2.3.	Óxido de magnésio .....	37
4.2.4.	Compósitos .....	38
4.3	Métodos analíticos.....	38
4.3.1	Difração de raios-X.....	38
4.3.2	Determinação da concentração de boro pelo método Azometina H.....	39
4.3.2.1	Curva de calibração.....	40
4.4	Sistema de separação magnética.....	41
4.4.1	Montagem do sistema de separação magnética .....	41



	12
4.4.2	Calibração da bomba peristáltica ..... 43
4.4.3	Escolha da fonte de campo magnético..... 44
4.5	Técnicas experimentais para determinação da eficiência do sistema..... 46
4.5.1	Determinação da quantidade de nanopartículas magnéticas retidas na CSM..... 46
4.5.2	Capacidade de adsorção dos óxidos metálicos ..... 47
4.5	Planejamento experimental..... 48
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> ..... 50
5.1	Caracterização dos materiais adsorventes ..... 50
5.1.1	Difração de Raios-X ..... 50
5.2	Curva de calibração para o método Azometina H..... 52
5.3	Curva de calibração da bomba peristáltica ..... 52
5.4	Densidade de fluxo magnético na câmara de separação magnética ..... 53
5.5	Eficiência do sistema de separação magnética ..... 54
5.5.1	Variando tempo de residência e concentração do composto de cobalto..... 54
5.5.2	Variando vazão e o tipo de material adsorvente ..... 57
5.5.3	Estudo da capacidade de adsorção ..... 58
	<b>CONCLUSÃO</b> ..... 61
	<b>REFERÊNCIAS</b> ..... 62
	<b>ANEXO A – Testes preliminares de adsorção com ferrita de cobalto</b> ..... 72
A.1	Determinação da concentração de boro pelo método Azometina H proposto por LÓPEZ et al. (1993) ..... 72
A.2	Cinética de adsorção..... 72
	<b>ANEXO B – Testes preliminares do sistema de separação magnética</b> ..... 75
	<b>ANEXO C – Estudo de adsorção com diversos óxidos metálicos</b> ..... 77
	<b>ANEXO D – Tratamento estatísticos</b> ..... 79

D.1	Densidade de fluxo magnético na câmara de separação magnética.....	79
D.2	Superfície de resposta da ECMA.....	80
D.3	Gráficos 2D da superfície de resposta.....	82
a)	Para tempo de residência constante.....	82
b)	Para concentração de material adsorvente constante.....	82

## 1 INTRODUÇÃO

O boro é um composto largamente empregado em indústrias como a de vidro, eletrônicos, cerâmicas, farmacêuticos, inseticidas, etc., sendo a de vidro a maior consumidora em relação as citadas (GUAN et al., 2016). Remy e colaboradores (REMY et al., 2005) informaram que as origens da contaminação da água por boro podem ser de um processo natural ou ainda como resultado de atividades humanas. A *World Health Organization* (WHO) orienta níveis de boro inferiores a 2,4 ppm para água potável (WHO, 2011).

Em geral águas subterrâneas e pluviais tem teor de boro dentro do limite, exceto na vizinhança de minas de borato e de locais onde há descarga industrial, cuja concentração pode alcançar 7 mg.L<sup>-1</sup> (SIMONNOT et al., 2000). Segundo Xu e Jiang (XU e JIANG, 2008), a concentração de boro na água do mar é em média 4,5 mg.L<sup>-1</sup>.

Embora o boro seja essencial para as plantas, necessita-se apenas de quantidades relativamente pequenas para que se torne tóxico (ALMEIDA, 2010). Além disso, o boro é nocivo devido sua alta solubilidade em água (CHONG et al., 2009). Segundo Pohanish (POHANISH, 2012), a solubilidade de ácido bórico em água é de 45 g.L<sup>-1</sup> a 20 °C e sua concentração letal 50% (LC<sub>50</sub>, 72 h) é 178 mg.L<sup>-1</sup> para *goldfish* (peixe dourado).

Como muitos efluentes são encaminhados direto do seu ponto de descarga para o local de reuso, podendo apresentar desvantagens no uso para a irrigação e consumo (ALMEIDA, 2010; KABAY et al., 2004), e já que há uma crescente escassez de fontes de água potável, o tratamento de água por métodos cada vez mais eficientes tem se tornado uma prioridade moderna (WANG et al., 2013). Dentre os métodos empregados na remoção de boro em água pode-se citar o uso de resinas de troca iônica seletivas (NADAV, 1999; ÖZTÜRK; KÖSE, 2008), filtração por adsorção em membrana (WOLSKA; BRYJAK; KABAY, 2010), eletrocoagulação (EZECHI et al., 2014; ISA et al., 2014), processos híbridos (GÜLER et al., 2011), e adsorção (BOUGUERRA et al., 2008; KAVAK, 2009; LIU et al., 2009).

Para Ho e Mckay (HO e MCKAY, 1999), processos de sorção tem um papel muito importante no tratamento de águas residuais quando bem projetados. Entende-se que, quando a regeneração do material adsorvente é factível, o custo do processo de tratamento por sorção pode ser competitivo em relação a outros processos. Em processos de sorção, a grande vantagem no uso

de partículas magnéticas (PMs) como as ferritas, é a possibilidade de removê-las com a aplicação de um campo magnético. Isso tende a facilitar a manipulação e recuperação do material.

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no intuito de aplicar partículas magnéticas na remoção de impurezas oriundas de águas residuais por sorção, tais como: utilização de pó de ferrita do tipo espinélio ( $MFe_2O_4$ , em que M é um metal divalente) a fim de adsorver óleo e graxa contidos em águas residuais (CORTOPASSI et al., 2011); aplicação de polímeros de ciclodextrina / nanocompósitos de  $Fe_3O_4$  na remoção seletiva de metais pesados em águas residuais (BADRUDDOZA et al., 2013; ZHANG, Xiaobao; WANG; YANG, 2014); utilização de ferrita de magnésio funcionalizada com glicidol e álcool polivinílico para remoção de boro (OLADIPO; GAZI, 2016).

Oladipo e Gazi (OLADIPO e GAZI, 2016), ao utilizar a ferrita de magnésio por 4 ciclos, observaram que a eficiência de remoção de boro manteve-se no intervalo de 82-93 %. Foi também constatado alta adsorção, cerca de 68,9, 45,5 e 33,2 mg/g para partículas funcionalizadas com glicidol, álcool polivinílico e ferritas de magnésio pura, respectivamente. Esses resultados foram obtidos para pH 7,0 quando utilizadas partículas funcionalizadas com glicidol e pH 10 para as partículas funcionalizadas álcool polivinílico, respectivamente.

A remoção de boro utilizando ferritas formadas em um processo de eletrocoagulação que utiliza o ferro como eletrodo de sacrifício foi estudada por Widhiastuti e colaboradores (WIDHIASTUTI et al., 2018). Os autores obtiveram a maior remoção de boro (95 % para um tempo de contato de 30 min) quando utilizaram cloreto de níquel como eletrólito de suporte.

Liu e colaboradores (LIU et al., 2009) estudaram a adsorção de boro por partículas de  $Fe_3O_4$  e dois compósitos contendo essas partículas variando o pH inicial e a força iônica da solução. As partículas de  $Fe_3O_4$  funcionalizadas com Bis (3-trimetoxisililpropil) amina foram as que apresentaram maior capacidade de adsorção ao variar ambos os parâmetros, cujo melhor resultado de adsorção (38 mmol/kg) foi obtido quando o pH inicial da solução foi 6 e a concentração de boro e  $MgCl_2$  na solução foi 2 e 0 M, respectivamente.

Para remoção de boro, Cengeloglu e colaboradores (CENGELGLU et al., 2007) utilizaram lama vermelha neutralizada com uma composição de 39,7 % em massa de  $Fe_2O_3$  e tamanho de partícula menor que 10  $\mu m$ . Os testes foram realizados sob uma agitação de 500 rpm e temperatura de 25 °C. Observou-se nos testes com concentração de boro de 43 ppm, concentração de lama vermelha de 4  $g.L^{-1}$ , que a melhor capacidade de adsorção de boro

(9,686 mg.<sup>-1</sup>) ocorreu para pH 7, e que nos primeiros 20 min a porcentagem de boro removido atingiu o máximo (cerca de 90 %).

Assim, partículas compostas por ferritas têm demonstrado capacidade de adsorver boro. Entretanto, é necessário garantir que estas partículas não cheguem ao meio ambiente. Isso pode ser feito por sistema de separação magnética, que consiste na aplicação de um gradiente de campo magnético o qual desloca partículas magnéticas para regiões de campo mais intensas. Esse fenômeno é chamado de magnetoforese (HUTCHINS; DOWNEY, 2019).

Diversos estudos vêm sendo realizados com separação magnética para remoção de: óleo e graxa empregando ferrita como material adsorvente (LI et al., 1993); piritita proveniente da mineração de carvão (USLU; ATALAY; AROL, 2003); metais pesados em efluentes de siderúrgicas (HARTIKAINEN; NIKKANEN; MIKKONEN, 2005; OBERTEUFFER et al., 1975); magnetita em lama de ouro (AUBREY JR et al., 1971); e remoção de fosfato em planta de tratamento de esgoto (BOOKER et al., 1994; VAN VELSEN et al., 1991).

O objetivo principal desse trabalho foi desenvolver um equipamento de separação magnética para recuperação de partículas magnéticas e avaliar a viabilização deste em tratamento de efluentes, embora tenha sido testado efluentes contendo boro. Quanto a eficiência do equipamento, no presente estudo foram avaliados os efeitos da vazão de alimentação, da concentração e do tipo de material adsorvente tanto na remoção das partículas magnéticas dentro da câmara de separação (CSM) quanto na redução da concentração de boro do afluente.

Esse trabalho encontra-se dividido nas seguintes seções:

No Capítulo 1 é feita uma contextualização do problema ao qual esse trabalho pretende resolver. Dessa forma, fala-se sobre o uso de água contaminada por boro, a utilização de processos de adsorção na remoção de boro, e a captura de materiais magnéticos e adsorventes por meio da separação magnética. Por fim, são estabelecidos os objetivos gerais e específicos do trabalho.

No Capítulo 2 descreve-se as propriedades dos óxidos metálicos, principalmente das ferritas do tipo espinélio; a síntese pelo método Sol-Gel e como o tempo e a temperatura de calcinação, bem como o método de síntese influenciam nas propriedades do material.

No Capítulo 3 discutem-se os princípios da magnetoforese e de que forma as variáveis tempo de separação e concentração da dispersão influenciam na capacidade de separação magnética. Além disso, são apresentados exemplos de aplicações industriais da separação magnética.

No Capítulo 4 são descritos os materiais empregados na montagem do sistema de separação magnética e na síntese dos materiais magnéticos/adsorventes. Constatam, também, os métodos analíticos utilizados para caracterização dos materiais sintetizados, para determinação de boro nas amostras, e para determinação da eficiência do sistema de separação magnética.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados de caracterização dos materiais sintetizados, as curvas de calibração da bomba peristáltica e do método azometina-H, bem como o mapeamento da densidade de fluxo magnético na câmara de separação magnética. Também discute-se, os resultados de eficiência de captura por separação magnética e de adsorção dos diferentes materiais empregados.

## 2 ÓXIDOS METÁLICOS

Nesse capítulo serão apresentadas informações sobre os óxidos metálicos. O capítulo será dividido em seções como: Propriedades magnéticas de óxidos metálicos e síntese de óxidos metálicos pelo método Sol-gel.

### 2.1 Propriedades magnéticas

Toda substância apresenta algum tipo de comportamento magnético que dependerá da distribuição eletrônica no átomo, a qual definirá se apresenta ou não um momento magnético na ausência de um campo magnético aplicado (ASKELAND; WRIGHT, 2016).

Quando um material é submetido a um campo magnético, a densidade de fluxo magnético varia de acordo com a maneira que os dipolos magnéticos permanentes e induzidos interagem com o campo. Dessa forma, a densidade de fluxo ou indução magnética é expressa por (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012)

$$B = \mu H \quad (1)$$

Em que  $\mu$  é a permeabilidade magnética do material no campo, e  $H$  é o campo magnético.

A magnetização ( $M$ ) representa uma contribuição na densidade de fluxo magnético devido ao alinhamento dos momentos magnético do material com o campo aplicado. Assim, a densidade de fluxo magnético pode ser reescrita como (ASKELAND; WRIGHT, 2016; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012)

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2)$$

Em que  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo.

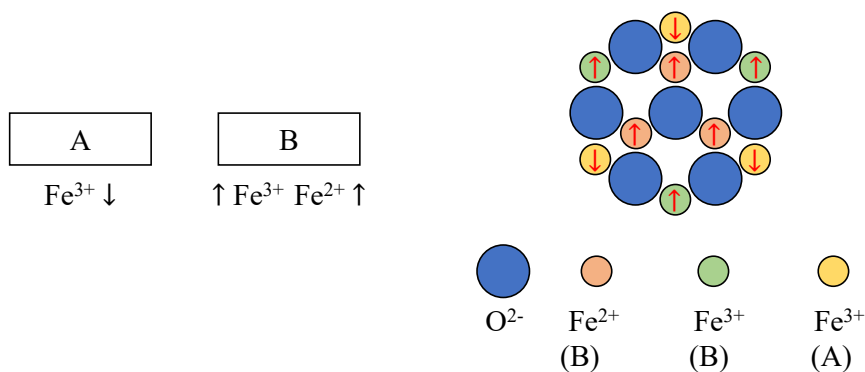
Um parâmetro útil para explicar o comportamento magnético de um material é a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) que é a razão entre a magnetização e o campo aplicado (JILES, 1991).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3)$$

Para materiais ferrimagnéticos, a rede cristalina pode ser dividida em duas (ou mais) subredes atômicas. Considerando as subredes como A e B (**Figura 1**), estas possuem momentos magnéticos com orientação que tende a ser antiparalela abaixo da temperatura de Curie,  $T_c$

(BUSCHOW, 2003). Os momentos magnéticos dessas subredes possuem módulos distintos havendo, portanto, um momento magnético resultante. Esse tipo de magnetismo é bastante comum em óxidos que possuem momento magnético líquido como as ferritas (COEY, 2010).

**Figura 1** – Diagrama das subredes A e B e dos momentos magnéticos no  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Fonte:** Adaptado de COEY (2010), e CALLISTER JR e RETHWISCH (2012).

## 2.2 Ferritas

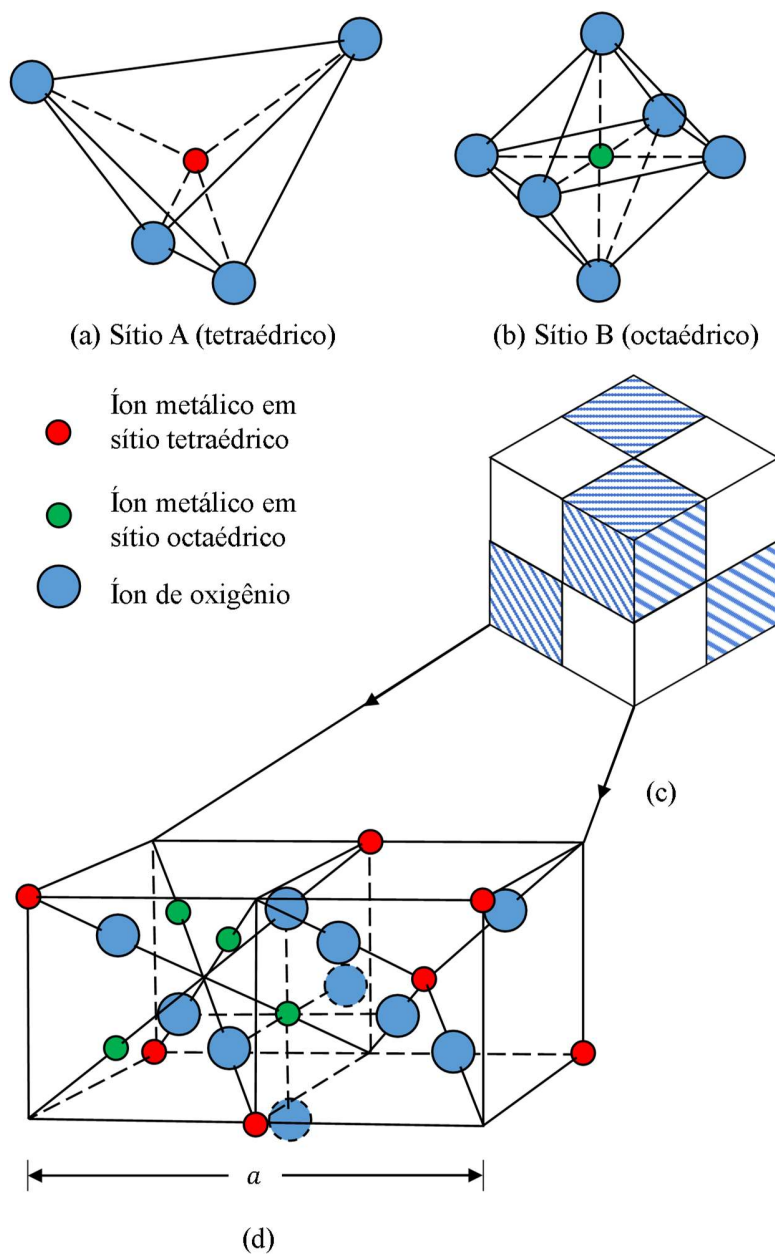
Ferritas são compostos químicos com fórmula geral  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$  em que  $\text{M}^{2+}$  é um íon metálico bivalente. As ferritas formadas pelos sete principais íons bivalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) possuem a mesma estrutura cristalina, chamada de espinélio. O termo espinélio refere-se a uma gama de minerais que possuem uma fórmula geral do tipo  $\text{AB}_2\text{X}_4$ . A célula unitária do espinélio consiste de 32 íons de oxigênio, 16 íons em interstícios octaédricos (sítios B), e 8 íons em interstícios tetraédricos (sítios A) (BROCKMAN, 1951). Na **Figura 2** é mostrada a estrutura cristalina de uma ferrita cúbica.

Quanto a forma de preenchimento dos sítios A e B, os espinélios podem ser classificados como normais, inversos ou mistos (ODIO; REGUERA, 2017; REDDY; YUN, 2016).

Quando os sítios A são ocupados por cátions  $\text{M}^{2+}$  e os sítios B são ocupados por cátions  $\text{Fe}^{3+}$ , a ferrita é chamada de espinélio normal (MATHEW; JUANG, 2007). A distribuição de sítios pelo agrupamento de cátions pode ser descrita pela fórmula molecular  $[\text{M}^{2+}](\text{Fe}_2^3+)\text{O}_4$ , em que [] e () representam os cátions ocupando os sítios A e B, respectivamente (ANDERSEN et al., 2018; KNOTT, 1989). As ferritas de zinco e de cádmio tem essa estrutura e são paramagnéticas (CULLITY; GRAHAM, 2009).



**Figura 2** - Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica.



**Fonte:** CULLITY; GRAHAM (2009, p.179).

Se os sítios A são ocupados por cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e os sítios B são aleatoriamente ocupados por  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , a estrutura é dita como espinélio inverso (MATHEW; JUANG, 2007). Neste caso, a fórmula para ferrita pode ser escrita como  $[\text{Fe}^{3+}](\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$  (ANDERSEN et al., 2018; KNOTT,

1989). As ferritas de níquel e de cobalto tem essa estrutura e são ferrimagnéticas (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Em estrutura de espinélio misto, a ocupação dos sítios ocorre de forma intermediária entre a estrutura normal e inversa, cuja equação pode ser expressa na fórmula  $[M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+}](M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+})O_4$  (ANDERSEN et al., 2018; KNOTT, 1989). O grau de inversão,  $\delta$ , de uma ferrite pode ser alterado de acordo com o método de síntese e tratamento térmico (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Ferritas podem também ser preparadas usando dois ou mais tipos de íons bivalentes, como exemplo  $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_3$  (MOUALLEM-BAHOUT; BERTRAND; PEÑA, 2005).

Na síntese dos óxidos metálicos diversos fatores podem influenciar suas propriedades magnéticas e o tamanho dos grãos. Esses fatores serão discutidos na seção seguinte.

### 2.3 Síntese de óxidos pelo método Sol-gel

O método sol-gel tem se mostrado bastante útil no preparo de nanocompósitos magnéticos. *Sols* são dispersões de partículas coloidais, com diâmetro de 1-100 nm, em um líquido. *Gel* é uma estrutura com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas com tamanho médio maior que um micrômetro (HENCH; WEST, 1990), sendo formado pela gelificação do *sol* (LOPES et al., 2014).

Esse método foi empregado por MUNIZ et al. (2013) na síntese de nanopartículas de ferrita de níquel. Foi utilizado água de coco no preparo do precursor. Testes foram realizados com as NPMs submetidas a diferentes temperaturas no tratamento térmico. Foi observado que o tamanho dos grãos aumenta com a temperatura de tratamento térmico.

PROVETI et al. (2015) sintetizaram ferritas de cobalto pelo método sol-gel utilizando pectina oriunda do albedo da laranja. A síntese das NPMs foi feita utilizando diferentes concentrações de pectina, bem como variando o tempo de calcinação. Constatou-se que o tamanho dos grãos em função do tempo de tratamento térmico não apresentou crescimento para uma solução de 4 % de pectina, enquanto para solução de 6 % de pectina o tamanho dos grãos tendeu a crescer com o tempo de tratamento térmico.

A síntese de MgO e aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ) pelo método sol-gel utilizando ácido cítrico no preparo do precursor foi estudada por PEI et al. (2010). Foram geradas partículas

de MgO de forma esférica regular e diâmetro aproximado de 100 nm após calcinação do precursor de MgO a 800 °C. A calcinação do precursor de MgO também foi feita a 400 e 600 °C, entretanto o autor pontua que a temperatura apropriada de calcinação é 800 °C para que haja formação uma estrutura cubica altamente cristalina. O material obtido a partir da calcinação do precursor de  $MgAl_2O_4$  a 1200 °C é composto por  $MgAl_2O_4$  de estrutura cúbica e com morfologia irregular. O tamanho na maioria das partículas de  $MgAl_2O_4$  foi de 2  $\mu m$ , embora uma pequena parcela apresentou tamanho maior que 10  $\mu m$ .

#### 2.4 Ferrita de cobalto, ferrita de níquel e compósitos

O método e as condições de preparo influenciam de forma significativa a magnetização de saturação das NPMs. Em estudos realizados por Ajroudi e colaboradores (AJROUDI et al., 2014) visando investigar as propriedades magnéticas, térmicas e elétricas de NPMs de ferrita de cobalto preparadas pela rota solvotérmica, foi observado que a magnetização de saturação para  $CoFe_2O_4$  com tamanho médio de 6,8 nm e a 300 K é 84  $emu.g^{-1}$ , valor próximo ao obtido ferrita de cobalto em “*bulk*”<sup>1</sup> a 10 K (90  $emu.g^{-1}$ ).

George e colaboradores (GEORGE et al., 2015) mostram em seu trabalho que nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  preparadas pelo método sol-gel com diâmetro médio de 18 nm apresentam magnetização de saturação de 30  $emu.g^{-1}$ , menor que a encontrada em “*bulk*” (80  $emu.g^{-1}$ ). Essa diferença na magnetização de saturação é explicada como resultado de defeitos na superfície e na morfologia das NPMs que leva a uma não colinearidade (isto é, não alinhamento ao longo de um eixo em particular) dos momentos magnéticos na sua superfície.

NPMs ultrafinas de ferrita de cobalto foram preparadas por Rao e colaboradores (RAO et al., 2015) através do método sol-gel. O aumento de temperatura de calcinação tendeu a aumentar o diâmetro da partícula e a magnetização de saturação. A magnetização de saturação da NPM foi 78,06  $emu.g^{-1}$  para uma temperatura de tratamento térmico de 1000 °C, cerca de 1,8 e 1,6 vezes maior que nas temperaturas de 400 e 500 °C, respectivamente.

---

<sup>1</sup> O termo em inglês “*bulk*” refere-se aos sistemas/materiais volumosos e massivos que podem apresentar propriedades distintas daquelas observadas em um sistema nanoestruturado (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014).

A dependência da magnetização com a temperatura de calcinação do precursor para ferritas de níquel de  $24(\pm 4)$  nm sintetizadas pelo método de coprecipitação foi avaliada por Maaz e colaboradores (MAAZ et al., 2010), que analisou a curva de magnetização das NPMs em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas. Foi pontuado que uma das principais características da curva de magnetização é que a magnetização não atinge a saturação em baixas temperaturas, mesmo quando aplicado um grande campo magnético (40 kOe). Maaz e colaboradores (MAAZ et al., 2010) justificaram tal efeito como resultado da desordem dos *spins* na superfície das nanopartículas, o que dificulta o alinhamento das NPMs com o campo magnético.

Resultados semelhantes foram obtidos por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2010) ao estudar a dependência das propriedades magnéticas em função da temperatura de ferritas de cobalto sintetizadas pela rota hidrotérmica. Para uma histerese medida a 10 K, mesmo aplicando-se 80 kOe não foi possível alcançar a magnetização de saturação.

A mistura de compostos não solúveis entre si gera materiais que podem apresentar propriedades intermediárias dos compósitos puros, ou manter as propriedades se adequando a um melhor manuseio ou estabilidade (DE ABREU et al., 2018).

No estudo realizado por de Abreu e colaboradores (DE ABREU et al., 2018), as NPMs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram revestidas com MgO e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na proporção de 1:5. A  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pura,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  revestida com MgO, e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  revestida com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  apresentaram magnetização de saturação 55,7, 27,5, e 12,2  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dessa forma, o tipo de material empregado no revestimento da ferrita afeta o sinal magnético máximo,  $M_{H\text{máx}}$ , reduzindo-o de 2 a 5 vezes quando comparado com a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pura.

### 3 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

A separação magnética consiste em aplicar um gradiente de campo magnético em um fluido no intuito de separar partículas magnéticas (SILVA, 2010). A migração das partículas relativo ao fluido para uma região em que o gradiente de densidade de fluxo magnético tende a ser maior ou menor é conhecido como magnetoforese (LEONG et al., 2015). Denomina-se magnetoforese positiva quando partículas magnéticas suspensas são atraídas para regiões de maior gradiente de densidade de fluxo – nesse caso, a magnetização volumétrica do fluido é menor que a das partículas. Entretanto, entende-se por magnetoforese negativa a repulsão de partículas em relação ao ímã devido à força de empuxo magnético – nesse caso, o fluido é mais magneticamente responsivo do que as partículas (LIANG, 2013). Esse fenômeno vem sendo explorado em para separação e beneficiamento de sólidos suspensos em líquidos (JONES, 1995), bem como em aplicações ambientais (YING et al., 2004).

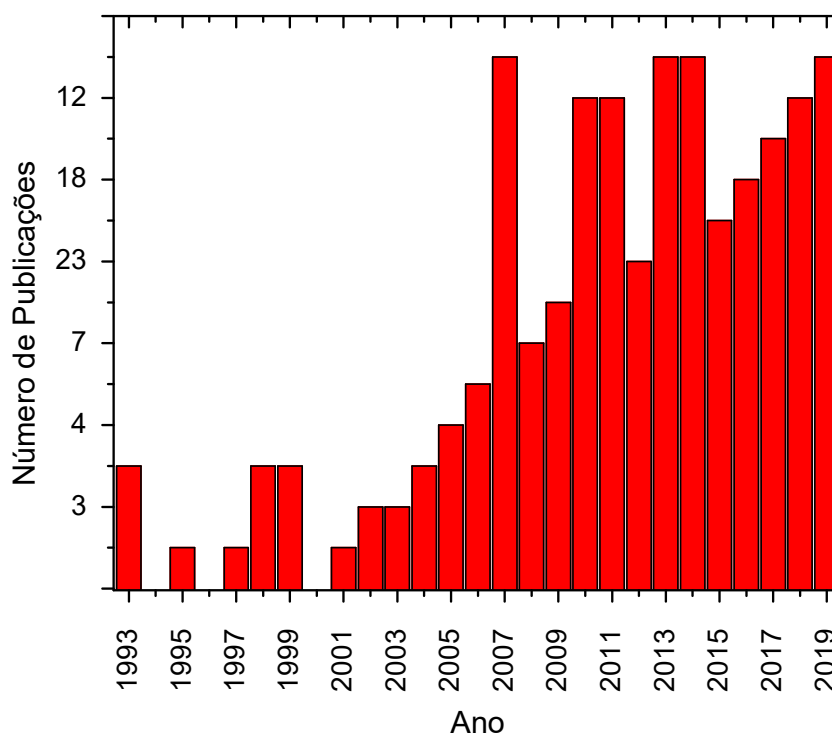
A separação de partículas baseadas na diferença de susceptibilidade magnética tem como principal atributo ser altamente específica, pois grande parte dos materiais não respondem fortemente aos campos magnéticos. Estudos vêm sendo realizados para separação magnética de alto gradiente ( $\nabla B > 1000 \text{ T/m}$ ) e baixo gradiente ( $\nabla B < 100 \text{ T/m}$ ). Entretanto, Lim e colaboradores (LIM et al., 2014) apontam algumas desvantagens para tecnologias com alto gradiente como o alto custo inicial de investimento para implantação do separador; e, difícil modelagem do processo de separação devido a presença de um campo magnético heterogêneo. De acordo com Leong e colaboradores (LEONG et al., 2015) a separação magnética de baixo gradiente contribui para a formação de agregados, induzidos pelo campo magnético, que aumenta a velocidade de coleta das NPMs.

Existem diferentes técnicas de separação magnética que podem envolver outras formas de gradiente de campo magnético ou diferentes regimes do fluido (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014). Devido ao crescente interesse no desenvolvimento de materiais magnéticos sorventes, conforme constatado por Marques e Muniz (PEREIRA MARQUES; PERINI MUNIZ, 2019), equipamentos para recuperação de partículas magnéticas devem ser desenvolvidos a fim de tornar o processo de tratamento mais eficiente e menos custoso.

A fim de avaliar a evolução das pesquisas relacionadas a magnetoforese, buscou-se os trabalhos relevantes sobre o tema na plataforma *Web of Science* entre os anos 1993 e 2019

utilizando as palavras chave *magnetophoresis* e *magnetophoretic*. Foi obtido como resposta 168 artigos relacionados ao tema, sendo observado um crescente interesse nesse fenômeno a partir de 2001 (**Figura 3**).

**Figura 3** – Evolução de publicações relacionadas à magnetoforese entre 1993 e 2019



Fonte: *Web of Science*

### 3.1 Fundamentos e teoria

A magnetoforese corresponde a migração de materiais magnéticos para uma região na qual a intensidade do campo é maior ou menor (HUSSAIN, 2018). Técnicas de separação de óxidos de ferro como magnetita e ferritas baseiam-se em efeitos combinados de força magnética e de arraste (LENSHOF; LAURELL, 2010). Além disso, partículas muito pequenas exibem movimento Browniano, podendo afetar de forma significante o comportamento das nanopartículas (ROGERS et al., 2015).

LEONG *et al.* (2015) diz que são 4 as principais forças que governam o deslocamento de partículas magnéticas:

- A força magnética,  $F_M$ , devido a resposta do momento de dipolo magnético das NPMs ao campo externo;
- A força de arrasto,  $F_D$ , que gera um movimento relativo à mistura carreadora;
- A força gravitacional,  $F_g$ ;
- A força Browniana que induz a difusão das NPMs ao longo do gradiente de concentração da mistura.

A posição da partícula pode ser computada fazendo um balanço de forças que atuam sobre uma partícula.

$$F_D + F_M + F_g + F_B = m_p \frac{dv_p}{dt} \quad (4)$$

Em que  $m_p$  é a massa da partícula e  $v_p$  é velocidade da partícula.

A força magnética, que atua sobre uma partícula magnética submetido à densidade de fluxo magnético  $B$  é (ALNAIMAT et al., 2018; MUNAZ; SHIDDIKY; NGUYEN, 2018)

$$F_M = \frac{V_p(\chi_p - \chi_m)}{\mu_0} (B \cdot \nabla) B \quad (5)$$

Em que  $V_p$  é o volume da partícula,  $\chi_p$  e  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética da partícula e do meio, respectivamente,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do ar, e  $\nabla B$  representa o gradiente de campo da densidade de fluxo  $B$ .

A força de arrasto depende da densidade do fluido ( $\rho_f$ ), da velocidade da corrente ( $v$ ), e do tamanho, da geometria e da orientação da partícula, entre outras coisas (CENGEL; CIMBALA, 2005).

$$F_D = \frac{1}{2} C_D \rho_f v_R^2 A \quad (6)$$

Em que  $A$  é a área do corpo projetado no plano normal em relação ao vetor de velocidade relativa e  $v_R$  é a velocidade relativa.

O coeficiente de arrasto ( $C_D$ ), em geral, depende do número de Reynolds, equação (7) (CENGEL; CIMBALA, 2005; GÓMEZ-PASTORA et al., 2019).

$$Re_p = \frac{\rho_f v_R d_p}{\mu_f} \quad (7)$$

Em que  $\mu_f$  é a viscosidade dinâmica do fluido e  $d_p$  é o diâmetro hidrodinâmico da partícula.

Como as forças atuantes numa partícula dependem das dimensões da mesma, torna-se importante avaliar de que forma algumas variáveis, como concentração e tempo de residência (regime de escoamento), influenciam no processo de aglomeração de partículas.

### 3.2 Formação e ruptura de aglomerados

A mobilidade magnetoforética está profundamente relacionada ao processo de estabilização, as características do colóide e a tendência de aglomeração das partículas (TANCREDI et al., 2019).

Aglomerado é um conjunto de partículas primárias agrupadas por adesão, ou seja, há uma interação física fraca entre as partículas. O tamanho e forma dos aglomerados dependem da temperatura, pH, viscosidade, entre outras condições do meio. Além disso, aglomerados podem sofrer rupturas gerando aglomerados menores, ou ainda aglomerados menores podem formar aglomerados maiores (WALTER, 2013).

O mecanismo de quebra dos aglomerados, **Figura 4**, depende da magnitude de ligação das partículas primárias e dos aglomerados (força do aglomerado), bem como as tensões que o aglomerado é submetido. Classificam-se os mecanismos em (ÖZCAN-TAŞKIN; PADRON; VOELKEL, 2009):

- Ruptura (*Rupture*): ocorre quando grandes aglomerados são quebrados em pequenos aglomerados de tamanho equivalente ou não, sendo subsequentemente passível de novas quebras;
- Erosão (*Erosion*): ocorre quando pequenos fragmentos são gradualmente arrancados dos aglomerados. Esses fragmentos são agregados ou partículas primárias que não podem ser quebrados devido ao estresse hidrodinâmico;
- Desintegração (*shattering*): ocorre a desintegração do aglomerado em fragmentos de agregados e partículas primárias em um único evento

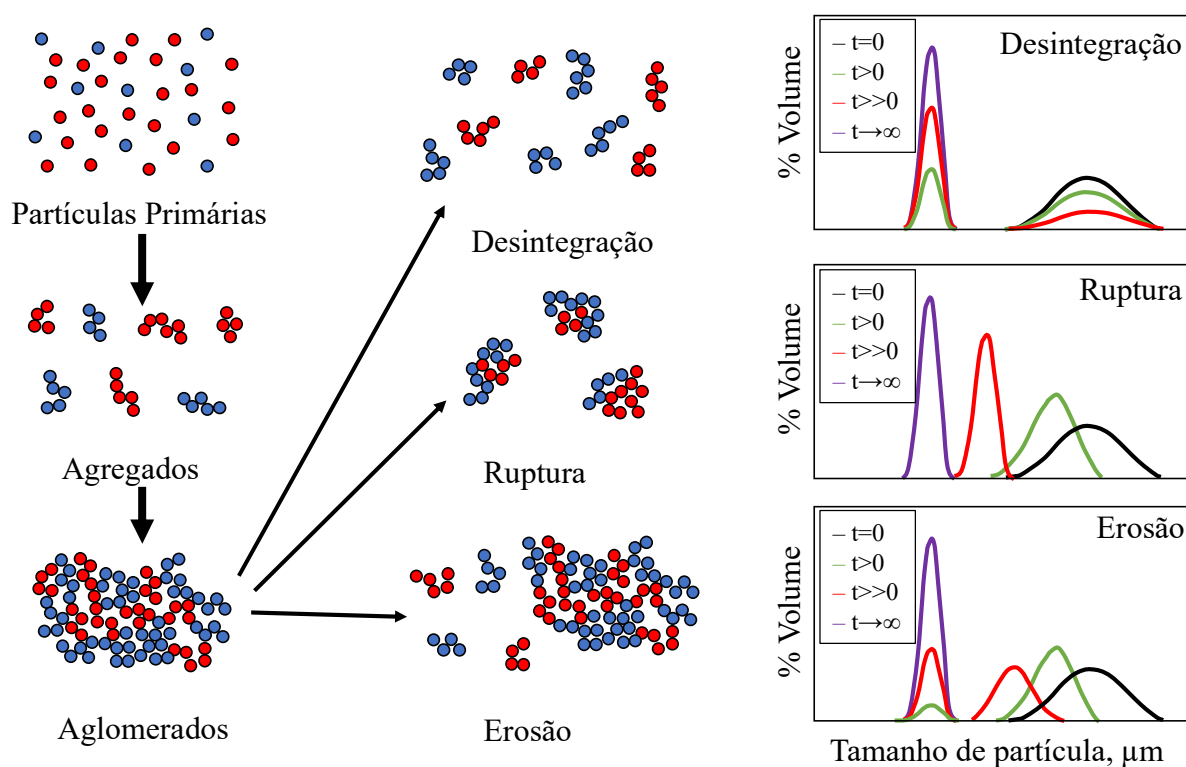
Sucessivas colisões durante o estágio de aglomeração podem quebrar a estrutura do aglomerado se a força de ruptura hidrodinâmica,  $F_H$ , superar a força coesiva,  $F_C$  (CUQ et al., 2013). Essa força coesiva advem de ligações interparticulares devido a cargas eletrostáticas, força de Van der Waals, ou umidade (SEINFELD et al., 1999).



Enquanto a força de ruptura hidrodinâmica,  $F_H$ , for menor que a força coesiva do aglomerado haverá um aumento no tamanho do aglomerado, de forma que após determinado tempo o tamanho do aglomerado alcance um valor máximo. Portanto, aumentar a taxa de cisalhamento leva a uma redução no tamanho do aglomerado (LU; DING; GUO, 1998; SPICER; PRATSINIS, 1996).

Essa ruptura ocorre devido a tensão interna que grandes aglomerados são submetidos proveniente de um fluxo cisalhante em que as extremidades dos aglomerados situam-se em regiões de velocidades diferentes. Os fragmentos gerados tendem a sofrer menos com esse fenômeno de ruptura já que o torque aplicado é muito menor, sendo necessário muito mais força para rompê-los (DIEBOLD, 2014).

**Figura 4** – Mecanismos de quebra de aglomerados



**Fonte:** Adaptado de ÖZCAN-TAŞKIN; PADRON; VOELKEL (2009)

Em aglomerados pequenos, o principal mecanismo de ruptura ocorre pela colisão. Como a velocidade dos aglomerados são diferentes, os caminhos desses aglomerados podem se cruzar, e

essa colisão pode gerar atrito, quebrando parte do aglomerado em partículas individuais (DIEBOLD, 2014).

Uma consideração importante é que a ruptura de um aglomerado pode ser irreversível de forma que os fragmentos formados não coalesçam prontamente. Nesse caso, a eficiência de colisão reduz (JARVIS et al., 2005).

Quanto a influência da concentração de coagulantes metálicos na eficiência de sedimentação, Marques e Ferreira Filho (MARQUES; FERREIRA FILHO, 2017) propuseram um modelo de cinética de floculação em que sugere-se que uma parcela dos flocos formados sofre um processo de ruptura permanente de forma que não possam se aglomerar novamente, etapa até então negligenciada na modelagem clássica. Verificou-se que a concentração de sulfato de alumínio influencia diretamente na presença do efeito de ruptura permanente, sendo esse fenômeno notado para concentrações mais altas (80 ppm) em gradiente de velocidade  $G = 20 \text{ s}^{-1}$ . Por outro lado, o efeito de ruptura permanente usando cloreto férrico só foi observado para  $G = 60 \text{ s}^{-1}$ , dando indício de que flocos formados por cloreto férrico são mais resistentes que os de sulfato de alumínio.

Poucos estudos envolvendo materiais magnéticos abordam os mecanismos de ruptura de aglomerados, sendo esses mecanismos geralmente mencionados em sistemas de coagulação/floculação usando sulfato de alumínio ou cloreto de ferro. Além disso, como será discutido a seguir, o comportamento dos materiais magnéticos não corrobora com a tese de ruptura permanente proposta por Marques e Ferreira Filho (MARQUES; FERREIRA FILHO, 2017).

A análise da dependência do tempo de separação das NPMs de magnetita com o tamanho e a concentração das partículas foi realizada por Witte e colaboradores (WITTE et al., 2017). Os autores observaram que para partículas de 290 nm e 350 nm a separação ocorre conforme o esperado para processos de separação magnética. Ou seja, na medida em que se aumenta a quantidade de partículas, aumenta-se a probabilidade de formação de aglomerados e reduz-se o tempo de separação necessário. Entretanto, para partículas de 80 e 100 nm, o tempo de separação necessário aumenta com o aumento das partículas. A explicação para tal efeito ainda não foi reportada, e não foi avaliado o tamanho dos aglomerados formados para cada concentração.

Baalousha (BAALOUSHA, 2009) estudou a influência da concentração e do pH no diâmetro hidrodinâmico de nanopartículas de óxido de ferro. O tamanho hidrodinâmico tendeu a crescer com a concentração quando maior que  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  para todos os valores de pH, exceto para pH 2. Entretanto, não verificou-se um tamanho máximo do agregado, provavelmente devido o

intervalo de concentração, de 20 até 200 mg.L<sup>-1</sup>, estudado ser insuficiente para observar o efeito de ruptura.

Os resultados experimentais de Baalousha (BAALOUSHA, 2009) divergem daqueles obtidos por Yeap e colaboradores (YEAP et al., 2014) que observaram que um tamanho máximo dos agregados/aglomerados para uma dispersão com concentração de 2,5 g.L<sup>-1</sup> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A partir dessa concentração, o tamanho médio passa a ser aproximadamente 300 nm menor do que o máximo. O tempo de separação tende a diminuir com o aumento da concentração para toda faixa de concentração estudada, mesmo após o tamanho médio dos agregados/aglomerados atingir o máximo. Vale notar que o processo de separação magnética foi realizado sem qualquer turbulência, ou seja, a solução estava em repouso. Dessa forma, o efeito de ruptura permanente dos agregados/aglomerados poderia ser suprimido de forma que a velocidade de impacto não fosse suficiente para promover a quebra irreversível por desintegração dos agregados/aglomerados, mas apenas a ocorrência de erosão.

Em se tratando de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> empregadas com PPS, Yeap e colaboradores (YEAP et al., 2014) constataram que o tempo necessário para separação tende a aumentar com concentração, atingindo um máximo em 2,5 g.L<sup>-1</sup>. A partir dessa concentração o tempo necessário para a separação tende a diminuir com a concentração. Em regra, o tamanho médio dos agregados/aglomerados oscilou entre 175 e 200 nm, não apresentando uma tendência de comportamento com a concentração.

Na seção seguinte são apresentados trabalhos que avaliam a influência do tempo de residência e a concentração da suspensão no processo de magnetoforese.

### 3.3 Efeitos de variáveis de processo na magnetoforese

Liang (LIANG, 2013) avaliou a separação magnética em sistemas microfluidicos com microcanais, em forma de T. O campo magnético foi gerado por um ímã permanente de neodímio com os polos magnéticos voltadas para o canal. Para o experimento, partículas magnéticas de 3 µm foram misturadas com partículas diamagnéticas de poliestireno de 10 µm e suspensas em dois meios diferentes. Os efeitos da vazão no microcanal foram avaliados pois esse parâmetro desempenha um importante papel na taxa de separação. Observou-se que para vazões maiores, as partículas acabam escapando da força magnética, sendo, portanto, parcialmente capturadas. Isso

se deve ao baixo tempo de residência que não permite o movimento transversal adequado das partículas.

Uma análise dos efeitos da concentração de partículas foi realizada, empregando-se microesferas superparamagnéticas Estapor<sup>®</sup> constituídas de grãos de ferrita uniformemente distribuídas em uma matriz de poliestireno e dispersas em água. Este estudo foi desenvolvido por de las Cuevas e colaboradores (DE LAS CUEVAS et al., 2008), no qual avaliaram a opacidade da amostra. Foram empregadas concentrações de 0,01 até 10 g.L<sup>-1</sup>. Foi observado que o tempo necessário para queda de opacidade de 10% para uma concentração de 10 g.L<sup>-1</sup> é muito menor do que para 0,01 g.L<sup>-1</sup>, sendo que para a primeira condição foi necessário 32 s, enquanto que a segunda 176 s. Esse resultado é devido a condição decisiva de agregação de partículas, induzida por um campo magnético. Qualitativamente, foi observado em microscópio que quando submetidas a um campo magnético, as partículas formam um agregado alongado que se move em direção ao gradiente de campo. Agregados grandes se movem mais rápido. Por outro lado, agregados pequenos, que se movem lentamente, são rapidamente capturados pelos maiores acelerando-os.

Resultados similares aos de de las Cuevas e colaboradores (DE LAS CUEVAS et al., 2008) foram obtidos por Yeap e colaboradores (YEAP et al., 2014) os quais observaram que grandes aglomerados formados a partir de altas concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> passam por uma separação magnetoforética mais rápida do que pequenos aglomerados formados a partir de baixas de concentrações de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Além disso, observou-se que o modelo exponencial se ajusta bem aos dados de tempo de separação *versus* concentração da suspensão, indicando que ao aumentar a concentração em 100 vezes, há uma redução drástica no tempo de separação em 100 vezes.

No estudo realizado por Häfeli e colaboradores (HÄFELI et al., 2005) com diversas microesferas magnéticas (MEM), constatou-se que a mobilidade magnetoforética não tende a ser maior para materiais com maior magnetização de saturação. Por exemplo, partículas de maghemita com magnetização de saturação de 44,56 emu.g<sup>-1</sup> e 26,64 emu.g<sup>-1</sup> tiveram uma velocidade média de 1,12 μm.s<sup>-1</sup> e 4,3 μm.s<sup>-1</sup>, respectivamente. Um dos fatores que podem ter influenciado nesse resultado é a distribuição de tamanho das MEM. Aumentar o diâmetro das partículas eleva a velocidade das MEM. A mesma maghemita com maior velocidade tinha um diâmetro médio equivalente a 174 % daquela com velocidade menor.

A mobilidade magnetoforética para 3 Dynabeads® distintos (o MyOne, o M-270, e o M-280) foi estudada por Grob e colaboradores (GROB et al., 2018) para campos magnéticos em um *range* de 38-70 mT, a qual cresceu na seguinte ordem: M-270>M-280>MyOne. A magnetização de saturação para o MyOne, M-270, e o M-280 foi 9,4, 6,4, e 4,6 A.m<sup>2</sup>.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Esperava-se que a mobilidade magnetoforética do MyOne fosse maior que a do M-270 e M-280, entretanto, assim como no trabalho de Häfeli e colaboradores (HÄFELI et al., 2005), o diâmetro da partícula tem um papel muito importante. O maior diâmetro de partícula é o do M-280 (2,79 µm), seguido pelo M-270 (2,75 µm) e MyOne (1,05 µm).

A partir dos trabalhos apresentados, nota-se que a vazão do sistema, a concentração do material magnético na dispersão e o tipo de material disperso – suas propriedades magnéticas e tamanho de partícula - são parâmetros significativos para a taxa de separação magnética.

### 3.4 Aplicações industriais da magnetoforese

A separação magnética em escala industrial utilizando sistemas de alto gradiente tem sido bastante visada devido sua eficiência e velocidade de processamento (YAVUZ et al., 2009).

Como um exemplo, a utilização de um separador magnético de alta intensidade a seco para remoção de pirita foi proposto por Uslu e colaboradores (USLU et al., 2003) a fim de extraí-la do carvão. Entretanto, devido a baixa susceptibilidade magnética da pirita, essa foi submetida a um tratamento térmico que a decompôs em pirrotita. O melhor resultado foi obtido para um tratamento térmico a 825 °C e uma intensidade de campo magnético de 0,5 T, apresentando uma remoção de 97 %.

A separação magnética também é bastante empregada na biotecnologia. Safarik e Safarikova (SAFARIK e SAFARIKOVA, 2004) descrevem diversas estratégias empregadas no isolamento e remoção de proteínas e peptídeos utilizando partículas magnéticas apresentando diversos documentos que relatam a eficiência da separação magnética.

Um separador magnético de gradiente aberto foi utilizado por Hartikainen e colaboradores (HARTIKAINEN et al., 2005) para tratar efluente de siderúrgica contendo Mo, Fe, Ni, e Cr a 9,8; 0,39; 0,04 e 0,25 ppm, respectivamente. Essas espécies químicas foram adsorvidas em uma matriz magnética de magnetita-silica e submetidas à separação magnética com vazão de 4,5 L.min<sup>-1</sup>. A

concentração de molibidênio caiu linearmente com a densidade de fluxo magnético e o rendimento máximo foi de 55 % de remoção para 3 T.

Li e colaboradores (LI et al., 1993) desenvolveu um método de remoção e recuperação de óleo e graxa em águas residuais empregando pó de ferrita para adsorver essas impurezas. O processo foi testado com 500 mL de água residual de refinaria contendo 13,5 ppm de óleo com  $\text{pH} = 7,86$  e temperatura igual a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo adicionado 2,5 % em massa de ferrita. Após o processo de tratamento, a concentração de óleo na água reduziu para 1,2 ppm. Outro teste foi realizado com 500 mL de água residual de uma planta de galvanização de cobre que tinha uma concentração de óleo de 551 ppm com  $\text{pH} = 2,1$  e temperatura igual a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo adicionado 5 % em massa de ferrita. Após o tratamento, a água apresentou uma concentração de 2 ppm de óleo.

Um sistema de filtração magnética de alto gradiente foi utilizado por Oberteuffer e colaboradores (OBERTEUFFER et al., 1975) para tratar efluente de siderúrgicas. O filtro é constituído por uma matriz de filamentos ferromagnéticos finos magnetizados por um eletroímã. As partículas que passam pelo filtro são capturadas pela matriz. Quando a capacidade máxima do filtro é atingida, o campo magnético é desligado e o material retido é lavado. Ao tratar o efluente de um forno básico de oxigênio contendo 4500 ppm de sólidos suspenso a um velocidade de  $2,5\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ , a qualidade da água tratada melhorou consideravelmente com a densidade de fluxo magnético. Para 9,6 kG a concentração de sólidos suspensos remanescente foi menor que 1 ppm. É relatado que para tratar 57 milhões de litros por dia, seria necessário um separador de 3,05 m de diâmetro ou dois separadores de 2,13 m de diâmetro trabalhando em paralelo.

O sistema de separação magnética proposto por Aubrey Jr e colaboradores (AUBREY JR et al., 1971) consiste em um agitador que promove a homogeneização de fluido que contém partículas magnéticas, e um recipiente que contém o fluido de lavagem. Os fluidos de ambos os reservatórios são bombeados continuamente até o tubo que está sujeito ao campo magnético, sendo que no tubo interno percola o fluido com partículas magnéticas, enquanto que no tubo externo coaxialmente posicionado percola o fluido de lavagem. Enquanto o fluido atravessa a região no qual aplica-se um campo magnético, as partículas magnéticas são atraídas da parte central por influência do ímã, o qual aplica uma força que move as partículas para regiões mais externas. Então, o material tratado acaba sendo fracionado em frações magnéticas e não magnéticas.

Esse sistema foi utilizado na separação de magnetita contida em uma lama de ouro por meio de um campo magnético alternado produzido por um ímã que gera uma intensidade de campo de 0,35 T. Para uma alimentação contendo 25 % em massa de sólido, dos quais 42,5 % em massa é de magnetita, 95 % dessas partículas magnéticas saíram na corrente concentrada e os outros 5 % saíram na corrente de rejeito (AUBREY JR et al., 1971). O mesmo sistema foi aplicado para uma alimentação contendo 25 % em massa de sólidos, dos quais 70 % em massa é ilmetita. Nesse caso 85 % do material magnético saiu na corrente concentrada enquanto que 15 % saiu na corrente de rejeitos (AUBREY JR et al., 1971).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os reagentes e materiais empregados na síntese das partículas magnéticas, bem como os materiais utilizados na montagem do sistema de separação magnética. Além disso, define-se a metodologia empregada na determinação da eficiência do sistema para separação das NPMs e remoção de boro.

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados possuem pelo menos 99,9 % de pureza (PA), sendo utilizados sem maior purificação.

Acetato de Amônio P.A/ACS (NEON, CAS 631-61-8)

Ácido L(+) Ascórbico P.A/ACS (Dinâmica, CAS 50-81-7)

Ácido acético glacial P.A (Alphatec, CAS 64-19-7, Pureza 99,5 %),

Ácido L(+) ascórbico P.A – ACS (Dinâmica, CAS 50-81-7, Pureza 99,5 %),

Ácido bórico P.A/ACS ISO (VETEC, Cod, V001549-500g),

Ácido tioglicólico,

Azometina-H sal monossódico hidratado (NEON, CAS 206752-32-1),

Cloreto de magnésio hexaidratado P.A (NEON, CAS 7791-18-6)

EDTA sal dissódico dihidratado P.A (NEON, CAS 6381-92-6)

Hidróxido de sódio P.A (Dinâmica, CAS 1310-73-2, Pureza 98,81 %),

Nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) P.A (VETEC, Cod. V000295-500g)

Nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) P.A (Êxodo Cinética, CAS 13478-00-7, Pureza 98 %),

Nitrato férrico nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) P.A (ISOFAR, CAS 7782-61-8).

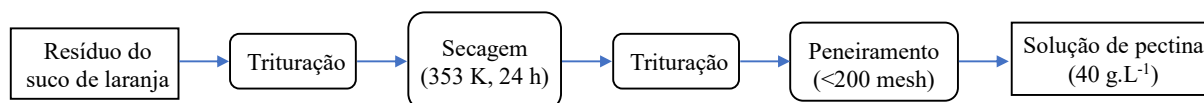


## 4.2 Preparo da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), MgO e compósitos

O preparo das NPMs de ferrita de cobalto, ferrita de níquel foi realizado conforme proposto por Proveti e colaboradores (PROVETI et al., 2015) com algumas adaptações, e o MgO foi sintetizado baseado em Pei e colaboradores (PEI et al., 2010).

O preparo da solução de pectina a  $40 \text{ g.L}^{-1}$  é comum para os três materiais, e a representação esquemática do processo de preparo pode ser verificado na **Figura 5**. Inicialmente obtém-se a pectina triturando-se a casca da laranja. O resíduo é seco em uma estufa a 353 K, por 24 h. Após ser retirado da estufa, o resíduo é novamente triturado e peneirado. Os grãos finos que passarem por uma peneira de  $74 \mu\text{m}$  (200 mesh) são solubilizados a fim de se obter uma concentração de  $40 \text{ g.L}^{-1}$ . A partir da solução de pectina, segue-se a preparação dos precursores que são calcinados a fim de obter os materiais supracitados.

**Figura 5** - Esquema do processo de preparo solução de pectina



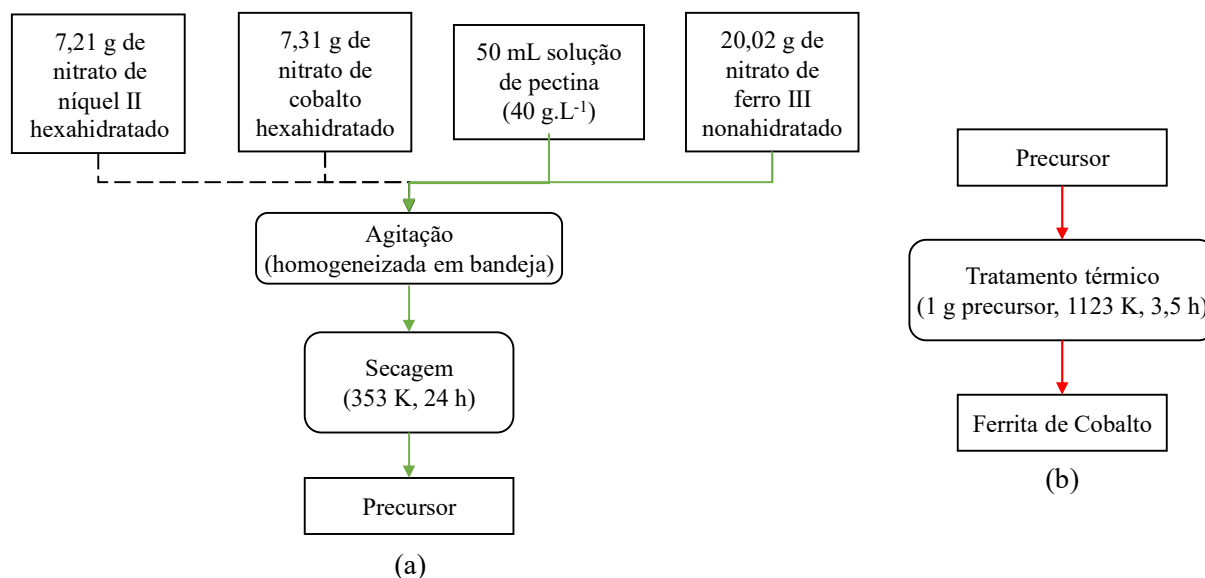
**Fonte:** Adaptado de PROVETI et al. (2015)

### 4.2.1 Ferrita de cobalto e ferrita de cobalto

A metodologia para síntese da ferrita de cobalto ou ferrita de níquel é esquematizada na **Figura 6**. Para 50 mL da solução de pectina, mistura-se 7,31 g de nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para a ferrita de cobalto ou 7,21 g de nitrato de níquel II hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para a ferrita de níquel com 20,02 g de nitrato de ferro III nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) em um refratário de vidro no intuito de preparar o precursor. A mistura homogeneizada é colocada em uma estufa a 353 K, por 24 h. Uma vez finalizado o tempo de secagem, o precursor é retirado, transferido para um dessecador para ser resfriado e depois armazenado para uso posterior.

Em um forno a 1123 K, coloca-se um cadinho de 50 mL com o precursor, o qual permanece em um tratamento isotérmico por 3,5 h. Por fim, a ferrita é retirada do forno e acondicionada em local adequado.

**Figura 6** - Esquema do processo de preparo da ferrita de cobalto e ferrita de níquel.



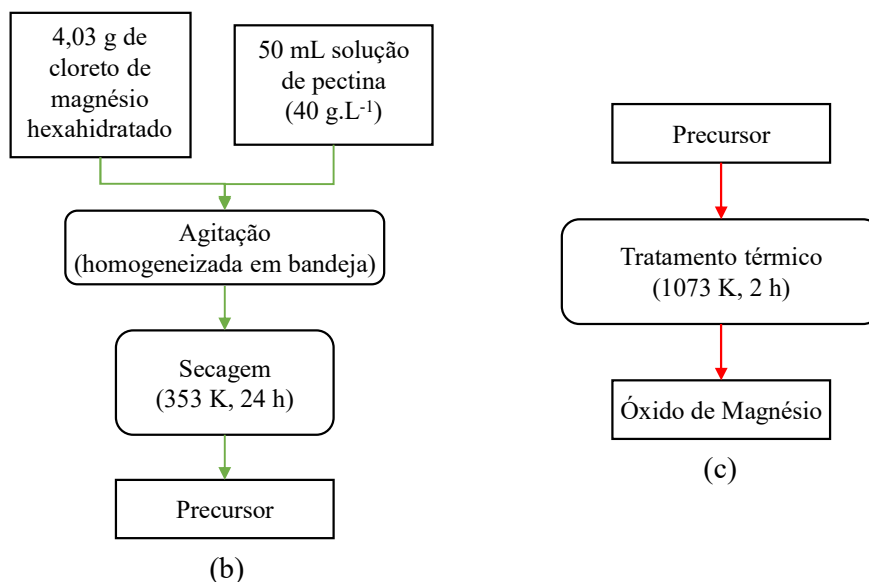
**Fonte:** Adaptado de PROVETI et al. (2015)

#### 4.2.3. Óxido de magnésio

A metodologia para síntese do óxido de magnésio é esquematizada na **Figura 7**.

Para 50 mL da solução de pectina, 4,03 g de cloreto de magnésio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) devem ser adicionados e homogeneizados em um refratário de vidro no intuito de preparar o precursor. A mistura homogeneizada é colocada em um forno estufa a 353 K por 24 h, e após isso o precursor é guardado. Em um forno mufla a 1023 K coloca-se o do precursor arranjado em um cadinho de 50 mL, permanecendo no tratamento isotérmico por 2 h. Por fim, o óxido de magnésio é retirado do forno e acondicionado em local adequado.

**Figura 7** - Esquema do processo de preparo do óxido de magnésio. (a) Preparo do precursor e (b) do óxido de magnésio.



**Fonte:** Próprio autor

#### 4.2.4. Compósitos

Primeiramente foram testadas diversas proporções de massa de ferrita/MgO a serem misturadas de tal forma que todo o MgO fosse arrastado com a ferrita quando submetida a um campo magnético. Foi fixado uma massa de 1 g de ferrita para 3 g de MgO no preparo do compósito. Os materiais foram misturados em um béquer e então macerados em um gral de ágata até adquirir uma cor homogênea.

### 4.3 Métodos analíticos

#### 4.3.1 Difração de raios-X

Informações sobre as fases presentes e o tamanho dos grãos foram obtidas a partir dos dados de difração de raios-X gerados pelo difratômetro de raios-X Rigaku Miniflex 600 (**Figura 8**) com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) numa faixa  $2\theta$  de  $10\text{-}110^\circ$ .

**Figura 8** – Foto ilustrativa do difratômetro de raios-X Rigaku Miniflex 600



**Fonte:** Rigaku

A identificação das fases presentes na amostra de ferrita de cobalto (FCo), ferrita de níquel (FNi), óxido de magnésio, composto de cobalto (comp-Co) e composto de níquel (comp-Ni) foi feita utilizando o *software Match!* (PUTZ; BRANDENBURG, 2003).

As fichas de informações cristalográficas (cifs) foram obtidas na ICSD utilizados na identificação das fases de:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (¥);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (#);  $\text{Ni.Fe}_2\text{O}_4$  (§);  $\text{MgO}$  (+); e  $\text{Mg(OH)}_2$  (\*) correspondem aos ICSD *collection code* 109044, 24791, 40040, 64929 e 28275, respectivamente, sendo esses utilizados nas Análises Quantitativas de Fases (AQF) pelo refinamento de Rietveld no *software* MAUD (LUTTEROTTI; WENK; MATTHIES, 1999).

#### 4.3.2 Determinação da concentração de boro pelo método Azometina H

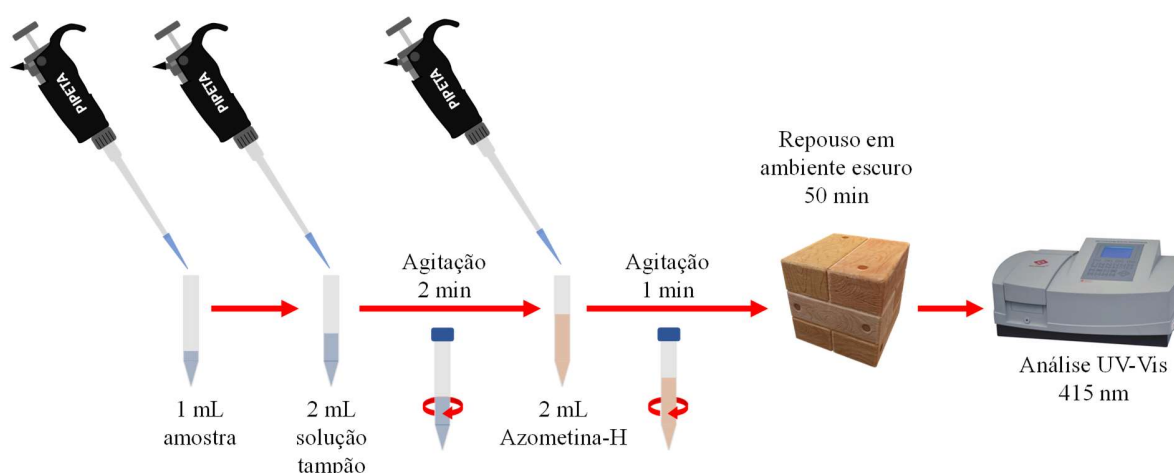
Alguns testes preliminares foram realizados utilizando a abordagem de López e colaboradores (LÓPEZ et al., 1993) para o método Azometina H. Entretanto, posteriormente migrou-se para a abordagem proposta por John e colaboradores (JOHN et al., 1975) pois essa apresentou menor desvio em suas medidas.

A solução de Azometina H é preparada dissolvendo 0,45 g do reagente e 1 g de ácido ascórbico em 100 mL de água. O balão volumétrico que contém a solução de azometina H é envolto em papel alumínio a fim de evitar fotodegradação. Segundo John e colaboradores (JOHN et al., 1975), a mesma batelada de solução Azometina H deve ser usada para as amostras e sua curva de calibração correspondente, ou seja, cada vez que se preparar uma solução Azometina H,

uma nova curva de calibração deverá ser feita. Para a solução tampão, dissolve-se 250 g de acetato de amônio em 500 mL de água e adiciona-se 125 mL de ácido acético glacial, 6,7 g de sal dissódico EDTA e 60 mL de ácido tioglicólico 80 %.

Para realizar a avaliação da concentração de boro, na **Figura 9** pode ser observado um esquema do procedimento empregado, são misturados 1 mL da amostra com 2 mL da solução tampão em um tubo de centrífuga de 15 mL. Essa mistura é homogeneizada manualmente por 2 min, e logo em seguida adiciona-se 2 mL da solução Azometina H. Novamente a mistura é homogeneizada por 1 minuto. Após isso, a mistura é mantida em repouso por 50 min em um ambiente totalmente escuro e então analisado seu espectro de absorção utilizando o espectrofotômetro UV-Vis Quimis Q898UVDB. A concentração da amostra é obtida usando uma curva de calibração que tendo como referência o comprimento de onda de 415 nm.

**Figura 9** – Procedimento do método Azometina-H



**Fonte:** Próprio autor

#### 4.3.2.1 Curva de calibração

Cada curva de calibração para o método de Azometina H foi construída para concentrações de 1, 2, 4, 5, 6, e 8 ppm de boro, partindo de uma solução com concentração de 100 ppm. Para o preparo da solução de 100 ppm de boro, pesa-se 0,1429 g de ácido bórico que é diluído em 250 mL de água destilada. As soluções padrões foram armazenadas em recipientes de polietileno, e utilizadas no preparo da curva de calibração a cada nova solução de Azometina H preparada.

O ajuste dos dados experimentais à Lei de Beer-Lambert (equação (8)) foi determinado por regressão linear entre a absorvância e a concentração do analito. Por meio de ajuste de curva foi obtido: a média e o desvio padrão do intercepto e do coeficiente angular da reta; o coeficiente de determinação ajustado ( $Adj-R^2$ ).

$$A = \epsilon l c \quad (8)$$

Em que  $A$  é a absorvância,  $\epsilon$  é a absorvância molar ( $L.mg^{-1}.m^{-1}$ ),  $l$  é a distância percorrida pela radiação através da solução (m), e  $c$  é a concentração da amostra ( $mg.L^{-1}$ ).

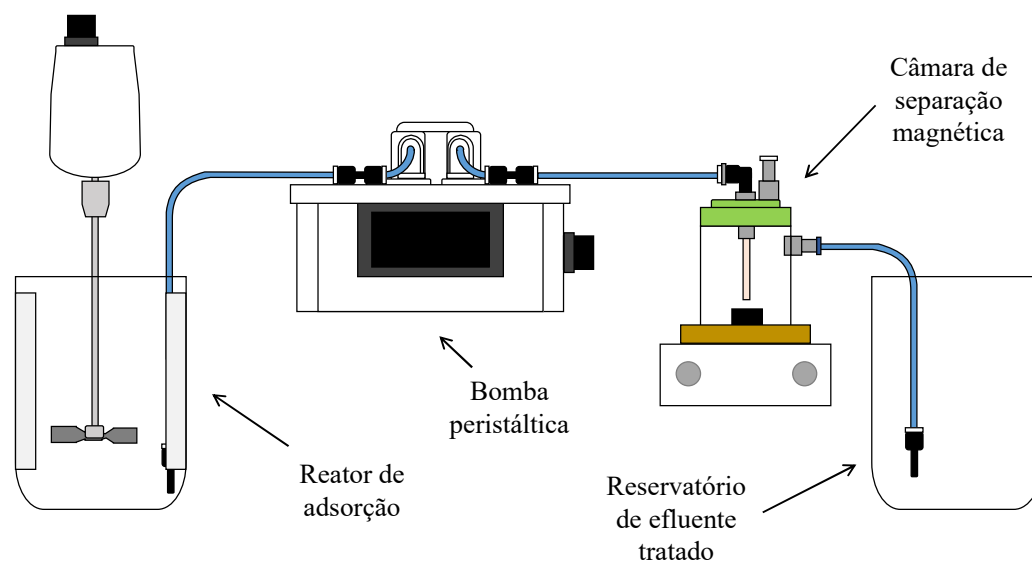
#### 4.4 Sistema de separação magnética

##### 4.4.1 Montagem do sistema de separação magnética

Na **Figura 10** é mostrada a configuração do sistema. O fluido a ser tratado é misturado com o material adsorvente em um reator a 1750 rpm por 1 h a fim de promover a devida homogeneização do material (CHONG et al., 2009). O agitador mecânico utilizado foi o Fisatom 711. Essa mistura é direcionada à câmara de separação magnética (CSM) utilizando uma bomba peristáltica. A vazão da mistura que entra na CSM, que tem um volume útil de 80 mL, é controlada por meio de um modulador de largura de pulso (*Pulse Width Modulation* - PWM). Conforme pode ser visto na **Figura 10**, as partículas magnéticas ao entrar na CSM são capturadas pelo campo magnético produzido por ímãs situados abaixo da câmara, enquanto que o fluido tratado sai da câmara para um reservatório. Devido as partículas magnéticas se acumularem no fundo da CSM, o processo deve ser finalizado a fim de removê-las para sua devida recuperação e reutilização. A **Figura 11** ainda especifica as dimensões da CSM.

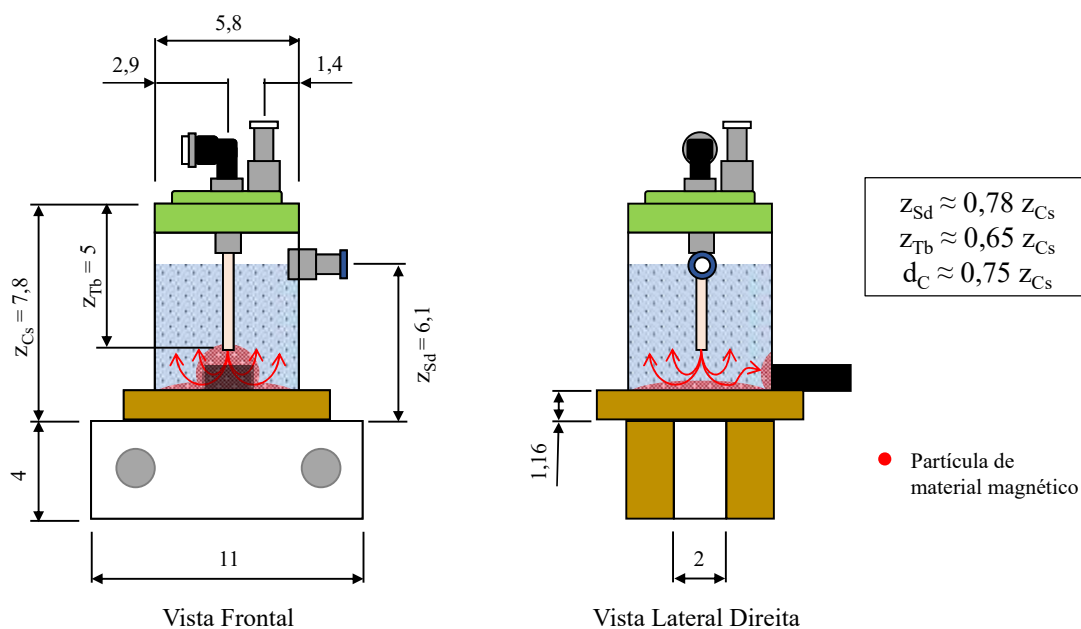
Após a parada do sistema de separação, as partículas magnéticas são transferidas do reator, da CSM e do reservatório de efluente tratado para béqueres com massa previamente conhecida, e secas utilizando um forno estufa a 110 °C a fim de remover a umidade. Posteriormente, a massa das NPMs secas é medida e comparada com a massa adicionada à mistura no início do processo, verificando assim a eficiência do sistema. Além disso, concentração de boro antes e depois de passar no reator foi determinada por meio da espectroscopia UV-Vis, método colorimétrico com Azometina-H.

**Figura 10** – Desenho esquemático do equipamento de separação magnética.



**Fonte:** Próprio autor

**Figura 11** - Esquema de captura de material magnético pela CSM e dimensionamento (as cotas estão expressas em cm).



**Fonte:** Próprio autor

#### 4.4.2 Calibração da bomba peristáltica

A vazão da bomba peristáltica,  $Q_B$ , com vazão máxima de  $190 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  foi controlada por meio de um PWM (*Pulse Width Modulator* - Modulador de Largura de Pulso). A técnica de modulação de largura de pulso consiste no controle de um circuito analógico por meio de uma série de pulsos digitais. A largura e a frequência desses pulsos determinam a potência total liberada para o circuito. O ciclo de trabalho (*duty cycle*) de um PWM consiste na razão entre o tempo que um pulso dura em um período. O modulador foi alimentado por uma fonte de 19 V e 3,16 A. Assim, para uma ciclo de trabalho de 60 % com períodos de 16,7 ms, o pulso se manterá por 10 ms no máximo de tensão (19 V), conforme **Figura 12.(a)**, tendo o modulador, portanto, uma tensão média de saída de 11,4 V.

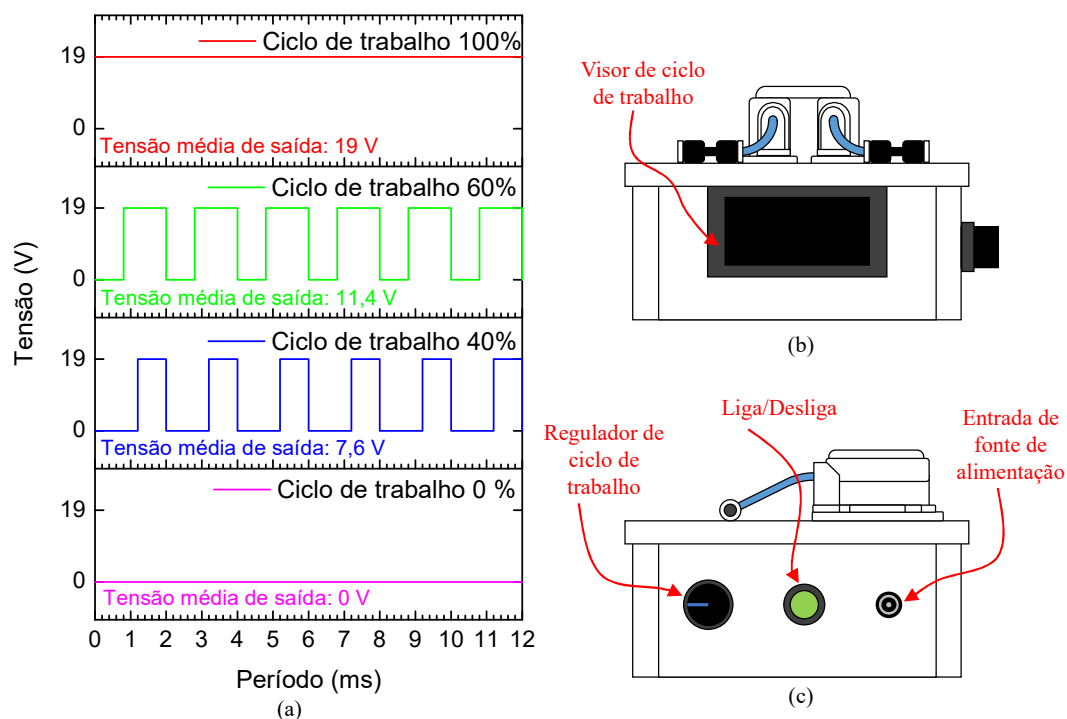
Na **Figura 12.(b)-(c)** detalha-se melhor a montagem da bomba peristáltica acoplada ao PWM. Ao manipular o ciclo de trabalho do controlador, a tensão média de alimentação da bomba será modificada e, portanto, sua vazão. Dessa forma, o ciclo de trabalho do PWM foi regulado para 40, 45, 50, 60, 75, 99 % a fim de fornecer diferentes vazões para a CSM. Para determinar qual vazão cada ciclo de trabalho corresponde, uma curva de calibração foi feita através de um teste de proveta. cronometrando o tempo necessário para encher uma proveta de 1 L.

Sabendo que a CSM possui um volume útil,  $V_{CSM}$ , de 80 mL, calculou-se o tempo de residência,  $\tau_r$ , para as vazões especificadas no planejamento de experimento contido na Seção 4.5:

$$\tau_r = \frac{V_{CSM}}{Q_B} \quad (9)$$



**Figura 12** – (a) Exemplo de pulsos gerados para diferentes ciclos de trabalhos do PWM. (b)-(c) Esquema da bomba peristáltica acoplada em um PMW.



Fonte: Próprio autor

#### 4.4.3 Escolha da fonte de campo magnético

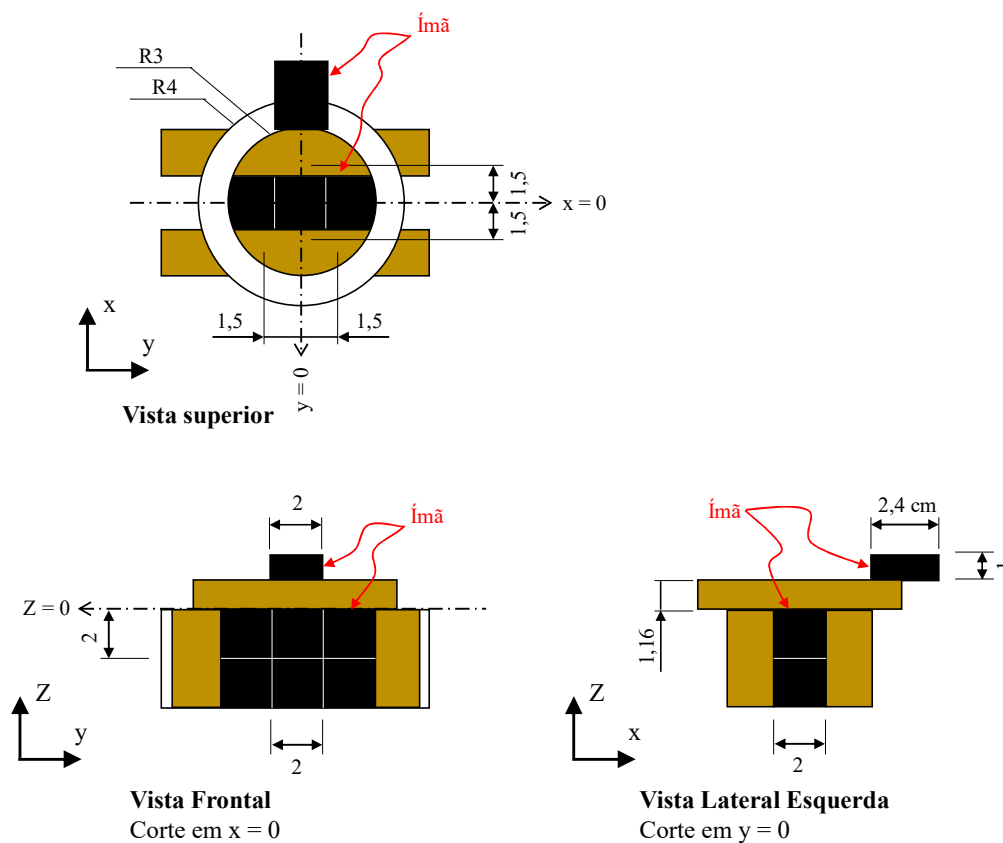
O campo magnético pode ser gerado por ímãs permanentes, eletroímãs e microestruturas ferromagnéticas. Nesse trabalho serão utilizados ímãs permanentes de NbFeB que foram arranjados conforme da **Figura 13**. Foram distribuídos 6 ímãs com arestas de 2 cm e empilhados 2 a 2 sob a CSM de forma que a face de polo norte magnético do ímã central estivesse voltado para a CSM e os ímãs adjacentes com o polo sul magnético.

Além disso, colocou-se ímãs com dimensões 2x1x0,4 cm na lateral da CSM de forma que o polo norte magnético estivesse apontado para a CSM. Esses ímãs são perpendiculares aos ímãs situados abaixo da CSM e à corrente de saída de efluente.

O mapeamento da densidade de fluxo magnético na CSM foi feito com o gaussímetro HT201 fornecido pelo laboratório de Magnetometria e Efeito Mossbauer da Universidade Federal

do Espírito Santo de Goiabeiras. Na vista superior do suporte de ímãs (**Figura 13**). O centro da CSM corresponde a origem do sistema de coordenadas. Para cada ponto foram tomadas mais de 10 medidas. Além disso, as medidas foram feitas a uma altura de 0,8; 1,6; 2,4; e 3,2 cm.

**Figura 13** – Arranjos dos ímãs no suporte da CSM e pontos a serem medidos para mapeamento da densidade de fluxo magnético na CSM (as cotas estão expressas em cm).



Fonte: Próprio autor

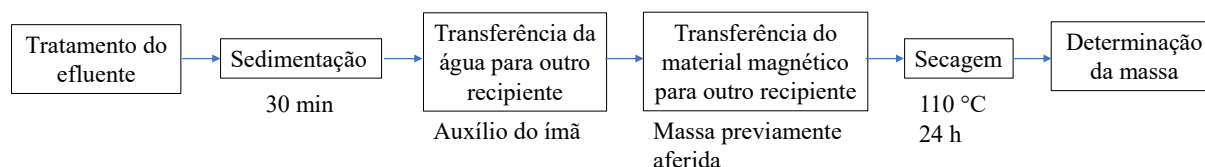
## 4.5 Técnicas experimentais para determinação da eficiência do sistema

### 4.5.1 Determinação da quantidade de nanopartículas magnéticas retidas na CSM

Testes preliminares foram realizados com o sistema de separação magnética, conforme **ANEXO B**, a fim de checar o funcionamento do sistema, bem como estabelecer a metodologia empregada na determinação da eficiência na captura do material adsorvente (ECMA).

Na **Figura 14** evidencia-se o procedimento para avaliação da eficiência na captura do material adsorvente (ECMA). Após o tratamento do efluente, a mistura remanescente dentro da CSM (cerca de 80 mL), no reator, e no béquer de efluente tratado foi mantida em repouso por 30 minutos. Com o auxílio de ímãs de neodímio, a água armazenada em cada parte do sistema foi transferida para recipientes distintos sem que o material adsorvente seja carregado junto. O material adsorvente foi então transferido para béqueres com massa previamente aferida os quais foram colocados em um forno estufa a 110 °C até que a massa permanecesse constante. Dessa forma, foi possível determinar a massa de material adsorvente retido em cada etapa do sistema.

**Figura 14** – Procedimento de avaliação do eficiência de captura do material adsorvente.



**Fonte:** Próprio autor

A eficiência na captura do material adsorvente pela CSM magnética foi calculada por

$$ECMA = 100 \frac{m_{CS}}{m_{CS} + m_{ET}} \quad (10)$$

Em que  $m_{CS}$  e  $m_{ET}$  são a massa de ferrita remanescente na CSM e no reservatório efluente tratado, respectivamente.

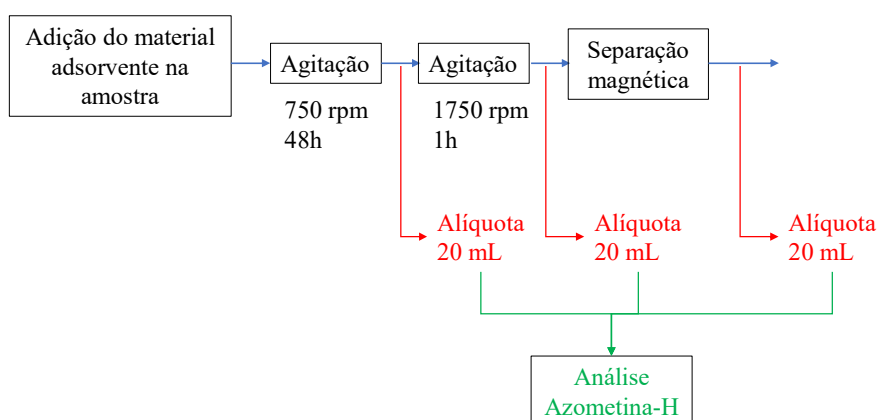
#### 4.5.2 Capacidade de adsorção dos óxidos metálicos

Nos testes preliminares realizados utilizando  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  puro não verificou-se qualquer adsorção de boro, conforme **ANEXO A**, para as condições de pH e tempo de calcinação da ferrita testadas.

Diversos outros materiais foram testados, conforme **ANEXO C**. Entretanto, apenas ao combinar  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com o  $\text{MgO}$  foi verificado a adsorção de boro pelo material.

Na **Figura 15** evidencia-se o procedimento para determinação da porcentagem de boro removido nas diferentes etapas do procedimento de separação magnética. A fim de avaliar a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes preparados, preparou-se uma solução sintética a 6 ppm de boro a qual foi mantida inicialmente sob agitação a 750 rpm por 48 h. Após esse tempo, retirou-se uma alíquota de 20 mL denominada “48 h de agitação a 750 rpm”, e então, manteu-se a mistura sob agitação a 1750 rpm por mais 1 h. A alíquota retirada após esse período foi coletada e então nomeada “Antes da separação magnética”. Por fim, ligou-se o sistema de separação magnética. Após toda a mistura ter passado pela câmara de separação, coletou-se uma alíquota no reservatório de efluente tratado, a qual foi denominada “Efluente tratado”.

**Figura 15** – Procedimento de determinação da porcentagem de boro removido em cada etapa do processo de separação magnética.



**Fonte:** Próprio autor

Todos os ensaios tiveram a mesma concentração do material adsorvente ( $9,26 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Os materiais adsorventes contidos nas alíquotas foram removidos pelas seguintes etapas:

- 1) Mergulham-se ímãs envoltos em sacolas de plásticos na alíquota por 5 minutos;
- 2) Filtram-se as alíquotas usando papel filtro.

Por fim, armazena-se as alíquotas em frascos de polietileno para análise posterior empregando-se o método Azometina H conforme relatado na **Seção 4.3.2**.

A porcentagem de boro removido será determinada por Kannan e Sundaram (KANNAN; SUNDARAM, 2001):

$$\text{PBR} = 100 \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (11)$$

Em que  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações iniciais e as concentrações no equilíbrio do adsorvato (em  $\text{mg.L}^{-1}$ ), respectivamente.

#### 4.5 Planejamento experimental

Foi elaborado um planejamento de experimentos fatorial  $3^2$  com réplicas nos pontos centrais para testes de captura de composto de ferrita de cobalto (comp-Co). Como houve tendência para maiores concentrações e menor tempo de residência, acrescentamos mais 8 pontos os quais estão em vermelho no **Quadro 2** (cada x representa um experimento realizado).

**Quadro 1** – Planejamento experimental de separação magnética do comp-Co.

$C_{\text{Ads}} \rightarrow$	1,3333	4	6,6666	9,26	12
$\downarrow \tau_r$					
0,5	x	x	x	x	-
0,6	x	xxx	x	x	x
0,78	xx	x	x	xxx	x
1,0	-		x	x	x

$C_{\text{Ads}}$  é a concentração de material adsorvente (em  $\text{g.L}^{-1}$ )

**Fonte:** Próprio autor

Para os testes de captura de material utilizando Comp-Co, composto de ferrita de níquel (Comp-Ni), e ferrita de cobalto pura (FCo), foi mantida uma concentração de material constante ( $9,26 \text{ g.L}^{-1}$ ). Os tempos de residência estipulados foram 0,5; 0,6; 0,78; e 1,0 min, conforme **Quadro 2**.

**Quadro 2** – Planejamento experimental de separação magnética em função do tipo de material magnético e do tempo de residência.

Material magnético →	FCo	Comp-Co	Comp-Ni
↓ $\tau_r$			
0,5	x	x	x
0,6	x	xx	x
0,78	x	xx	xx
1,0	x	x	-

**Fonte:** Próprio autor

Como a ferrita de níquel pura (FNi) e ferrita de cobalto pura (FCo) não adsorveram boro nos testes preliminares, decidiu-se que os testes de adsorção seriam realizados apenas com Comp-Ni e Comp-Co. A concentração inicial de boro e de material adsorvente foram 6 ppm e 9,26 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Alíquotas foram coletadas para determinação de boro nas seguintes condições: após 48 h de agitação a 750 rpm; após 48 h de agitação a 750 rpm + 1 h de agitação a 1750 rpm; e após separação magnética da mistura.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos materiais adsorventes

A seguir são apresentados e discutidos os resultados da caracterização por DRX e FTIR dos materiais sintetizados.

#### 5.1.1 Difração de Raios-X

Na **Figura 16** e **Tabela 1** evidencia-se os difratogramas das amostras e os resultados gerados pelo refinamento de Rietveld, respectivamente. Observa-se que tanto na amostra de ferrita de níquel (§) como na de ferrita de cobalto (¥) a fração mássica de hematita (#) presente foi de 9 %.

A ferrita de cobalto e a ferrita de níquel apresentam estrutura cúbica com parâmetro de rede  $a = 8,368 \text{ \AA}$ , e  $a = 8,336 \text{ \AA}$ , respectivamente.

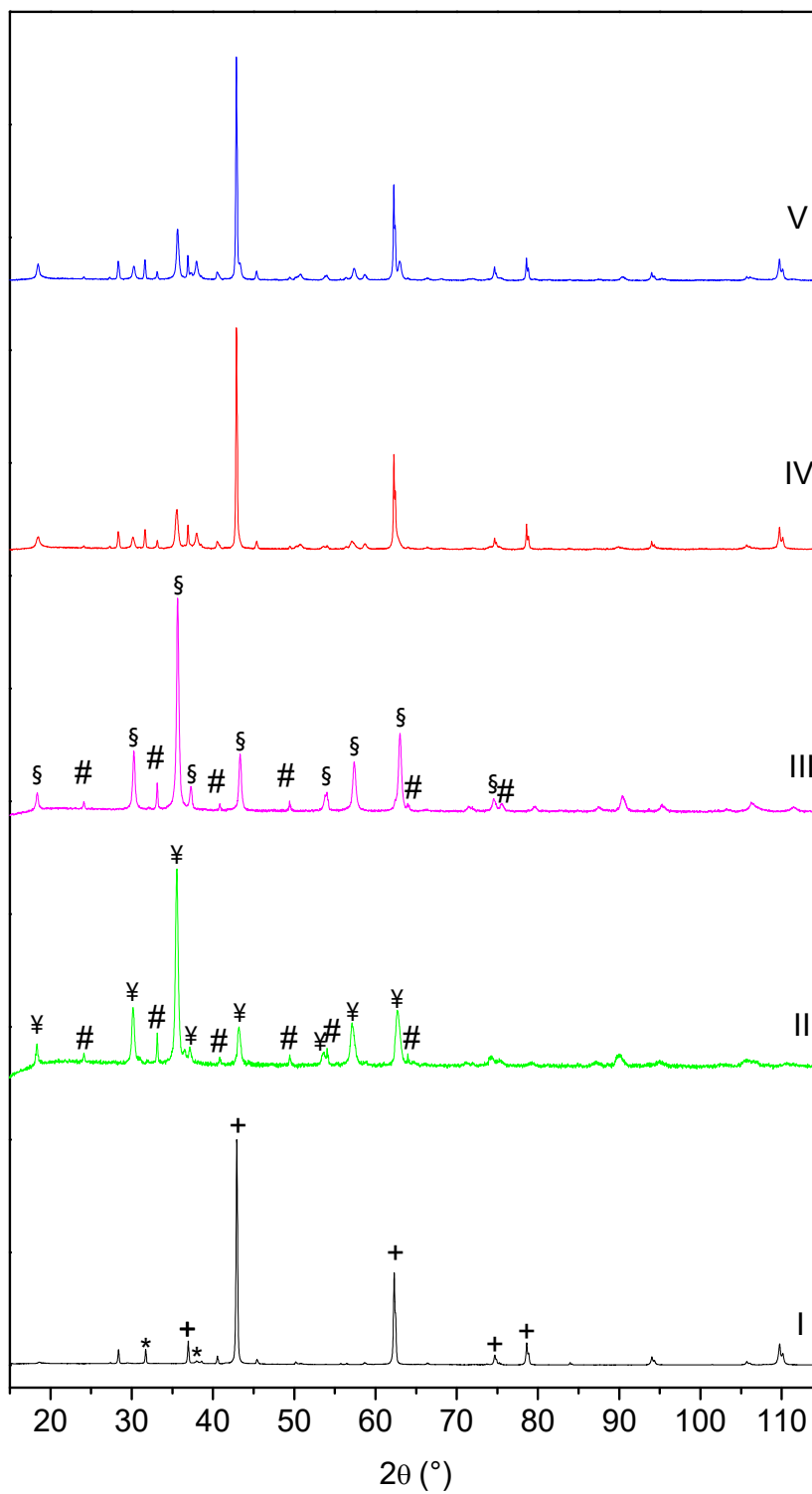
Além da fase MgO (+) na amostra de óxido de magnésio (98 % de pureza), também foi identificada a presença de outra fase,  $\text{Mg(OH)}_2$  (\*), que, segundo Jain e colaboradores (JAIN et al., 2016), se deve à conversão incompleta de  $\text{Mg(OH)}_2$  em MgO. Nessa amostra também foi observado a presença de traços de uma fase não identificada. O óxido de magnésio formado possui uma estrutura cúbica e parâmetro de rede  $a = 4,212 \text{ \AA}$ .

**Tabela 1** – Resultados obtidos pelo método de Rietveld usando o software MAUD.

Amostra	W <sub>p</sub> (%)					Tamanho do cristalito (nm)
	¥	#	§	+	*	
FCo	91	9	-	-	-	32,39
FNi	-	9	91			45,52
MgO	-	-	-	98	2	151,41
Comp-Co	18	2	-	64	16	161,79
Comp-Ni	-	2	19	62	16	262,05

**Fonte:** Próprio autor

**Figura 16** – Difratoformas das amostra de: I - MgO; II -  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (FCo); III –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (FNi); IV - Comp-Co; e V - Comp-Ni.



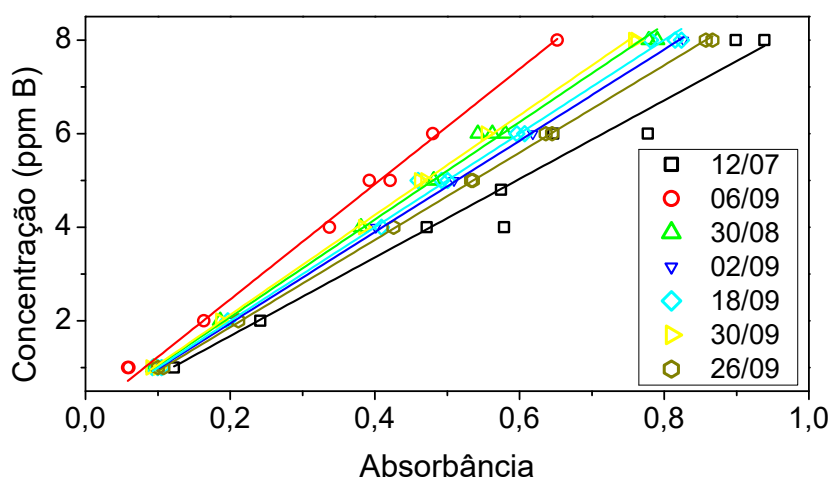
Fonte: Próprio autor



## 5.2 Curva de calibração para o método Azometina H

A fim verificar a reprodutibilidade do método analítico para determinação da concentração de boro, foram realizados os ensaios para desenvolvimento da curva de calibração utilizando o método de Azometina H proposto por John e colaboradores (JOHN et al., 1975). Conforme já mencionado, a curva de calibração foi medida a cada nova solução de Azometina H preparada. As análises estatísticas foram realizadas no *Origin 8.5*, o coeficiente de correlação ajustado ( $R^2$ -Adj) foi maior que 0.99 para todos os ajustes, indicando que os dados experimentais se adequam de maneira satisfatória ao modelo de Beer-Lambert. Além disso, o coeficiente angular  $\epsilon^{-1}l^{-1}$  ficou entre 9 e 11  $\text{mg.L}^{-1}$  para cada solução nova de Azometina-H preparada. Na **Figura 17** estão representadas as curvas de calibração para cada solução de Azometina-H preparada, em cada data em que medidas foram realizadas.

**Figura 17** – Curva de calibração do método Azometina-H



Fonte: Próprio autor

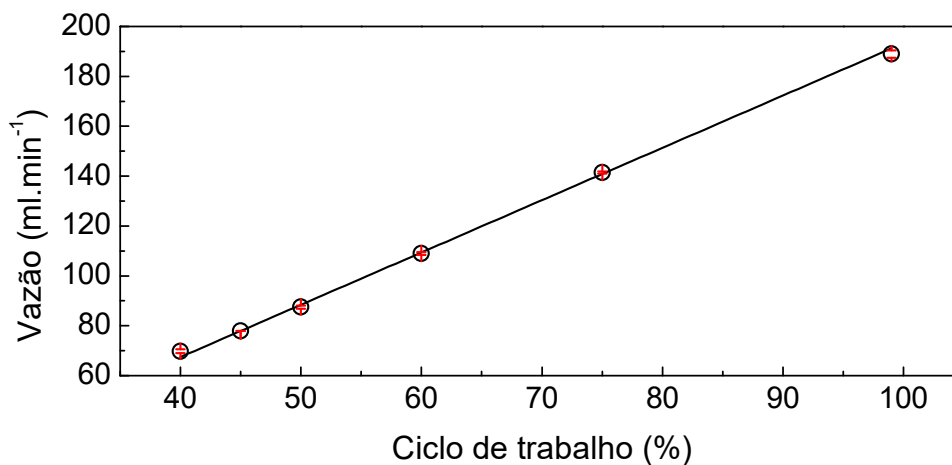
## 5.3 Curva de calibração da bomba peristáltica

Como dito na metodologia, foi necessário converter os ciclos de trabalho fornecidas no painel da bomba peristáltica em valores de vazão. Dessa forma, foi feita uma curva de calibração conforme **Figura 18**. A equação obtida pela regressão da vazão,  $Q_B$ , em função do ciclo de trabalho,  $C_{Tr}$ , é dada por:

$$Q_B = 2,10 (\pm 0,03) C_{Tr} - 16,45 (\pm 1,1) \quad (12)$$

Com Adj-R<sup>2</sup> igual a 0,9993.

**Figura 18** – Curva de calibração da bomba peristáltica



**Fonte:** Próprio autor

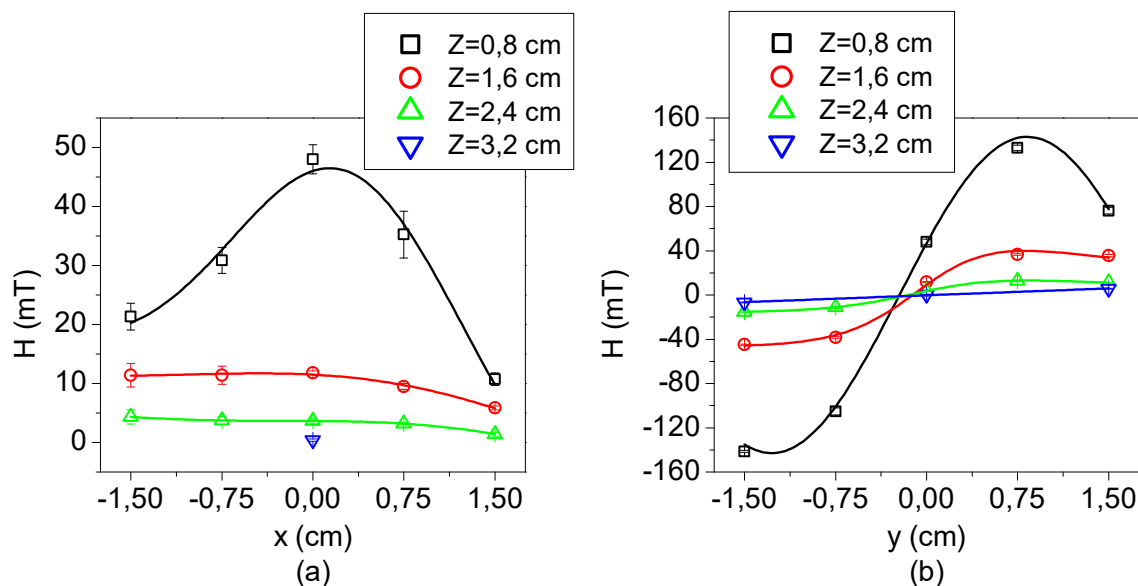
#### 5.4 Densidade de fluxo magnético na câmara de separação magnética

Conforme mencionado na Seção 4.4.3, foi realizado um mapeamento do campo magnético na CSM. A origem do sistema de coordenadas encontra-se no centro da câmara de separação. Os resultados estatísticos de regressão das curvas na **Figura 19** encontram-se no **APÊNDICE D.1**.

O tubo central de fluxo descendente por onde a amostra entra na CSM termina a uma altura de 2,8 cm em relação ao arranjo de ímãs. Nesse ponto, a densidade de fluxo encontra-se entre 3,65 e 0,39 mT. Por outro lado, a densidade de fluxo magnético chega a 48,02 mT para uma altura de 0,8 cm no centro da CSM

A densidade de fluxo magnético máximo ocorre nas extremidades da câmara para  $x = 0$  cm. Na extremidade onde situa-se a corrente de saída da câmara a densidade de fluxo chega a 133,05 mT ( $x = 0,75$  cm), enquanto que na extremidade oposta o valor máximo é de -141,46 mT ( $x = -1,5$  cm) para um altura de 0,8 cm.

**Figura 19** – Densidade de fluxo magnético na câmara de separação magnética (a) para  $y = 0$  cm; (b) para  $x = 0$  cm.



Fonte: Próprio autor

## 5.5 Eficiência do sistema de separação magnética

A seguir discute-se os resultados obtidos nos experimentos de recuperação de material magnético em função da vazão de alimentação na CSM, da concentração e do tipo de material magnético empregado.

### 5.5.1 Variando tempo de residência e concentração do composto de cobalto

Na **Figura 20** evidenciam-se os resultados para a eficiência na captura do material adsorvente (ECMA) em função da concentração do comp-Co e do tempo de residência. Para o tempo de residência de 1 min e concentração de adsorvente de 12 e 9,26 g.L<sup>-1</sup>, a ECMA foram praticamente as mesmas, cerca de 71 %, sendo os pontos ótimos do sistema.

No **ANEXO D.2**, detalha-se os procedimentos estatísticos adotados no desenvolvimento da superfície de resposta.

Devido a limitação de vazão da bomba, não foi possível aumentar ainda mais o tempo de residência da CSM. Outra limitação também foi encontrada para a concentração de adsorvente

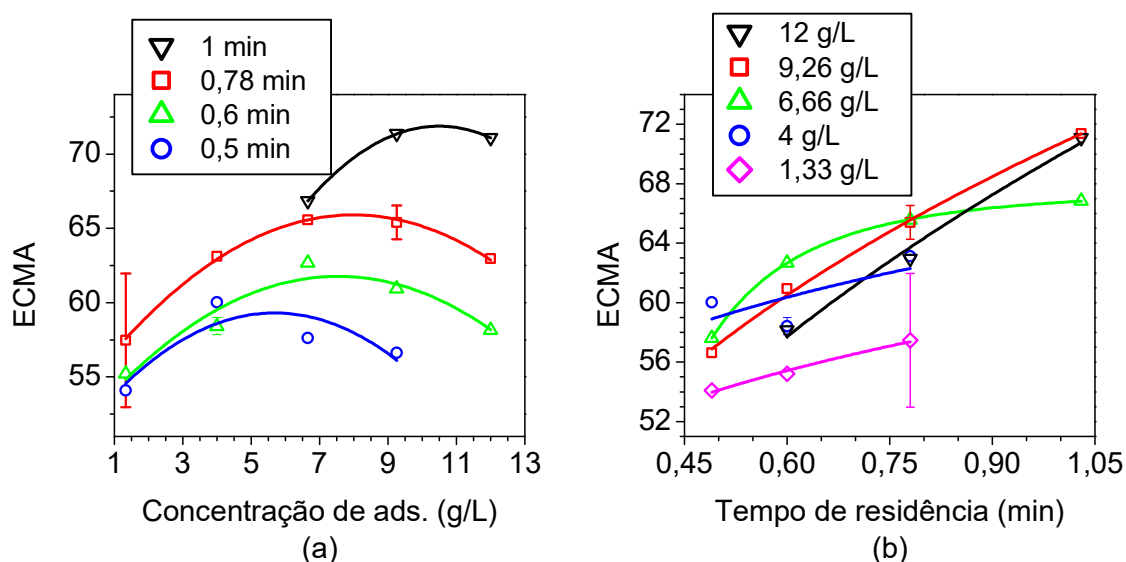
suportada pela CSM, já que em testes preliminares houve entupimento no tubo de alimentação da CSM para concentrações maiores que  $12 \text{ g.L}^{-1}$ .

Avaliando a **Figura 20**, pode-se constatar dois fatos:

- 1) Para cada tempo de residência há uma concentração ideal em que a ECMA é máxima;
- 2) Na medida em que o tempo de residência aumenta, o ponto máximo de ECMA desloca-se para uma região de concentração de material adsorvente de maior valor.

Quanto a presença de uma concentração ideal para cada tempo de residência em que a eficiência do sistema é máxima, recentemente, Hutchins e Downey (HUTCHINS e DOWNEY, 2019) obtiveram resultados semelhantes para magnetita com diâmetro de 20-30 nm. O sistema de separação magnética deles consiste de uma coluna vertical de 1,6 m de altura e 2" de diâmetro com um módulo coletor (o diâmetro é expandido para 6") posicionado próximo ao centro da coluna. O eletroímã produziu um campo de pelo menos 0,8 T dentro do anel por onde a mistura flui. Constatou-se que a eficiência de captura aumenta até uma certa dose de magnetita. A partir dessa dose ideal, há um declínio na eficiência de captura. Esse fenômeno foi justificado como acúmulo excessivo de material no núcleo do eletroímã.

**Figura 20** - Resultados ECMA da câmara de separação magnética em função da (a) concentração de comp-Co e (b) vazão



Fonte: Próprio autor

Dessa forma, constata-se que assim como Hutchins e Downey (HUTCHINS e DOWNEY, 2019) um fator importante no presente trabalho para a redução da ECMA a partir de uma concentração ideal é o excesso de material no fundo da câmara de separação magnética que acaba formando uma espessa camada de material. Assim, as partículas que encontram-se numa região superficial dessa camada estão submetidas a uma menor força magnética - já que o gradiente de densidade de fluxo magnético e a densidade de fluxo magnético (conforme **Figura 19**) tende a diminuir com o aumento da altura dentro da CSM -, sendo mais fácil seu arraste pelo fluido. É possível que haja uma espessura máxima da camada de material magnético na região em que a força de arraste do fluido passe a ser superior à força magnética aplicada à partícula. Essa espessura máxima corresponde ao ponto de máximo da ECMA.

A força magnética aplicada sobre o aglomerado depende do volume e da susceptibilidade magnética do mesmo (MUNAZ et al., 2018a) conforme equação (5). Dessa forma, pode-se avaliar o comportamento da ECMA de acordo com a influência da concentração sobre o tamanho do aglomerado. Propõe-se, então, duas regiões de comportamento da ECMA:

- 1ª região: encontra-se antes da ECMA máxima. Nessa região, ao aumentar a concentração do material adsorvente, a ruptura permanente dos aglomerados tende a diminuir com o aumento da concentração propiciando que o tamanho médio dos aglomerados seja maior, e, por consequência, aumentando a força magnética aplicada sobre os aglomerados.
- 2ª região: encontra-se após o ponto máximo da ECMA. Nessa região a ruptura permanente dos agregados começa a ter influência com o aumento da concentração do material magnético, reduzindo o tamanho médio do agregado, e, por consequência, reduzindo a força magnética aplicada sobre o aglomerado.

Entretanto, é necessário realizar estudos a fim de verificar o comportamento do tamanho dos aglomerados com a concentração, já que os experimentos realizados com óxidos metálico, em regra, não corroboram com a tese de ruptura permanente proposta por Marques e Ferreira Filho (MARQUES; FERREIRA FILHO, 2017), conforme discutido na Seção 3.2. Ressalta-se ainda que a concentração das suspensões dos trabalhos referenciados são muito abaixo daquelas utilizadas no presente trabalho.

O deslocamento do ponto ótimo da ECMA para regiões de maior concentração de material adsorvente ao aumentar o tempo de residência se deve a redução da força hidrodinâmica de ruptura que contribui para o aumento no tamanho dos aglomerados. Além disso, um menor tempo de

residência indica que maior será o tempo em que as partículas estarão sujeitas à força magnética, propiciando a migração para regiões na CSM as quais a captura será eficaz.

### 5.5.2 Variando vazão e o tipo de material adsorvente

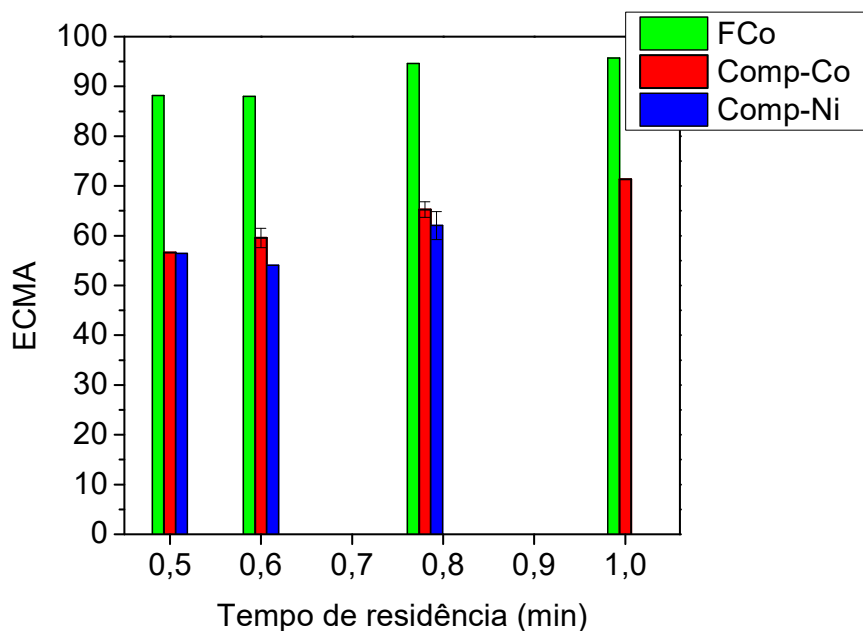
Os experimentos foram realizados após o material permanecer no reator por 1 h com concentração de material adsorvente de  $9,26 \text{ g.L}^{-1}$ , e velocidade de agitação de 1750 rpm. Os resultados experimentais podem ser verificados na **Figura 21**.

Constatou-se que a FeCo pura apresentou a melhor ECMA dentre todos os materiais para todos os tempos de residência testados. O máximo de captura para FeCo e comp-Co foi 95,7 e 71,35 %, respectivamente, para o tempo de residência de 1,0 min. Enquanto que para comp-Ni o máximo foi de 62,1 % para o tempo de residência de 0,78 min..

Comparando o resultado para FeCo pura com o comp-Co, observou-se uma redução na ECMA ao substituir 75 % de FeCo por MgO. Ao reduzir o conteúdo de Fe numa matriz de NPs de Fe recobertas com MgO, Martinez-Bouneta e colaboradores (MARTINEZ-BOUBETA et al., 2012) observou uma redução na susceptibilidade magnética do material.

Dessa forma, ao substituir 75 % de FeCo por MgO na formação do Comp-Co, deduz-se que a diminuição significativa na ECMA em capturar o Comp-Co quando comparado ao FeCo puro ocorre devido a redução na susceptibilidade magnética do material, análogo a Martinez-Bouneta e colaboradores (MARTINEZ-BOUBETA et al., 2012), e, portanto, redução da força magnética aplicada aos aglomerados, conforme equação (5). Quando comparados o Comp-Co e o Comp-Ni, esses não apresentaram muita divergência quanto a ECMA, uma redução de ECMA média menor que 5 % para comp-Ni.

**Figura 21** – Eficiência de recuperação da câmara de separação magnética em função da vazão e do tipo de material magnético empregado



**Fonte:** Próprio autor

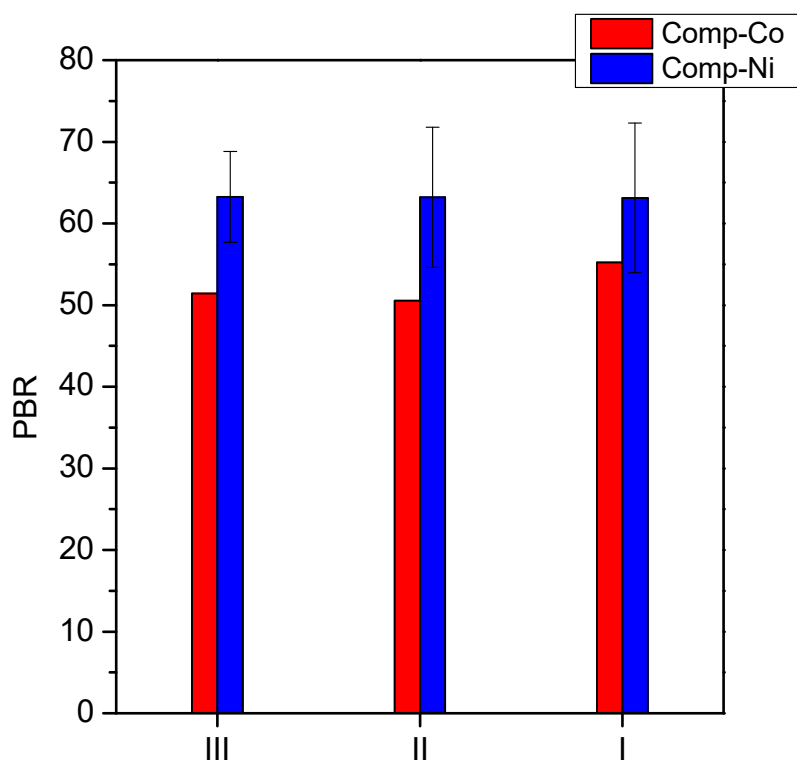
### 5.5.3 Estudo da capacidade de adsorção

A porcentagem de boro removido, PBR, foi calculada pela equação (11) para as seguintes condições: após 48 h de agitação a 750 rpm (I); antes da separação magnética (II); e no reservatório de efluente tratado (III). Na **Figura 22** evidencia-se os resultados obtidos para Comp-Ni e Comp-Co. Nos experimentos foi utilizada uma concentração de  $9,26 \text{ g.L}^{-1}$  de material adsorvente e uma solução contendo 6 ppm de boro.

Observa-se que após passagem da mistura pelo processo de separação magnética não houve variação significativa no PBR, ou seja, o processo de remoção das partículas do fluido não promoveu dessorção ou adsorção de boro da etapa I até a III.

Nota-se que o Comp-Ni apresenta pequena vantagem (média de 12 %) no efluente tratado para remoção do boro quando comparado ao Comp-Co. Como ambos os materiais tiveram a mesma proporção de MgO, deduz-se que esse incremento na remoção de boro por parte do Comp-Ni em face ao Comp-Co se deve a mudança do material magnético do compósito.

**Figura 22** – Porcentagem de boro removido após 48 h em velocidade de agitação de 750 rpm (I), antes da separação magnética (II), e no efluente tratado (após separação magnética) (III).



Fonte: Próprio autor

Em estudo realizado por Barale e colaboradores (BARALE et al., 2008), variou-se a concentração de boro de 0 a 2000 ppm e observou-se que a presença de boro diminui o potencial zeta dos sólidos e desloca o ponto isoelétrico (PIE) para valores mais baixos. Os autores justificam isso como sendo efeito da formação de uma superfície negativamente carregada por um complexo de ácido bórico.

Esse efeito de deslocamento do PIE ocorre de forma mais proeminente com a ferrita de níquel em que, segundo os autores, o deslocamento foi de 1,6 unidades de pH a 2000 ppm de boro. Já para a ferrita de cobalto o deslocamento foi de 0,9 unidades de pH. Para ambos os experimentos, a solução de ácido bórico continha KCl a  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> como um eletrólito de suporte contribuindo para a ionização do ácido bórico. Esse maior deslocamento do PIE para a ferrita de níquel indica que uma maior quantidade de ácido bórico foi adsorvida quando comparado com a ferrita de cobalto, pois quando o ácido bórico é adsorvido, ele libera íons H<sup>+</sup>. O ponto isoeletrônico da ferrita de cobalto e da ferrita de níquel é 6,6 e 7,7, respectivamente, para uma solução ausente de boro.



Portanto, assim como nos estudos de Barale e colaboradores (BARALE et al., 2008), há indícios no presente trabalho de que a ferrita de níquel é capaz adsorver mais boro do que a ferrita de cobalto.

## CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi avaliado o potencial de utilização de partículas magnéticas de ferrita de níquel e ferrita de cobalto funcionalizadas com óxido de magnésio na remoção de boro, e a captura dessas partículas por um sistema de separação magnética.

Com relação a captura do compósito de cobalto, experimentos foram realizados para concentrações de 1,3333-12 g.L<sup>-1</sup> e tempos de residência de 0,5-1,0 min. O ponto ótimo de eficiência na captura (71 %) ocorreu para concentração e tempo de residência de 9,26 g.L<sup>-1</sup> e 1 min, respectivamente.

Investigou-se também de que forma o tipo de material a ser separado influência na eficiência de captura do sistema mantendo uma concentração de suspensão de 9,26 g.L<sup>-1</sup>. A FeCo foi o material que teve maior capacidade de captura – 95,7 % para tempo de residência de 1,0 min. A substituição parcial de 75 % da FeCo por MgO para gerar o Comp-Co acarretou perda de eficiência (cerca de 34 %) por parte do sistema. Quanto ao Comp-Co e ao Comp-Ni, a substituição do material magnético não interferiu significativamente na eficiência do dispositivo de separação – perda de 3,2 % para Comp-Ni com tempo de residência de 0,78 min.

Por fim, ao comparar a capacidade de remoção de boro utilizando compósito de cobalto e compósito de níquel a 9,26 g.L<sup>-1</sup>, o compósito de níquel apresentou uma vantagem média de 12 % ao utilizar uma amostra sintética contendo 6 ppm após agitação a 750 rpm por 48 h.

Conforme já foi mostrado estudos relacionados a magnetoforese tem chamado a atenção de pesquisadores desde 2001 e ainda conta com poucas publicações, cerca de 169 artigos. Dessa forma, esse trabalho contribui para maior entendimento de como a concentração da suspensão, o tempo de residência, e o tipo de material empregado em processos de separação magnética influenciam em sua eficiência. Além disso, o processo de separação magnética visa reduzir custos com material magnético, propiciando a reutilização do mesmo após sua regeneração.

## REFERÊNCIAS

- AJROUDI, L. et al. Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 49–58, nov. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540814003511>>.
- ALMEIDA, Otávio Álvares de. **Qualidade da Água de Irrigação**. [S.l: s.n.], 2010. Disponível em: <[http://www.cnpmf.embrapa.br/publicacoes/livro\\_qualidade\\_agua.pdf](http://www.cnpmf.embrapa.br/publicacoes/livro_qualidade_agua.pdf)>.
- ALNAIMAT, Fadi et al. Microfluidics Based Magnetophoresis: A Review. **The Chemical Record**, v. 18, n. 11, p. 1596–1612, nov. 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/tcr.201800018>>.
- ANDERSEN, Henrik Lyder et al. Crystalline and magnetic structure–property relationship in spinel ferrite nanoparticles. **Nanoscale**, v. 10, n. 31, p. 14902–14914, 2018. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NR01534A>>.
- ASKELAND, Donald R.; WRIGHT, Wendelin J. **The Science and Engineering of Materials**. Seventh Ed ed. [S.l.]: Global Engineering: Timothy L. Anderson, 2016.
- AUBREY JR, William M et al. **Magnetic separator method and apparatus**. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US3608718A/en>>. , 1971
- BAALOUSHA, Mohammed. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 6, p. 2093–2101, mar. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969708011352>>.
- BADRUDDOZA, Abu Zayed M. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 322–332, jan. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861712008041>>.
- BARALE, M. et al. Effect of the adsorption of lithium and borate species on the zeta potential of particles of cobalt ferrite, nickel ferrite, and magnetite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, n. 1, p. 34–40, dez. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970801093X>>.
- BOOKER, Nicholas et al. The SIROFLOC Sewage Treatment Process: A High Rate Process for Sewage Clarification. **Chem. Water Wastewater Treat. III**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin

Heidelberg, 1994. p. 231–242. Disponível em: <[http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-79110-9\\_17](http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-79110-9_17)>.

BOUGUERRA, W. et al. Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis. **Desalination**, v. 223, n. 1–3, p. 31–37, mar. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916407008338>>.

BROCKMAN, F. G. Structure and properties of ferrites. **Electrical Engineering**, v. 70, n. 6, p. 489–494, jun. 1951. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/6436635/>>.

BUSCHOW, Kurt H Jürgen. **Handbook of magnetic materials**. [S.l.]: Elsevier, 2003. v. 15.

CALLISTER JR, William D; RETHWISCH, David G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. 4th editio ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

CENGEL, Yunus A.; CIMBALA, John M. **Fluid Mechanics**. [S.l.]: McGraw-Hill Education Singapore, 2005.

CENGELOGLU, Yunus et al. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1–2, p. 412–417, abr. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406009757>>.

CHONG, Mei Fong et al. Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption–flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer. **Water Research**, v. 43, n. 13, p. 3326–3334, jul. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135409002863>>.

COEY, John M D. **Magnetism and magnetic materials**. [S.l.]: Cambridge university press, 2010.

CORTOPASSI, Wilian Augusto et al. Uso de nanopartículas de ferrita de cobalto para a remoção de óleo na superfície da água com turbilhonamento. **Ciência e Tecnologia**, 2011.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. [S.l.: s.n.], 2009. v. 12. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702109700914>>.

CUQ, B. et al. Agglomeration/granulation in food powder production. **Handb. Food Powders**. [S.l.]: Elsevier, 2013. p. 150–177. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857095138500078>>.

DE ABREU, Wiury C. et al. Magnesium surface enrichment of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles immobilized with gold: reusable catalysts for green oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 8, n. 7, p. 3903–3909, 2018. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA13590D>>.

DE LAS CUEVAS, G.; FARAUDO, J.; CAMACHO, J. Low-Gradient Magnetophoresis through

Field-Induced Reversible Aggregation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 4, p. 945–950, jan. 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0755286>>.

DIEBOLD, Michael P. **Appl. Light Scatt. to Coatings**. [S.l.]: Springer, 2014.

EZECHI, Ezerie Henry et al. Boron removal from produced water using electrocoagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 6, p. 509–514, nov. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582014001244>>.

FRANCISQUINI, Elton; SCHOENMAKER, Jeroen; SOUZA, José Antônio. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**, p. 269–288, 2014.

GEORGE, T; SUNNY, A T; VARGHESE, T. Magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 73, p. 012050, 17 fev. 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1757-899X/73/i=1/a=012050?key=crossref.452145aa27b69f3b92425cb9d9cb031f>>.

GÓMEZ-PASTORA, Jenifer et al. Numerical Analysis of Bead Magnetophoresis from Flowing Blood in a Continuous-Flow Microchannel: Implications to the Bead-Fluid Interactions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 7265, 13 dez. 2019. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41598-019-43827-x>>.

GROB, David Tim et al. Magnetic susceptibility characterisation of superparamagnetic microspheres. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 452, p. 134–140, abr. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885317332663>>.

GUAN, Zhimin et al. Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review. **Desalination**, v. 383, p. 29–37, abr. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916415301600>>.

GÜLER, E. et al. Integrated solution for boron removal from seawater using RO process and sorption-membrane filtration hybrid method. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 249–257, jun. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738811002286>>.

HÄFELI, Urs O. et al. Optical method for measurement of magnetophoretic mobility of individual magnetic microspheres in defined magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 224–239, maio 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885305001617>>.

HARTIKAINEN, T.; NIKKANEN, J.-P.; MIKKONEN, R. Magnetic Separation of Industrial

Waste Waters as an Environmental Application of Superconductivity. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 15, n. 2, p. 2336–2339, jun. 2005. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1440134/>>.

HENCH, Larry L.; WEST, Jon K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, jan. 1990. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>>.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2018. Disponível em: <<http://widgets.ebscohost.com/prod/customerspecific/ns000290/authentication/index.php?url=https%3A%2F%2Fsearch.ebscohost.com%2Flogin.aspx%3Fdirect%3Dtrue%26AuthType%3Dip%2Ccookie%2Cshib%2Cuid%26db%3Dedsebk%26AN%3D1668689%26amp%3Blang%3Dpt-br%26site%3Deds-l>>.

HUTCHINS, David L.; DOWNEY, Jerome P. Effective separation of magnetite nanoparticles within an industrial-scale pipeline reactor. **Separation Science and Technology**, p. 1–8, 24 jul. 2019. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01496395.2019.1646762>>.

ISA, Mohamed Hasnain et al. Boron removal by electrocoagulation and recovery. **Water Research**, v. 51, p. 113–123, mar. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135413010233>>.

JAIN, Navita et al. Facile synthesis of defect-induced highly-luminescent pristine MgO nanostructures for promising solid-state lighting applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 6, p. 4960–4968, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA21150F>>.

JARVIS, P. et al. A review of floc strength and breakage. **Water Research**, v. 39, n. 14, p. 3121–3137, set. 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135405002794>>.

JILES, David. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Boston, MA: Springer US, 1991. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-3868-4>>.

JOHN, Matt K.; CHUAH, Hong H; NEUFELD, John H. Application of Improved Azomethine-H Method to the Determination of Boron in Soils and Plants. **Analytical Letters**, p. 559–568, 1975.

JONES, Thomas B. **Electromechanics of Particles**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. Disponível em: <<http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511574498>>.

- KABAY, N. et al. Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests. **Reactive and Functional Polymers**, v. 60, p. 163–170, jul. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514804000768>>.
- KANNAN, Nagarethinam; SUNDARAM, Mariappan Meenakshi. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0)>.
- KAVAK, Duygu. Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 308–314, abr. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940800993X>>.
- KNOTT, P R. Magnetic Materials. **Electron. Eng. Ref. B.** [S.l.]: Elsevier, 1989. p. 14/1-14/13. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780408054300500192>>.
- LENSHOF, Andreas; LAURELL, Thomas. Continuous separation of cells and particles in microfluidic systems. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 3, p. 1203–1217, 2010.
- LEONG, Sim Siong; AHMAD, Zainal; LIM, JitKang. Magnetophoresis of superparamagnetic nanoparticles at low field gradient: hydrodynamic effect. **Soft Matter**, v. 11, n. 35, p. 6968–6980, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5SM01422K>>.
- LI, Chung-Lee et al. **Method of Removal and Recovery of oil and Grease from Wastewater.** . [S.l: s.n.], 1993
- LIANG, Litao. **Particle Electrophoresis and Magnetophoresis in Microchannels.** 2013. Clemson University, 2013.
- LIM, JitKang et al. Magnetophoresis of iron oxide nanoparticles at low field gradient: The role of shape anisotropy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 421, p. 170–177, maio 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979714000678>>.
- LIU, Haining et al. Boron adsorption by composite magnetic particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 235–240, ago. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709001673>>.
- LOPES, Osmando F. et al. NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. **Química Nova**, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140280>>.
- LÓPEZ, F. J.; GIMÉNEZ, E.; HERNÁNDEZ, F. Analytical study on the determination of boron in environmental water samples. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 346, n. 10–11,

p. 984–987, 1993. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00322763>>.

LU, Shouci; DING, Yuqing; GUO, Jinyong. Kinetics of fine particle aggregation in turbulence. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 78, n. 3, p. 197–235, nov. 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868698000621>>.

LUTTEROTTI, L.; WENK, H.; MATTHIES, S. MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more. **Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12)**, v. 2, p. 1599–1604, 1999. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11572/57067>>.

MAAZ, K. et al. Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 15, p. 2199–2202, ago. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885310000764>>.

MARQUES, Rodrigo de Oliveira; FERREIRA FILHO, Sidney Seckler. Flocculation kinetics of low-turbidity raw water and the irreversible floc breakup process. **Environmental Technology**, v. 38, n. 7, p. 901–910, 3 abr. 2017. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2016.1236149>>.

MARTINEZ-BOUBETA, Carlos et al. Adjustable Hyperthermia Response of Self-Assembled Ferromagnetic Fe-MgO Core-Shell Nanoparticles by Tuning Dipole-Dipole Interactions. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 17, p. 3737–3744, 11 set. 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201200307>>.

MATHEW, Daliya S.; JUANG, Ruey-Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 51–65, maio 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894706004931>>.

MOUALLEM-BAHOUT, Mona; BERTRAND, Sarah; PEÑA, Octavio. Synthesis and characterization of  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$  spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 4, p. 1080–1086, abr. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459605000198>>.

MUNAZ, Ahmed; SHIDDIKY, Muhammad J. A.; NGUYEN, Nam-Trung. Recent advances and current challenges in magnetophoresis based micro magnetofluidics. **Biomicrofluidics**, v. 12, n. 3, p. 031501, maio 2018. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5035388>>.

MUNIZ, E. P. et al. Influence of heat-treatment environment on Ni-ferrite nanoparticle formation



from coconut water precursor. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 1543–1554, 28 fev. 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-012-6910-4>>.

NADAV, Nissim. Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin. **Desalination**, v. 124, n. 1–3, p. 131–135, nov. 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916499000971>>.

OBERTEUFFER, J. et al. High gradient magnetic filtration of steel mill process and waste waters. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 11, n. 5, p. 1591–1593, set. 1975. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1058803/>>.

ODIO, Oscar F.; REGUERA, Edilso. Nanostructured Spinel Ferrites: Synthesis, Functionalization, Nanomagnetism and Environmental Applications. **Magn. Spinel - Synth. Prop. Appl.** [S.l.]: InTech, 2017. . Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/magnetic-spinels-synthesis-properties-and-applications/nanostructured-spinel-ferrites-synthesis-functionalization-nanomagnetism-and-environmental-applicati>>.

OLADIPO, Akeem Adeyemi; GAZI, Mustafa. High boron removal by functionalized magnesium ferrite nanopowders. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 3, p. 373–379, 5 set. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10311-016-0554-6>>.

ÖZCAN-TAŞKIN, N. Gül; PADRON, Gustavo; VOELKEL, Adam. Effect of particle type on the mechanisms of break up of nanoscale particle clusters. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 4, p. 468–473, abr. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876208003523>>.

ÖZTÜRK, Neşe; KÖSE, T. Ennil. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Batch studies. **Desalination**, v. 227, n. 1–3, p. 233–240, jul. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001191640800204X>>.

PEI, Li-Zhai et al. Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 339–343, set. 2010. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392010000300010&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392010000300010&lng=en&tlng=en)>.

PEREIRA MARQUES, Willbrynnner; PERINI MUNIZ, Eduardo. Mapeando pesquisas sobre aplicação de partículas magnéticas na remoção de óleo em água: análise de pesquisas entre 2000 e 2018. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 1, p. 781513, 1 jan. 2019. Disponível em: <<https://rsd.unifei.edu.br/index.php/rsd/article/view/513>>.

- POHANISH, Richard P. **Sittig's Handb. Toxic Hazard. Chem. Carcinog.** Sixth edit ed. [S.l.]: Elsevier Inc, 2012.
- 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**, v. 75, n. 1, p. 31–37, 5 jul. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10971-015-3671-y>>.
- PUTZ, H.; BRANDENBURG, K. **Match! - Phase Identification from Powder Diffraction.** . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.crystalimpact.de/match>>. , 2003
- RAO, K.S. et al. Structural and Magnetic Properties of Ultrafine CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 10, p. 19–27, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211812815002576>>.
- REDDY, D. Harikishore Kumar; YUN, Yeoung-Sang. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90–111, maio 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854515300539>>.
- REMY, Patricia et al. Removal of boron from wastewater by precipitation of a sparingly soluble salt. **Environmental Progress**, v. 24, n. 1, p. 105–110, abr. 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ep.10058>>.
- ROGERS, Hunter B. et al. Exploiting size-dependent drag and magnetic forces for size-specific separation of magnetic nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 8, p. 20001–20019, 2015.
- SAFARIK, Ivo; SAFARIKOVA, Mirka. Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides. **BioMagnetic Research and Technology**, v. 2, 2004.
- SEINFELD, John H. et al. **Advances in Chemical Engineering.** [S.l.]: Academic Press, 1999. Disponível em: <<https://books.google.com.ec/books?id=-AAAn5QgHtfEC%0Ahttps://books.google.com.ec/books?id=ATQdljSeCeMC>>.
- SILVA, Érica Lira da. **Desenvolvimento de sistemas magnéticos com potencialidades terapêuticas para vetorização de fármacos.** 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/13282>>.
- SIMONNOT, Marie-Odile et al. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective? **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 109–116, jan. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004313549900130X>>.

- SPICER, Patrick T.; PRATSINIS, Sotiris E. Shear-induced flocculation: The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state. **Water Research**, v. 30, n. 5, p. 1049–1056, maio 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043135495002537>>.
- TANCREDI, Pablo et al. Magnetophoretic mobility of iron oxide nanoparticles stabilized by small carboxylate ligands. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 579, p. 123664, out. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775719306405>>.
- USLU, T.; ATALAY, Ü.; AROL, A.I. Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 225, n. 1–3, p. 161–167, set. 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775703003625>>.
- VAN VELSEN, A. F. M. et al. High Gradient Magnetic Separation Technique for Wastewater Treatment. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 10, p. 195–203, nov. 1991. Disponível em: <<https://iwaponline.com/wst/article/24/10/195-203/2710>>.
- WALTER, Dirk. Primary Particles - Agglomerates - Aggregates. **Nanomaterials**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p. 9–24. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9783527673919.ch1>>.
- WANG, Haitao et al. Removal of oil droplets from contaminated water using magnetic carbon nanotubes. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4198–4205, ago. 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135413001954>>.
- WHO (Org.). **Guidelines for Drinking-Water Quality**. [S.l.: s.n.], 2011.
- WIDHIASTUTI, Fitri et al. Electrocoagulation of boron by electrochemically co-precipitated spinel ferrites. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 893–901, out. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718310805>>.
- WITTE, Kerstin et al. Particle size- and concentration-dependent separation of magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 427, p. 320–324, 2017.
- WOLSKA, Joanna; BRYJAK, Marek; KABAY, Nalan. Polymeric microspheres with N-methyl-d-glucamine ligands for boron removal from water solution by adsorption–membrane filtration process. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 32, n. 4, p. 349–352, 17 ago. 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10653-010-9291-0>>.

XU, Yonglan; JIANG, Jia-Qian. Technologies for Boron Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 1, p. 16–24, jan. 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0708982>>.

YAVUZ, Cafer T. et al. Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 10, p. 2510–2521, maio 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250908006477>>.

YEAP, Swee Pin et al. On Size Fractionation of Iron Oxide Nanoclusters by Low Magnetic Field Gradient. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 41, p. 24042–24054, 16 out. 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp504808v>>.

YING, Tung-yu et al. A Novel Magnetic Separation Technique: Selective Separation of Ultrafine Particles by Magnetophoresis. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 12, p. 2915–2930, 31 dez. 2004. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SS-200031665>>.

ZHANG, Xiaobao; WANG, Yong; YANG, Shitong. Simultaneous removal of Co(II) and 1-naphthol by core–shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@cyclodextrin magnetic nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 521–529, dez. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861714008480>>.

ZHANG, Yue et al. The temperature dependence of magnetic properties for cobalt ferrite nanoparticles by the hydrothermal method. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 8, p. 084312, 15 out. 2010. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3499289>>.

## ANEXO A – Testes preliminares de adsorção com ferrita de cobalto

### A.1 Determinação da concentração de boro pelo método Azometina H proposto por LÓPEZ et al. (1993)

No teste preliminar o método analítico empregado na determinação da concentração de boro no efluente tratado foi o método Azometina H descrito por LÓPEZ et al. (1993).

A solução de Azometina H foi preparada dissolvendo 0,9 g do reagente e 2 g de ácido ascórbico em 100 mL de água. Para a solução tampão, foi dissolvido 250 g de acetato de amônio em 500 mL de água e foi adicionado 125 mL de ácido acético glacial, 6,7 g de sal dissódico EDTA e 60 mL de ácido tioglicólico 80 %. Em um béquer de 50 mL foi adicionado 5 mL da amostra de água, 4 mL da solução tampão e 2 mL da solução Azometina H. Essa mistura foi mantida em repouso por 150 min e então analisou-se seu espectro de absorção utilizando o espectrofotômetro UV-Vis Quimis Q898UVDB.

A curva de calibração foi feita para concentrações de 0,175, 0,35, 0,525, 0,874, 1,4, 2,1, e 3,5 ppm de boro, conforme pode ser verificado na **Figura 23**.

As análises estatísticas foram realizadas no *Origin 8.5*. A equação obtida pela regressão da absorbância em função da concentração de boro é dada por:

$$A = 0,079 (\pm 0,003) c \quad (13)$$

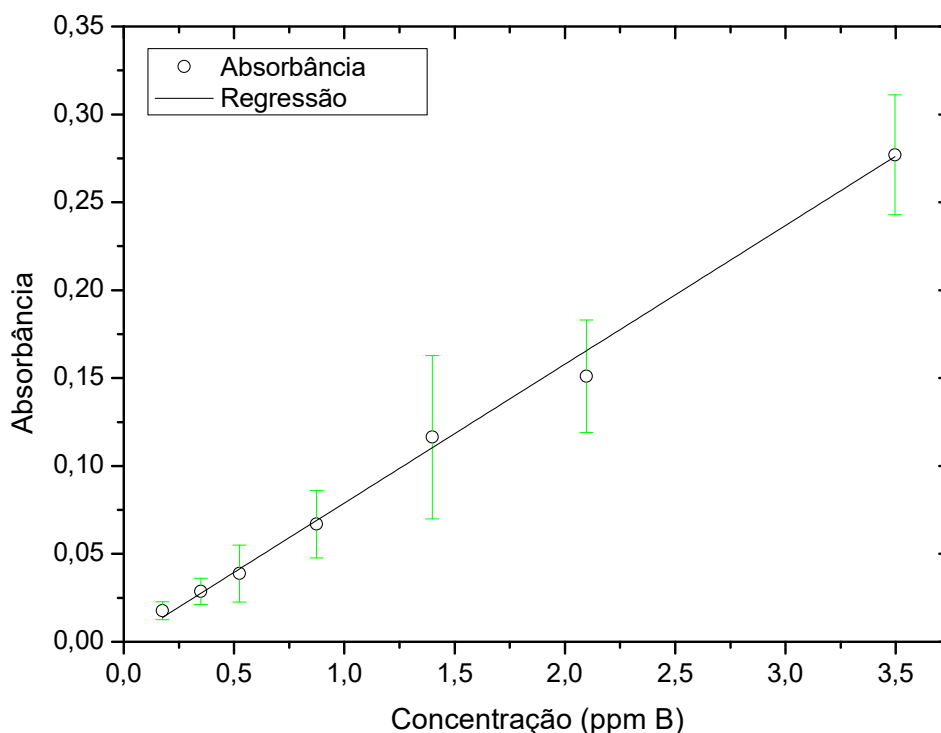
O coeficiente de correlação para a regressão linear teve um valor maior que 0,993, indicando que os dados experimentais se adequam de maneira satisfatória ao modelo de Beer-Lambert. Entretanto os desvios apresentados para concentrações acima de 1 ppm de boro são consideráveis.

### A.2 Cinética de adsorção

Nos testes preliminares foram preparadas efluentes sintéticos com 2,1 ppm de boro. O pH do efluente sintético foi ajustado para 7,24( $\pm 0,03$ ) com solução NaOH 0,1 M. Em um béquer de 1 L foi adicionado 800 mL da solução sintética de 2,1 ppm de boro. Adicionou-se 0,4 e 0,8 g de ferrita de cobalto, que passou por tratamento térmico a 850 °C por 1 h, para que houvesse uma

concentração de 0,5 e 1 g/L de ferrita no efluente sintético, respectivamente. Após isso, a mistura foi agitada por meio de um agitador mecânica a 250 rpm.

**Figura 23** – Curva de calibração para o método Azometina H proposto por LÓPEZ et al. (1993).



**Fonte:** Próprio autor

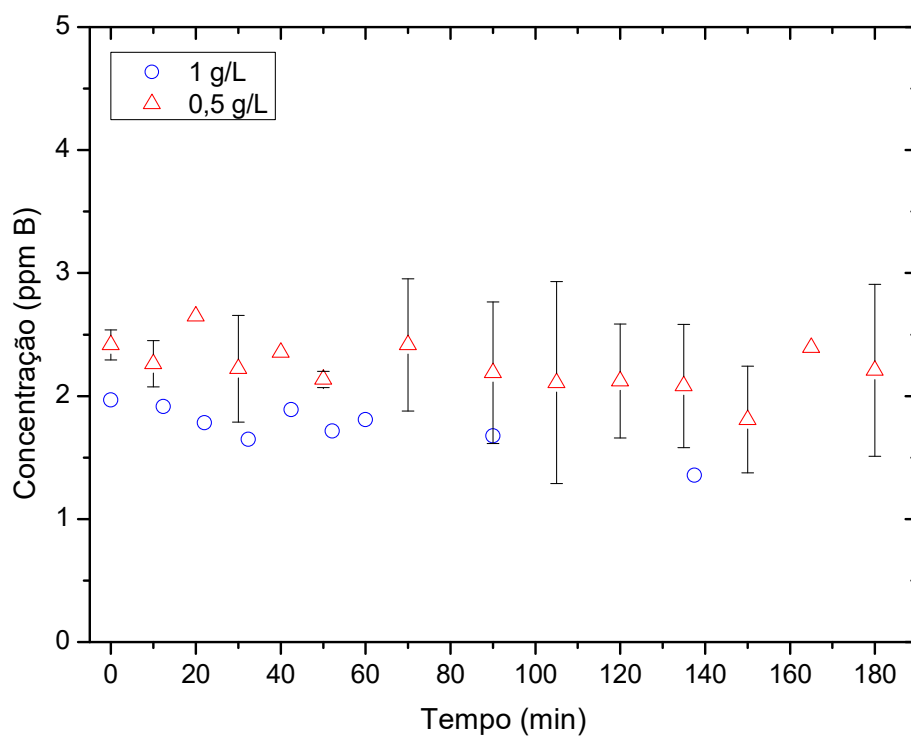
Alíquotas foram retiradas ao longo do tempo e transferidas para um tubo de ensaio de vidro de 20 mL. Essas alíquotas passaram por um processo de remoção de ferrita imediatamente após sua coleta. Esse processo de remoção de ferrita consiste nas seguintes etapas:

- 1) Submeter a um campo magnético e transferir o sobrenadante para outro tubo de ensaio;
- 2) Filtrar 3 vezes utilizando papel filtro.

Após remoção das ferritas, a concentração de boro nas amostras foi determinada pelo método de Azometina H proposto por LÓPEZ et al. (1993) (o método é descrito na Seção A.1) utilizando a curva de calibração construída.

Na **Figura 24** evidencia-se o resultado obtidos para os experimentos de cinética realizados. Observa-se que tanto para os experimentos utilizando  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , quanto para o de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , não houve redução real na concentração de boro, pois a variação da concentração ao longo do tempo pode resultar do desvio da própria curva de calibração.

**Figura 24** – Resultados para cinética de adsorção usando  $0,5$  e  $1 \text{ g/L}$  de ferrita de cobalto.



**Fonte:** Próprio autor

## ANEXO B – Testes preliminares do sistema de separação magnética

Esse teste preliminar tem a finalidade de identificar defeitos em qualquer etapa do processo, bem como estabelecer metodologia de determinação de material adsorvente capturado pela câmara de separação de forma que essa metodologia seja reprodutível.

No teste #1, 0,6 g de ferrita foi adicionado em 600 mL de efluente sintético. A mistura foi mantida sob agitação constante a 250 rpm. A mistura foi bombeada com uma vazão de 141,9 mL.min<sup>-1</sup>. Após passagem da mistura pelo sistema de separação magnética, a ferrita de cobalto capturada na CSM magnética foi transferida para uma placa de Petri com massa previamente determinada, e então mantida no forno estufa a 120 °C por 24 h.

O teste #2 do sistema de separação magnética foi realizado com o volume restante de um estudo de cinética com ferrita de cobalto que passou por tratamento térmico a 850 °C por 1 h. Nesse teste a mistura consistiu em 1 g.L<sup>-1</sup> de ferrita de cobalto e 2,1 ppm de boro.

Já no teste #2, dos 800 mL de efluente sintético testado, foi retirado mais 140 mL da mistura para estudo de cinética. Considerando que a mistura é homogênea, pois encontrava-se em agitação constante a 250 rpm, com uma concentração 1 g/L de ferrita (0,8 g de ferrita), estima-se que a quantidade de ferrita removida foi de 0,14 g. Após o processo de separação magnética, no qual a mistura foi bombeada a 77,9 mL.min<sup>-1</sup>, a ferrita de cobalto remanescente no reator, CSM magnética e reservatório de efluente tratado foi transferida para uma placa de Petri com massa previamente determinada, e então mantida no forno estufa a 120 °C por 24 h.

No teste #3 e #4, foi utilizado 800 mL de efluente sintético. Diferente dos 2 primeiros testes, o efluente sintético conteve 6 ppm de boro. Foi adicionado 0,8 g de ferrita e manteve-se uma agitação constante de 750 rpm e temperatura de 25,5(±0,2) °C. A mistura foi então bombeada para a CSM a uma vazão de 172,3 mL.min<sup>-1</sup>. Após término da separação magnética, o reator, a CSM e o reservatório de efluente tratado foi deixado em repouso por 1 h. A ferrita de cobalto remanescente em cada etapa do processo foi transferida para um béquer com massa previamente determinada, e então mantida no forno estufa a 110 °C por 24 h.

Os resultados após secagem das amostras podem ser verificados na **Tabela B. 1** para os quatro testes de separação magnética.



**Tabela B. 1** – Massa de ferrita de cobalto remanescente nas etapas de separação magnética

Teste	Massa de ferrita inicial no reator (g)	Volume inicial de efluente no reator (mL)	Vazão de entrada na câmara de separação (ml.min <sup>-1</sup> )	Massa de ferrita no reator (g)	Massa de ferrita na câmara de separação (g)	Massa de ferrita no reservatório de efluente tratado (g)	Massa de ferrita removida para estudo de cinética (g)	Perda de massa (g)	Eficiência na captura de ferrita pela câmara de separação (%)
#1	0,6	600	141,5	-	0,4535	-	0 g	-	75,58
#2	0,8	800	77,9	0,0360	0,3618	0,2590	~0,14 g	~0,0032	58,28
#3	0,8	800	172,3	0,0422	0,5728	0,1327	0 g	0,0522	82,27(±1,1)
#4				0,1115	0,5387	0,1078	0 g	0,0420	

Teste	Temperatura média (°C)	Eficiência na remoção de boro (%)
#1	-	-
#2	-	-
#3	25,5	6,03
#4	25,4	0,89

**Fonte:** Próprio autor

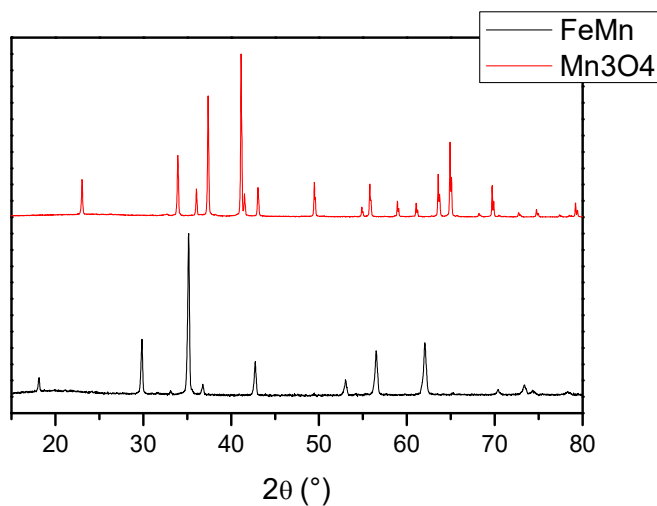
## ANEXO C – Estudo de adsorção com diversos óxidos metálicos

A seguir descreve-se os óxidos metálicos testados para adsorção de boro:

- A ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ou  $\text{FeMn}$ ) foi calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  por 6 h. Para o preparo do precursor, 4,1883 g de  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  e 20,0200 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foram misturados com 2 g de pó de laranja para cada 50 mL de água destilada.
- O óxido de manganês (hausmanita,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) foi calcinado a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. Para o preparo do precursor, misturou-se 16,9075 g de  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2 mol/L) e 2,0000 g de pó de laranja (40 g/L) com 50 mL de água de destilada.
- A metodologia empregada no preparo da ferrita de cobalto, ferrita de níquel e  $\text{MgO}$  está descrita na Seção 4.2.

Na **Figura C. 1**, evidencia-se os difratogramas da  $\text{FeMn}$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , os quais não apresentaram impurezas. Os difratogramas da ferrita de níquel, ferrita de cobalto e  $\text{MgO}$  encontram-se na Seção 5.1.1.

**Figura C. 1** – Difratogramas da ferrita de manganês ( $\text{FeMn}$ ) e óxido de manganês ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )



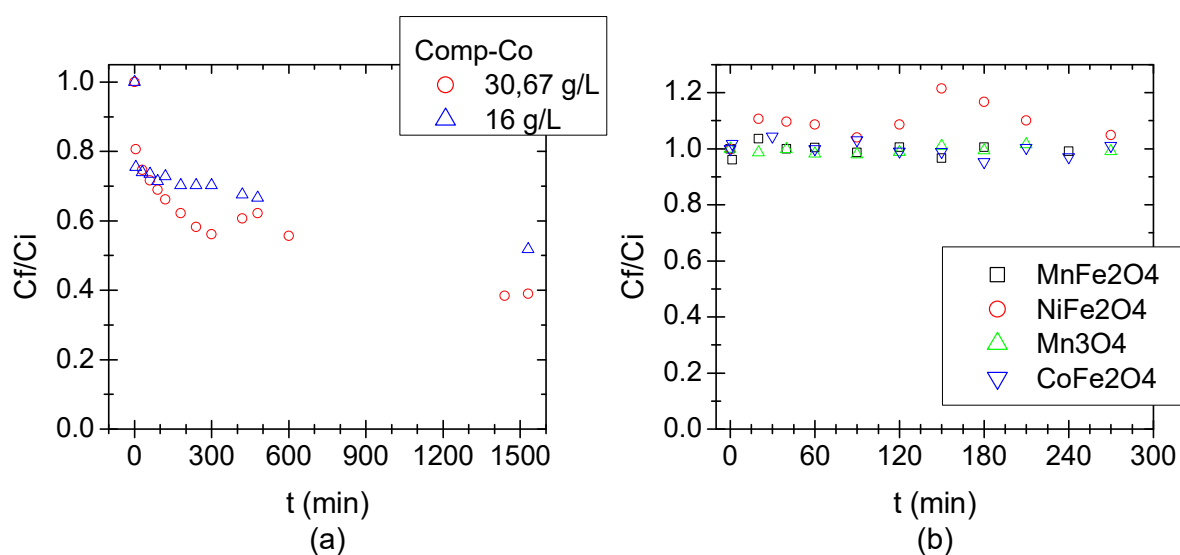
**Fonte:** Próprio autor

A **Figura C. 2(b)** evidencia a cinética de adsorção dos óxidos metálicos em uma solução de ácido bórico sob agitação variável: 1250 rpm por 2 h, 750 rpm 2 h, e 500 rpm por 30 min (com exceção da FeMn que ficou em agitação por 4 h).

Os óxidos metálicos adsorveram somente quando combinados com MgO.

Devido o MgO não ser magnético, esse foi combinado com  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  numa porporção mássica de 1:3 g  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /g MgO, gerando o chamado comp-Co. O estudo de adsorção preliminar do comp-Co foi feito para uma concentração de MgO de 30,67 e 16  $\text{g.L}^{-1}$  na amostra de boro 6 ppm a ser tratada **Figura C. 2(a)**. Dessa vez, a solução de ácido bórico com o comp-Co ficou sob agitação variável: 1250 rpm por 2 h + 750 rpm por 2 h + 500 rpm por 4 h + repouso por 18 h.

**Figura C. 2** – Cinética de adsorção dos óxidos metálicos.



**Fonte:** Próprio autor

## ANEXO D – Tratamento estatísticos

## D.1 Densidade de fluxo magnético na câmara de separação magnética

a) Para  $x = 0$  cm

**Tabela D. 1** – Coeficientes de regressão, seu desvio padrão e R<sup>2</sup>-adj das regressões da densidade de fluxo magnético,  $B$ , em função da coordenada  $y$  dentro da CSM para diferentes alturas.

$B = a \text{ sen } (b y + c)$									
Z (cm)	a		b		c				R <sup>2</sup> -adj
	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão			
0,8	142,93	5,3	1,49	0,04	0,33	0,04			0,995
$B = f + [c \exp(a y) - b \exp(-y)] / [\exp(f y) + \exp(-y)]$									
Z (cm)	a		b		c		f		R <sup>2</sup> -Adj
	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	
1,6	1,84	0,99	0,78	0,11	62,85	12	2,29	1	0,98
2,4	1,39	0,05	0,84	0,01	21,25	0,3	1,92	0,05	0,9999
$B = a y + b$									
Z (cm)	a			b					R <sup>2</sup> -Adj
	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão			
3,2	4,14		0,4		-0,26		0,5		0,98

b. Para  $y = 0$  cm

**Tabela D. 2** – Coeficientes de regressão, seu desvio padrão e R<sup>2</sup>-adj das regressões da densidade de fluxo magnético,  $B$ , em função da coordenada  $x$  dentro da CSM para diferentes alturas.

$B = a \exp(b x^2 - c x) - d x$									
Z (cm)	a		b		c		d		R <sup>2</sup> -Adj
	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	
0,8	46,04	2,87	-0,55	0,09	-0,32	0,19	7,94	3,34	0,94
1,6	11,5	0,35	-0,16	0,04	-0,24	0,18	3,78	1,5	0,96
2,4	3,64	0,01	-0,28	0,004	-0,62	0,01	2,38	0,02	0,9999

## D.2 Superfície de resposta da ECMA

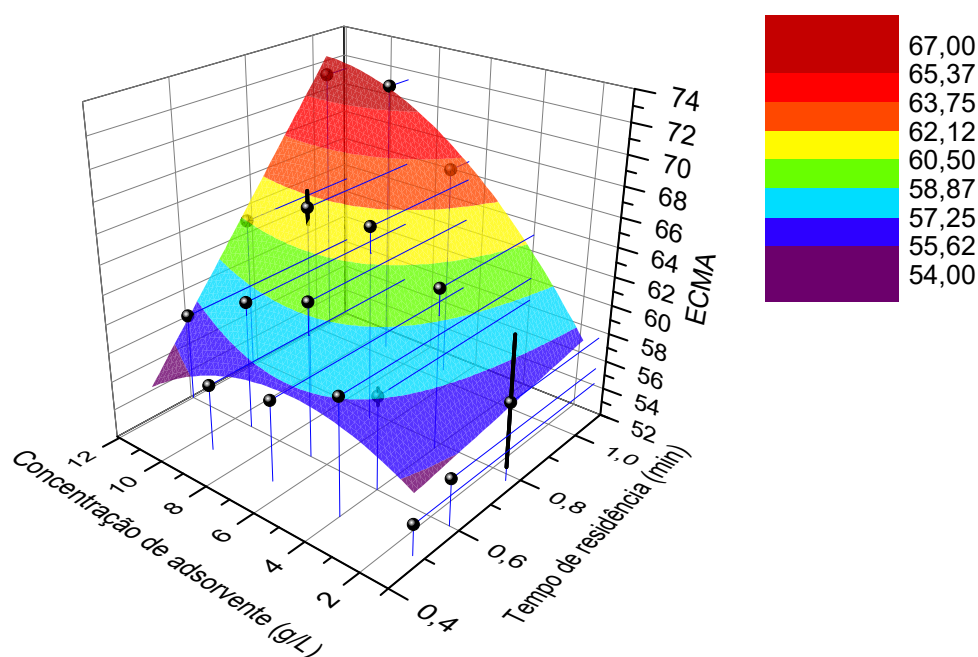
Os resultados experimentais para ECMA em função da concentração de material adsorvente e do tempo de residência foram ajustados em uma equação do tipo:

$$z = a x + b x^2 + c y + d y^2 + e x y \quad (D 1)$$

Em que  $a, b, c, d$  e  $e$  são coeficientes de regressão;  $x$  e  $y$  são as variáveis independentes; e  $z$  é uma variável dependente.

Na **Figura D. 1**, evidencia-se a superfície de resposta obtida pelo *Origin 8.5*, considerando que  $x$  é o tempo de residência (em min),  $y$  é a concentração de adsorvente (em g.L<sup>-1</sup>) e  $z$  é a ECMA.

**Figura D. 1** – Superfície de resposta da ECMA em função do tempo de residência e da concentração de material adsorvente



Fonte: Próprio autor

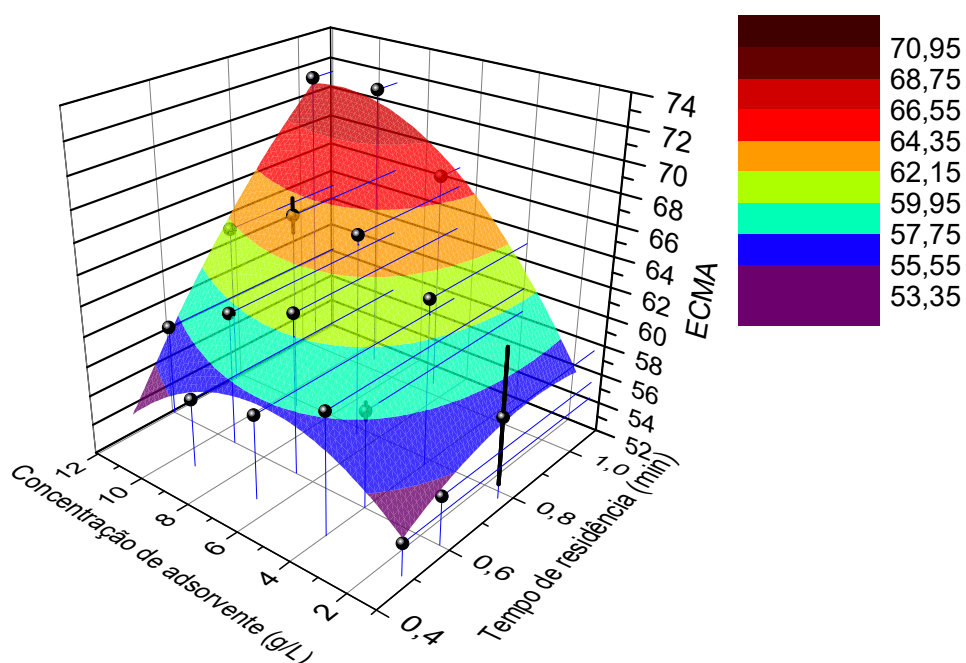
A partir da **Tabela D. 3**, pode-se concluir quais termos devem ser mantidos no modelo. Dessa forma, elimina-se os termos com  $p > 0,05$ , pois esses valores indicam que as mudanças no valor da preditora não estão associadas a mudanças na resposta. O  $R^2$ -Adj foi 0,89.

**Tabela D. 3** – Coeficientes de regressão, seu erro padrão e p-valor da superfície de resposta

	Regressn - Coeff.	Std.Err.	p
Mean/Interc.	42,26	6,7	0.00001
(1)temp_res(L)	28,73	18,2	0.13376
temp_res(Q)	-18,13	13,5	0.19661
(2)conc (L)	0,74	0,6	0.23441
conc (Q)	-0,16	0,03	0.00022
1L by 2L	2,57	0,8	0.00532

Fonte: Próprio autor

Então, uma nova superfície de resposta utilizando apenas os termos significantes (intercepto, conc(Q), e 1Lby2L) foi feita, conforme **Figura D. 2**.

**Figura D. 2** – Superfície de resposta da ECMA em função do tempo de residência e da concentração de material adsorvente após ajustes

Fonte: Próprio autor

Na evidencia-se o coeficiente de regressão e o erro padrão de cada termo significante para o desenvolvimento da superfície de resposta. O  $R^2$ -Adj foi 0,88.

**Tabela D. 4** – Coeficientes de regressão, seu erro padrão e p-valor, R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>-adj da superfície de resposta

	Regressn - Coeff.	Std.Err.
Mean/Interc.	54,52	0,7
(1)temp_res(L)	-	-
temp_res(Q)	-	-
(2)conc (L)	-	-
conc (Q)	-0,11	0,02
1L by 2L	2,77	0,3

Fonte: Próprio autor

### D.3 Gráficos 2D da superfície de resposta

- a) Para tempo de residência constante

**Tabela D. 5** – Coeficientes de regressão, seu desvio padrão e R<sup>2</sup>-adj das regressões da ECMA em função da concentração de material adsorvente,  $C_{Ads}$ .

$ECMA = a + b \cdot C_{Ads} + c \cdot C_{Ads}^2$							
$\tau_r$ (min)	a		b		c		R <sup>2</sup> -adj
	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	
1	34,11	-	7,20	-	-0,34	-	-
0,78	53,9	0,3	3,00	0,1	-0,19	0,0	0,995
0,6	51,54	1,6	2,71	0,6	-0,18	0,04	0,844
0,5	51,23	3,7	2,84	1,7	-0,25	0,15	0,235

Fonte: Próprio autor

- b) Para concentração de material adsorvente constante

**Tabela D. 6** – Coeficientes de regressão, seu desvio padrão e R<sup>2</sup>-adj das regressões da ECMA em função do tempo de residência,  $\tau_r$ .

$ECMA = a + b \cdot \tau_r^c$							
$C_{Ads}$ (g.L <sup>-1</sup> )	a		b		c		R <sup>2</sup> -adj
	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	Valor	Erro Padrão	
12	-	-	69,97	0,8	0,38	0,04	0,98
9,26	-	-	70,72	0,3	0,31	0,01	0,997
6,66	67,56	0,08	-0,83	0,05	-3,49	0,08	0,999
4	-	-	64,20	4	0,12	0,1	0,003
1,33	-	-	59,28	0,4	0,13	0,01	0,975

Fonte: Próprio autor