

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REMOÇÃO DE BORO DE AMOSTRA SINTÉTICA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS UTILIZANDO INTERSECÇÃO NORMAL DE FRONTEIRA COMO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

SARAH ARAÚJO VALVERDE

OURO BRANCO - MG 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SARAH ARAÚJO VALVERDE

REMOÇÃO DE BORO DE AMOSTRA SINTÉTICA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS UTILIZANDO INTERSECÇÃO NORMAL DE FRONTEIRA COMO MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São João del-Rei como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia da Luz Mesquita Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Valverde, Sarah Araújo.
V215r Remoção de boro de amostra sintética por adsorção em carvão de ossos bovinos utilizando intersecção normal de fronteira como método de otimização multivariada / Sarah Araújo Valverde ; orientadora Patrícia da Luz Mesquita; coorientador Fabiano Luiz Naves. -- Ouro Branco, 2020.
98 p.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2020.
1. Remoção de Boro . 2. Adsorção em carvão de osso bovino. 3. Otimização multivariada. 4. Intersecção

1. Remoção de Boro . 2. Adsorção em carvão de osso bovino. 3. Otimização multivariada. 4. Intersecção Normal de Fronteira. I. da Luz Mesquita, Patrícia , orient. II. Naves, Fabiano Luiz, co-orient. III. Título.



NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 12 / 2020 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.025839/2020-21

Ouro Branco-MG, 17 de dezembro de 2020.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SARAH ARAÚJO VALVERDE, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 02 DE OUTUBRO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:

"Assinado por concordância com Ata de Defesa realizada por videoconferência"

Profa. Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo DEQ/UFMG

(Assinado digitalmente em 18/12/2020 16:35) FABIANO LUIZ NAVES PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1985765 (Assinado digitalmente em 18/12/2020 14:07) IGOR JOSE BOGGIONE SANTOS PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR CEBIO (12.50) Matrícula: 2255060

(Assinado digitalmente em 18/12/2020 14:32) PATRICIA DA LUZ MESQUITA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1810303

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 12, ano: 2020, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 17/12/2020 e o código de verificação: ef9544b090

"Aprendi que vai demorar muito para me transformar na pessoa que quero ser, e devo ter paciência. Mas, aprendi também, que posso ir além dos limites que eu próprio coloquei."

Charles Chaplin

Agradecimentos

Ao longo dessa caminhada, aprendi o valor da gratidão e precisei mais do que minhas mãos para que essa dissertação fosse concretizada. Correndo o risco de injustamente não mencionar alguém, quero deixar expresso os meus agradecimentos:

A Deus, por todos os dons que por teu querer fizeste meus, por me amparar e guiar em todos os momentos.

Aos meus pais, José e Célia, que nunca mediram esforços para contribuírem para eu me tornar a pessoa que sou hoje e sempre me apoiaram em todas as etapas da minha vida. Vocês são minha certeza de amor incondicional!

Ao meu irmão, Vinícius, saiba que nunca duvido do amor e do respeito mútuos que existem entre nós. Você é minha ponte de passado, presente e futuro.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Patrícia da Luz Mesquita, por confiar na minha capacidade, pelos ensinamentos, por sua dedicação à profissão, por me proporcionar esse crescimento acadêmico e profissional, e sobretudo, pela paciência, carinho, solidariedade e compreensão.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves, por sua disponibilidade a ensinar, pelo apoio, incentivo, cuidado e empenho. Sua contribuição foi essencial para essa pesquisa.

A todos os mestres do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSJ, pelos conhecimentos que transcendem os limites da Universidade. Em especial aos membros da banca avaliadora, muito obrigada por terem me corrigido quando necessário, sem nunca me desmotivarem.

À aluna de iniciação científica, Jéssica Azevedo, cujo esforço e dedicação construíram esse trabalho junto comigo. Serei sempre grata por seu apoio, amizade e especialmente por ser um exemplo de empatia.

Ao Stephenson Matheus, pela presença e disposição em me ouvir e me ajudar.

Aos amigos, colegas e familiares, pela paciência, atenção e força que prestaram em momentos difíceis.

À UFSJ, pela oportunidade de concluir este curso e pela estrutura cedida aos meus experimentos.

Ao Laboratório de Propriedades Interfaciais da UFOP, por meio da Prof^a Dr^a Rosa Malena Fernandes Lima e da Prof^a. Dr^a Isabel Cristina Braga Rodrigues, e aos funcionários do Laboratório de Engenharia Química da UFSJ por viabilizarem as análises de caracterização do carvão de osso bovino.

À VSB, por acreditar na minha capacidade de vencer esse desafio, pelo apoio à capacitação e pela disponibilização do desoxidante com boro.

À Bonechar Carvão Ativado, pela disponibilização do adsorvente.

À equipe do Laboratório de Águas da GSInima, pelo auxílio.

Enfim, quero demonstrar meu agradecimento a todos que torceram por mim e estiveram presentes em minha vida. Saibam que, de alguma forma, direta ou indireta, vocês auxiliaram para a conclusão desse trabalho. Muito obrigada!

Resumo

O boro, além de ser um micronutriente essencial para plantas, seres humanos e animais, é um componente importante usado em várias indústrias. Assim, com a ampla disseminação da aplicação de compostos de boro, cada vez mais resíduos de boro poluem as fontes de água e levam a uma série de problemas ambientais e de saúde. As contaminações de boro são agravadas pelo fato desse contaminante não ser removido por tratamentos convencionais de água e sua separação ainda é considerada um desafio. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a remoção de boro em uma amostra sintética pelo processo de adsorção em carvão de ossos bovinos. O planejamento de experimentos foi realizado utilizando o método de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e permitiu a avaliação da influência do pH inicial da amostra, razão sólido-líquido e concentração inicial de boro no processo de adsorção desse contaminante em carvão de osso bovino. Os resultados de remoção de boro, assim como a variância associada ao processo, foram otimizados por meio do método multiobjetivo da Intersecção Normal de Fronteira. Os resultados do modelo otimizado mostraram que nas condições de pH inicial da amostra de 7,72, razão sólido-líquido de 59,95 g_{carvão}.kg⁻¹_{amostra} e concentração inicial de boro de 18,63 mg.L⁻¹, foi possível atingir 43% de remoção de boro com variância de 2%². O pré-tratamento do carvão de osso bovino com vapor também foi avaliado e não causou alterações estruturais significativas no adsorvente nem influenciou na adsorção do boro. O estudo de equilíbrio de adsorção mostrou que modelo de Freundlich descreveu melhor o sistema, quando comparados à isoterma de Langmuir, Henry, Temkin e Langmuir-Freundlich, sugerindo um processo reversível. O modelo de cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem melhor ajustou aos dados experimentais e os parâmetros termodinâmicos revelaram um processo endotérmico $(\Delta H = +15,17 \text{ kJ.mol}^{-1})$, espontâneo $(\Delta G_{15^{\circ}C} = -5,08 \text{ kJ.mol}^{-1})$, $\Delta G_{25^{\circ}C} = -5,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G_{35^{\circ}C} = -6.48 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e controlado por entropia ($\Delta S = +0.07 \text{ kJ.mol}^{-1}$.K⁻¹).

Palavras-chaves: tratamento de efluente; boro; adsorção; carvão de osso bovino.

Abstract

Boron is an essential micronutrient for plants, humans and animals, which is also an important component used in various industries. Thus, with the widespread of boron application, more and more boron residues pollutes the water sources, and leads to a series of environment and health problems. Boron contaminations are aggravated by the fact that this contaminant is not removed by conventional water treatments and its separation is still considered a challenge. In this context, the goal of this paper was to explore boron removal in a synthetic sample by the adsorption process in bovine bone char. Design of experiments was carried out using the Central Composite Design (CCD) and allowed the evaluation of the influence of the pH, solid-liquid ratio and initial boron concentration on the adsorption process of this contaminant on bovine bone char. The results of boron removal, as well as the variance associated with the process, were optimized using the multi-objective method of the Normal Border Intersection (NBI). At initial sample pH of 7.72, solid-liquid ratio of 59.95 g_{bone char}.kg⁻¹_{sample} and an initial boron concentration of 18.63 mg.L⁻¹, it was possible to reach 43% of boron removal, with a variance of 2%². Steam pre-treatment for bone char was also evaluated and neither caused significant structural changes in the adsorbent nor influenced the adsorption of boron. The adsorption equilibrium study showed that Freundlich model described better the system, compared to Langmuir, Henry, Temkin and Langmuir-Freundlich isotherms, suggesting a reversible process. The pseudo-second order adsorption kinetics model best fitted experimental data and the thermodynamic parameters revealed an endothermic $(\Delta H = +15.17 \text{ kJ.mol}^{-1})$, spontaneous $(\Delta G_{15^{\circ}C} = -5,08 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta G_{25^{\circ}C} = -5,81 \text{ kJ.mol}^{-1})$ $\Delta G_{35^{\circ}C}$ = -6,48 kJ.mol⁻¹) and controlled by entropy ($\Delta S = +0.07 \text{ kJ.mol}^{-1}$.K⁻¹) process.

Keywords: wastewater treatment; boron; adsorption; bone char.

SUMÁRIO

L	ISTA	DE FIGURAS	III
L	ISTA	DE TABELAS	V
L	ISTA	DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VII
1	. IN	FRODUÇÃO	10
2	OB	JETIVOS	
-	. OD		14
3	. K E	VISAO BIBLIOGRAFICA	
	3.1	Boro	14
	3.1.1	Propriedades Físicas e Químicas	15
	3.1.2	Química do Boro em Soluções Aquosas	17
	3.1.3	Aplicabilidade e Importância do Boro e Seus Compostos	
	3.1.4	TOXICIDADE DO BORO	19
	3.1.5	LEGISLAÇÃO	20
	3.1.6	Processos de Remoção de Boro em Soluções Aquosas	
	3.2	Adsorção	23
	3.2.1	Fundamentos do Processo de Adsorção	
	3.2.2	TIPOS DE ADSORÇÃO	24
	3.2.3	Adsorventes e a Remoção de Boro por Adsorção	
	3.2.4	CARVÃO DE OSSO BOVINO	
	3.2.5	Avaliação do Equilíbrio - Isotermas de Adsorção	
	3.2.6	Avaliação da Cinética de Adsorção	37
	3.2.7	Termodinâmica da Adsorção	40
	3.3	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO	41
	3.3.1	Métodos de Otimização	42
4	. MA	ATERIAL E MÉTODOS	45
	4.1.	Obtenção de Materiais e Amostras para os Ensaios de Adsorção	45
	4.1.1.	OBTENÇÃO DO ADSORVENTE	45
	4.1.2.	PREPARO DA AMOSTRA SINTÉTICA	46
	4.2.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO DE OSSOS BOVINOS	47
		-	

	4.3.	ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE BORO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS	.47
	4.4.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO	.48
	4.5.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA EM ESCALA DE BANCADA	.49
	4.5.1.	Ensaios de Adsorção em Batelada – DCCR	.49
	4.5.2.	Estudos Cinético e Termodinâmico	.50
	4.5.3.	Estudos de Equilíbrio – Isotermas de Adsorção	.51
5.	RE	SULTADOS E DISCUSSÃO	52
	5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO DE OSSOS BOVINOS	.52
	5.1.1.	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CARVÃO DE OSSOS BOVINOS	.52
	5.1.2.	Avaliação da área superficial e porosidade do carvão de ossos bovinos	.53
	5.1.3.	Avaliação de cristalinidade do carvão de ossos bovinos	.54
	5.2.	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE BORO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS	.55
	5.3.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO	.57
	5.3.1.	ANÁLISES DOS EFEITOS PRINCIPAIS	.61
	5.3.2.	Otimização	.64
	5.4.	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM BATELADA	.67
	5.4.1.	Estudo de Equilíbrio - Isotermas de Adsorção	.67
	5.4.2.	Estudo Cinético	.70
	5.4.3.	Estudo Termodinâmico	.74
6.	CC	NCLUSÕES	.76
7.	RE	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	.77
8.	AN	EXOS	89
	ANEX	O A: COMPARAÇÃO DAS CAPACIDADES ADSORTIVAS DE BORO EM CARVÃO ATIVADO	EM
	UM SI	STEMA DE BATELADA	

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de distribuição de espécies de boro em solução aquosa calculado para
faixa de pH 4-12 para (a) $[B]_{tot}$ = 0,01 M e (b) $[B]_{tot}$ = 0,04 M (Adaptado de TANG et al.,
2017)
Figura 2. Nomenclatura básica do processo de adsorção (Adaptado de WORCH, 2012)24
Figura 3. Mecanismo de reação de remoção de boro com Ca(OH) ₂ e (NH ₄) ₂ HPO ₄ (Adaptado
de YOSHIKAWA; SASAKI; ENDO, 2012)
Figura 4. Tipos de isotermas de adsorção (Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOTT,
2004)
Figura 5. Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC (Adaptado de THOMMES et
al., 2015)
Figura 6. Etapas da cinética de adsorção. (Adptado de NASCIMENTO et al., 2014)38
Figura 7. Fronteira de Pareto para problemas bi-objetivos obtidos com o NBI (Adaptado de
LOPES, 2015)
Figura 8. Sistema, em escala de bancada, de geração de vapor de água para o pré-tratamento
do carvão de osso bovino (Adaptado de MESQUITA; MIHARA; ROCHA, 2018)46
Figura 9. Curva de distribuição granulométrica do carvão de ossos bovinos
Figura 10. Difratogramas para (a) carvão ósseo pré-tratado com vapor e (b) carvão ósseo não
tratado, ambos após o processo de adsorção para remover o boro; (c) carvão ósseo pré-tratado
a vapor e (d) carvão ósseo virgem; sendo H = hidroxiapatita $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ e C = calcita
(CaCO ₃)55
Figura 11. Remoção percentual de boro por carvão de ossos bovinos para diferentes razões
sólido-líquido (temperatura= 25,0±0,1 °C; rotação= 180±1 rpm; pH da amostra= 8,7;
$C_0=36,5 \text{ mg.}L^{-1}$)
Figura 12. Isotermas de adsorção para remoção de boro em carvão de osso bovino
(temperatura= 25,0±0,1 °C; rotação= 180±1 rpm; pH do amostra= 8,7; C_0 =36,5 mg.L ⁻¹ ;
razões sólido-líquido= 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 80,0 e 100,0 $g_{carvão} kg^{-1}_{amostra}$)56
Figura 13. (a) Gráfico de Pareto para efeitos padronizados e (b) análise de resíduos para
remoção de boro por adsorção em carvão de ossos bovinos (T=25,0±0,1 °C;
rotação=180±1 rpm; tempo=24h)60

Figura 14. Efeitos principais do planejamento de experimentos DCCR para remoção
percentual de boro por carvão de ossos bovinos (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm;
tempo=24h)61
Figura 15. Capacidade adsortiva média de boro em carvão de osso bovino para diferentes
concentrações iniciais do adsorbato na solução (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm;
tempo=24h)63
Figura 16. Fronteira de Pareto obtida pela otimização NBI. Condições do ponto destacado de
pH de 7,72, razão sólido-líquido de 59,95 g _{carvão} .kg ⁻¹ _{amostra} e concentração inicial de boro de
$18,63 \text{ mg.L}^{-1}$ (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h)
Figura 17. Carta de controle para valores individuais em relação aos resultados de remoção
de boro obtidos com: (a) experimentos do DCCR e (b) NBI
Figura 18. Remoção de boro em função de cada fator ((a) pH, (b) razão sólido-líquido, (c)
concentração inicial de boro) nas condições otimizadas através do NBI67
Figura 19. (a) Remoção percentual de boro e (b) capacidades adsortivas para diferentes
razões sólido-líquido (temperatura= $25,0\pm0,1$ °C, rotação= 180 ± 1 rpm, pH = 7,8;
$C_0 = 19,4 \text{ mg.L}^{-1}$)
Figura 20. Isotermas de adsorção para remoção de boro em carvão bovino
(temperatura= 25,0 \pm 0,1 °C, rotação= 180 \pm 1 rpm, pH da amostra= 7,8, C ₀ = 19,4 mg.L ⁻¹) 68
Figura 21. (a) Capacidade de adsorção (q) e (b) remoção percentual de boro em função do
tempo, nas temperaturas de 15,0±0,1 °C, 25,0 ± 0,1 °C e 35,0±0,1 °C por 48 h
$(razão=59,95 g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}, pH=7,72\pm0,1, C_0=18\pm1 mg.L^{-1}, 180\pm1 rpm)71$
Figura 22. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-
segunda ordem e Elovich para adsorção de boro em carvão de osso a (a) $15,0\pm0,1$ °C,
(b) 25,0±0,1 °C e (c) 35,0±0,1 °C (razão=59,95 g _{carvão} .kg ⁻¹ _{amostra} , pH=7,72±0,1,
$C_0 = 18 \pm 1 \text{ mg.L}^{-1}, 180 \pm 1 \text{ rpm}$)
Figura 23. Ajuste linear do modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção de boro
em carvão de osso a (a) 15,0±0,1 °C, (b) 25,0±0,1 °C e (c) 35,0±0,1 °C (razão=59,95
$g_{carvão} kg^{-1}_{amostra}$, pH=7,72±0,1, C ₀ = 18±1 mg.L ⁻¹ ,180±1 rpm)73

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais compostos de boro (DE LA FUENTE, 2000).15
Tabela 2. Propriedades físico-químicas do boro e seus compostos (ANDIA, 2009). 16
Tabela 3. Propriedades dos compostos de boro e aplicações (DE LA FUENTE, 2000)18
Tabela 4. A eficiência de vários métodos para a remoção de boro de soluções aquosas
(BODZEK, 2015; KLUCZKA et al., 2007; TÜRKER; YAKAR; GÜR, 2017; YILMAZ;
BONCUKCUOĞLU; KOCAKERIM, 2007)22
Tabela 5. Comparação da capacidade adsortiva de diferentes adsorventes para remoção de
boro
Tabela 6. Propriedades típicas do carvão de ossos bovinos (GUEDES; MANSUR; ROCHA,
2007; MENDES et al., 2019; MESQUITA et al., 2017a)
Tabela 7. Expressões matemáticas de alguns modelos de isoterma de adsorção para sistemas
mono e multicomponentes (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013; MESQUITA, 2016; NIGRI;
BHATNAGAR; ROCHA, 2017)35
Tabela 8. Fatores e níveis correspondentes ao DCCR para avaliação da adsorção de boro em
carvão de ossos bovinos
Tabela 9. Ensaios não-aleatorizados gerados no DCCR para adsorção de boro por carvão de
ossos bovinos
Tabela 10. Avaliação da área superficial e porosidade do adsorvente antes e após a adsorção
de boro a partir da análise de fisissorção de nitrogênio53
Tabela 11. Parâmetros de isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de boro por
carvão de osso (T=25,0 \pm 0,1 °C; rotação= 180 \pm 1 rpm; C ₀ =36,5 mg.L ⁻¹ ; tempo=24h; pH=8,7).
Tabela 12. Arranjo experimental (DCCR) com resultados de remoção percentual de boro por
carvão de ossos bovinos (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h)58
Tabela 13. Análise de variância do DCCR para remoção de boro por carvão de ossos bovinos
(T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h)59
Tabela 14. Resultado da otimização da remoção de boro e variância pelo método NBI65
Tabela 15. Parâmetros de isotermas de boro por carvão de osso (temperatura= 25,0±0,1 °C,
rotação= 180±1 rpm, pH da amostra= 7,8, C_0 = 19,4 mg.L ⁻¹)69
Tabela 16. Parâmetros cinéticos da adsorção de boro em carvão de osso bovino
$(razão=59,95 g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}, pH=7,72\pm0,1, C_0=18\pm1 mg.L^{-1},180\pm1 rpm)73$

Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos para adsorção do boro em carvão de ossos
$(razão=59,95 g_{carvão} kg^{-1}_{amostra}, pH=7,72\pm0,1, C_0=18\pm1 mg.L^{-1},180\pm1 rpm)74$

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- α Taxa inicial de adsorção;
- α_{RP} Constante de Redlich-Peterson;
- A pH da amostra sintética (Fator do DCCR);
- β Expoente de correlação da isoterma de Langmuir–Freundlich;
- β_e Constante de dessorção;
- ΔG Variação da energia livre de Gibbs;
- ΔH Variação da entalpia;
- ΔS Variação da entropia;
- ρ Densidade da fase fluida;
- **b** Calor de adsorção;
- **B** Boro;
- **B** Razão sólido-líquido (Fator do DCCR);
- BET Método de Brunauer, Emmett e Teller;
- C Concentração inicial de boro na amostra sintética (Fator do DCCR);
- C_0 Concentração inicial de adsorvato na fase fluida;
- C_{di} Constante relacionada com a espessura da camada limite;
- C_e Concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio;
- *C_S* Concentração de soluto na saturação de todas as camadas;
- C_t Concentração de saída variando com o tempo (t);
- CA Carvão ativado;
- CAG Carvão ativado granular;
- CAP Carvão ativado em pó;
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente;
- **DCCR** Delineamento Composto Central Rotacional;
- **DOE** Planejamento de Experimentos (*Design of Experiments*);
- **GL** Grau de liberdade;
- GRG Método do Gradiente Reduzido Generalizado;
- **HAp** hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$);

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*);

- k_1 Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem;
- k_2 Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem;
- K_c Constante de equilíbrio termodinâmico;
- K_{di} Constante de difusão intrapartícula;
- K_f Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção;
- *K_{HE}* Constante de Henry;
- K_L Constante de Langmuir associada à capacidade de adsorção;
- *K_{RP}* Constante de Redlich-Peterson;
- *K_T* Constante associada ao equilíbrio isotérmico de Temkin;
- K_s Constante de equilíbrio de Sips;
- **LIC** Limite Inferior de Controle;
- LSC Limite Superior de Controle;
- m Massa de adsorvente;
- *ms* Expoente do modelo de Sips;
- *n* Fator de heterogeneidade;
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura;
- NBI Método Intersecção Normal de Fronteira (Normal Boundary Intersection);
- NOAEL Nível de Efeito Adverso Não Observado (No Observed Adverse Effect Level);
- OMS Organização Mundial da Saúde;
- OI Osmose Inversa;
- PCZ Ponto de carga zero;
- q_e Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente;
- q_{max} Massa de soluto adsorvida necessária para completamente por uma monocamada do adsorvente;
- qms- Capacidade máxima de adsorção de Sips;
- q_t Quantidade adsorvidas no sólido no tempo t;
- **Q** Vazão;

QM – Quadrado médio;

R – Constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹);

 R_L – Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio;

SQ – Soma dos quadrados;

t – Tempo;

T – Temperatura;

UFSJ – Universidade Federal de São João Del Rei;

V – Volume de solução;

 $Var[\widehat{Y}(x)]$ – Variância;

 \overline{X} – Média de Remoção de Boro;

1. INTRODUÇÃO

O boro (B) é um elemento traço amplamente distribuído na natureza na forma de boratos ou ácido bórico (DOLATI *et al.*, 2017; GUAN *et al.*, 2016). Esses compostos são comumente usados como antisséptico, bactericida, agente de limpeza, tais como sabões e detergentes, conservantes, retardantes de fogo, fertilizantes, inseticidas e herbicidas. O boro é também usado em muitas aplicações industriais, incluindo a produção de vidro, esmaltes de porcelana e cerâmicos, semicondutores e ligas metálicas (ULUISIK; KARAKAYA; KOC, 2018).

Embora o boro seja um micronutriente essencial para o funcionamento de muitos organismos, pode tornar-se tóxico quando presente em níveis excessivos (XIN; HUANG, 2017). Para algumas espécies de plantas, o boro é o elemento com faixa mais estreita entre deficiência e toxicidade, sendo considerado nutriente essencial em baixas concentrações (até 0,3 mg.L⁻¹), e tóxico em concentrações pouco maiores como de 0,5 a 2,4 mg.L⁻¹ (BRDAR-JOKANOVIĆ, 2020; CHEN *et al.*, 2020). Apesar da toxicidade do boro ser mais pronunciada em plantas, o uso prolongado de água contendo boro pode causar problemas gastrointestinais, disfunção circulatória, distúrbios da circulação sanguínea e problemas no sistema reprodutor, incluindo infertilidade, má-formação fetal e displasia (DOLATI *et al.*, 2017; WANG; ZHOU; GAO, 2018). Assim, o excesso de boro na água pode acarretar efeitos adversos na produção agrícola, saúde humana e vida aquática.

Portanto, a concentração máxima de boro na água potável foi regulamentada em alguns países e regiões, por exemplo, a União Europeia recomenda 1,0 mg.L⁻¹ e a Organização Mundial de Saúde (OMS) 2,4 mg.L⁻¹ (EU, 1998; WHO, 2017). No Brasil, apesar da Portaria de Consolidação nº 5 não estabelecer o limite de boro na água potável, a Resolução nº 430 do CONAMA determina que a concentração máxima admissível desse contaminante para o lançamento de efluentes em corpos hídricos é de 5,0 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2011, 2017).

Na maioria das regiões do mundo, o boro está presente em rios e lagos, em concentrações tipicamente inferiores a 1 mg.L⁻¹, porém a infiltração de água do mar, lixiviação de depósitos de sal, intemperismo de minerais de rochas, bem como origens antropogênicas, como efluentes industriais e domésticos, podem resultar em concentrações de boro aquoso muito mais altas, em alguns casos maiores que 100 mg.L⁻¹ (CHEN *et al.*, 2020; TÜRKER, 2018). Além disso, devido às propriedades químicas dos compostos de boro, não

existe um método eficaz e simultaneamente econômico para remover o boro de soluções aquosas (CHEN *et al.*, 2020; KLUCZKA *et al.*, 2018b). Por conseguinte, na última década, várias tecnologias foram estudadas para remoção de boro em soluções aquosas. Entre elas, destaca-se a adsorção, devido ao baixo custo, simplicidade operacional e ser, em geral, eficaz em meios aquosos, mesmo com baixa concentração desse contaminante (LYU *et al.*, 2017b; WANG; GUO; BAI, 2014). A adsorção é uma operação unitária na qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004). Guan e colaboradores (2016) ao revisarem a literatura sobre o processo de remoção de boro por adsorção encontraram diversos adsorventes, incluindo o carvão ativado, cinza, argilas, minerais naturais, hidróxidos em dupla camada, materiais biológicos, óxidos, sílica mesoporosa, nanopartículas, membranas complexantes e resinas seletivas. No entanto, a busca pelo desenvolvimento de adsorvente eficiente com alta capacidade de sorção para a remoção de boro na água permanece um desafio (AL-GHOUTI; KHAN, 2018).

Nesse contexto, o presente trabalho propõe, como adsorvente, a utilização do carvão de osso bovino, produzido pelo processamento de resíduo da indústria alimentícia, frigoríficos e curtumes. O carvão de ossos bovinos é um material que tem apresentado grande interesse em diversas aplicações em tratamento de águas contaminadas incluindo remoção de flúor, metais, compostos orgânicos, corantes e fármacos (ALKURDI *et al.*, 2019b; CRUZ *et al.*, 2019; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2017; MEDELLIN-CASTILLO *et al.*, 2016; MESQUITA *et al.*, 2017a; NIGRI *et al.*, 2017). No entanto, mesmo com tantos trabalhos recentes utilizando o carvão de ossos bovinos como adsorvente na remoção de contaminantes da água, nenhum avaliou a capacidade de remoção de boro.

Diferentemente do carvão ativado convencional, o carvão de osso bovino é composto majoritariamente por fosfato de cálcio, na forma de hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), além de carbonato de cálcio e apenas 10% em massa de carbono (NIGRI *et al.*, 2017). Embora nenhuma investigação de adsorção de boro em carvão de ossos bovinos tenha sido encontrada na literatura, Yoshikawa e colaboradores (2012) obtiveram 99% de remoção de boro pela reação de formação de hidroxiapatita, utilizando Ca(OH)₂ e (NH₄)₂HPO₄ em temperatura ambiente. De acordo, com esses autores, o íon borato do efluente reagiu com Ca(OH)₂ e o boro foi removido efetivamente quando o composto borato-hidróxido de cálcio foi co-precipitado com a hidroxiapatita (YOSHIKAWA; SASAKI; ENDO, 2012).

Portanto, ainda que a remoção de boro seja vista como um desafio, este trabalho é uma nova contribuição por meio da geração de conhecimento acerca de vários aspectos sobre

o processo de adsorção desse contaminante em carvão de osso bovino, principalmente no que diz respeito à cinética, termodinâmica e os mecanismos de remoção do contaminante. Diante do exposto, esta pesquisa apresenta caráter atual e pertinente, em todos os níveis, tanto do ponto de vista de processo, quanto de segurança e ambiental.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve por objetivo principal avaliar a remoção de boro em uma amostra sintética por adsorção em carvão de ossos bovinos.

Para tal, podem-se elencar os objetivos específicos:

- Determinar a capacidade de adsorção do carvão de ossos bovinos para remoção de boro.
- Avaliar os efeitos do pH, razão sólido-líquido e concentração inicial de boro no amostra sintética na adsorção de boro em carvão de osso bovino.
- Empregar modelagem do processo por meio da análise de superfície de resposta e otimização por meio dos algoritmos GRG (Gradiente Reduzido Generalizado) e NBI (Normal Boundary Intersection).
- Determinar o tempo de equilíbrio de adsorção.
- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio para ajuste de isotermas, modelos cinéticos e determinação dos parâmetros de adsorção.
- Estimar os parâmetros termodinâmicos de adsorção (variação de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão de literatura referente ao tema deste trabalho, visando uma melhor contextualização acerca da criticidade do boro, dos desafios de remoção desse contaminante em soluções aquosas, bem como a proposição de sua remoção por adsorção em carvão de ossos bovinos. Também está descrita a fundamentação teórica sobre o equilíbrio, cinética e termodinâmica da adsorção.

3.1 Boro

Como um elemento onipresente na natureza, o boro é amplamente distribuído na litosfera como minerais de borato e em vários corpos hídricos, principalmente na forma de ácido bórico (TANG *et al.*, 2017). Sua concentração média é de aproximadamente 10 mg.kg⁻¹ na crosta terrestre e 30 mg.kg⁻¹ no solo, ocupando apenas 0,001% da composição elementar da terra. A maior quantidade de boro disponível no planeta está presente nos oceanos, com uma concentração média de 4,6 mg.L⁻¹, enquanto que na água subterrânea a concentração varia de 0,3 a 100,0 mg.L⁻¹ (GUAN *et al.*, 2016; WANG; GUO; BAI, 2014; WANG; ZHOU; GAO, 2018). A concentração de boro em água doce superficial não contaminada é geralmente inferior a 0,5 mg.L⁻¹ (TANG *et al.*, 2017; WHO, 2017).

O boro encontrado no meio aquático pode ser resultado de processos naturais, tais como lixiviação de depósitos de sais, intemperismo de minerais de rochas ou atividades vulcânicas e geotermais, bem como ter origem antropogênica (TÜRKER, 2018). Com o aumento do uso de compostos de boro, na indústria e na agricultura, e subsequente descarte para o meio ambiente por meio de resíduos industriais, tem-se aumentado a concentração desse elemento em alguns corpos hídricos, tornando-se uma séria ameaça para os sistemas ecológicos, seres humanos, animais e plantas (JALALI; RAJABI; RANJBAR, 2016). Os maiores depósitos de minerais contendo boro estão localizados na Turquia e nos Estados Unidos, além da Argentina, Chile, Rússia, China, Peru, Egito, Iraque, Líbia, Marrocos e Síria (ULUISIK; KARAKAYA; KOC, 2018). A Tabela 1 apresenta os cinco principais compostos de boro derivados de minerais, tais como tincal, ulexita e kernita (KREBS, 2006).

Composto	Fórmula	B (%)
Bórax pentahidratado	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	14,85
Bórax decahidratado	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	11,34
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	17,48
Bórax anidro	$Na_2B_4O_7$	21,49
Óxido bórico	B_2O_3	31,06

Tabela 1. Principais compostos de boro (DE LA FUENTE, 2000).

Embora os compostos de boro fossem conhecidos há mais de 4000 anos, em seu estado elementar nunca foi encontrado na natureza. Esse elemento foi isolado pela primeira vez, simultaneamente e de forma independente, em 1808 por Davy H. na Inglaterra, que observou que a corrente elétrica enviada através de uma solução de boratos produzia um precipitado marrom em um dos eletrodos; Gay-Lussac J. e Thenard L. na França, obtiveram o boro reduzindo ácido bórico com ferro em altas temperaturas (KOCHKODAN; DARWISH; HILAL, 2015).

3.1.1 Propriedades Físicas e Químicas

Uma compreensão básica da química do boro é essencial para o desenvolvimento de métodos para removê-lo de soluções aquosas (TANG *et al.*, 2017). O boro é o único ametal localizado no grupo 13 da tabela periódica, possui número atômico 5, massa atômica de 10,81 g.mol⁻¹ e representação quântica $1s^22s^22p^1$ (HOLDEN *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2017; ULUISIK; KARAKAYA; KOC, 2018).

A natureza química do boro é influenciada principalmente pelo seu pequeno tamanho (raio covalente de boro de 0,8 a 1,0 Å) e alta energia de ionização (344,2 kJ.mol⁻¹). As propriedades químicas desse elemento dependem também de sua morfologia, por exemplo, o boro amorfo de tamanho micrométrico reage facilmente e, às vezes, intensamente, enquanto o boro cristalino é quimicamente muito inerte e resistente ao ataque mesmo com ácido fluorídrico ou clorídrico em ebulição. (KOCHKODAN; DARWISH; HILAL, 2015).

Apesar do comportamento químico do boro apresentar algumas semelhanças com o silício e o carbono, o boro forma compostos em que o elemento exibe padrões de ligação e reatividades não encontradas para outros elementos químicos(FRENKING, 2015; GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). O boro tem menos elétrons de valência do que o

número de orbitais, sendo referido como uma "deficiência de elétrons". Elementos deste tipo geralmente adotam ligação metálica, mas o pequeno tamanho e as altas energias de ionização do boro resultam em ligações covalentes, ao invés de metálica (KOT, 2009).

Em seus compostos mais comuns, como óxidos, sulfetos, nitretos e haletos, o boro tem o estado de oxidação formal de +3. Nestes compostos, as ligações são coplanares, com ângulos de 120°. Os estados de oxidação mais baixos +1 ou 0 estão presentes apenas em compostos tais como boranos superiores (por exemplo, B_5H_9), haletos subvalentes (por exemplo, B_4Cl_4), boretos metálicos (por exemplo, Ti_2B), ou em alguns compostos contendo múltiplas ligações B-B. Nos compostos encontrados na natureza, o boro geralmente tem um número de coordenação de 3 ou 4 (KABAY; BRYJAK; HILAL, 2015).

As propriedades químicas e toxicológicas do tetraborato de sódio pentahidratado $(Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O)$, do tetraborato de sódio decahidratado $(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$, ácido bórico e outros boratos são semelhantes em uma base equivalente de boro molar quando dissolvidos em água ou fluidos biológicos em mesmo pH e baixa concentração (WHO, 2009). No entanto, como pode ser observado na Tabela 2, as propriedades físicas dos diferentes compostos de boro variam significativamente (ANDIA, 2009).

Substância	Massa Molecular	Densidade Específica	Temperatura de fusão (20°C)	Solubilidade em água
	(g.mol ⁻¹)	(g.m ⁻³)	(°C)	(% m/m)
В	10,81	2,34	2300	Insolúvel
$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	291,35	1,81	742	3,6
$Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$	381,43	1,73	75	4,7
H ₃ BO ₃	61,83	1,51	169	4,7
$Na_2B_4O_7$	201,27	2,37	741	2,4
B_2O_3	69,62	2,47	450	Hidrata-se para H ₃ BO ₃

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do boro e seus compostos (ANDIA, 2009).

B: boro; $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$: tetraborato de sódio pentahidratado; $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$: tetraborato de sódio decahidratado; H_3BO_3 : ácido bórico; $Na_2B_4O_7$: tetraborato de sódio; B_2O_3 : trióxido de boro.

3.1.2 Química do Boro em Soluções Aquosas

Nota-se que os compostos de boro são solúveis em água (Tabela 2), assim, dependendo do pH e da concentração desse elemento em soluções aquosas, várias espécies podem ser encontradas (GUAN *et al.*, 2016). Como mostra a Figura 1, em baixas concentrações de boro (< 216 mg.L⁻¹) em pH ácido e alcalino predominam as espécies mononucleares, ácido bórico (B(OH)₃) e íon borato (B(OH)₄⁻), respectivamente. Já em altas concentrações e pH acima de 6 ocorre a formação de poliboratos, tais como diborato (B₂O(OH)₆²⁻), triborato (B₃O₃(OH)₄⁻), tetraborato (B₄O₅(OH)₄²⁻) e pentaborato (B₅O₆(OH)₄⁻) (HINZ *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2017; WANG; GUO; BAI, 2014).

Figura 1. Diagrama de distribuição de espécies de boro em solução aquosa calculado para faixa de pH 4-12 para (a) [B]_{tot}= 0,01 M e (b) [B]_{tot}= 0,04 M (Adaptado de TANG *et al.*, 2017).



O ácido bórico é muito fraco e não se dissocia em solução aquosa como um ácido de Brönsted-Lowry, mas se comporta como um ácido de Lewis, aceitando um íon hidroxila para formar o íon tetrahidroxiborato, conforme reação apresentada na Equação 1 (DARWISH; KOCHKODAN; HILAL, 2015; TANG *et al.*, 2017):

$$B(OH)_3 + 2H_2O \leftrightarrow [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$
(1)

Sabe-se que, em soluções aquosas diluídas a 25 °C, o pKa intrínseco de ácido bórico é de 9,24. No entanto, o valor aparente de pKa depende das condições externas, tais como força iônica e temperatura (TANG *et al.*, 2017). Dickson (1990) investigou a dissociação do

ácido bórico na água do mar em uma ampla faixa de salinidade $(5.000 - 45.000 \text{ mg.L}^{-1})$ e temperatura (0 - 45 °C) e reportou um decréscimo de pKa com o aumento desses parâmetros.

Outra característica do ácido bórico e do íon borato, que deve ser considerada em sistemas multicomponentes, é que eles podem formar ésteres de borato com compostos polihidroxilados ou álcoois em um ambiente aquoso. O ácido bórico também pode complexar com alguns ácidos orgânicos em água (KOCHKODAN; DARWISH; HILAL, 2015; TANG *et al.*, 2017).

3.1.3 Aplicabilidade e Importância do Boro e Seus Compostos

Os materiais à base de boro exibem propriedades únicas e, portanto, encontraram inúmeras aplicações em diferentes áreas, como na produção de vidro, eletrônicos, cerâmica, porcelana, cosméticos, semicondutores, couros, produtos farmacêuticos, fertilizantes, inseticidas, catalisadores, combustíveis de alta energia e produtos de limpeza. (GUAN *et al.*, 2016; KARADAGLI; CICEK, 2020). A Tabela 3 mostra as principais propriedades do ponto de vista industrial e possíveis aplicações associadas:

Propriedades	Aplicações			
Caráter ácido-base (tamponante)	Metalurgia, recobrimento superficial, indústria têxtil			
Micronutriente – tóxico	Agricultura, fertilizantes, inseticidas, herbicidas			
Formação de poliestruturas	Vidros borossilicatos, fibras de vidro e esmalte cerâmico			
Caráter refratário (dureza)	Metalurgia, retardantes de fogo, abrasivos			
Moderador de nêutrons	Indústria nuclear			
Inibidor de corrosão	Metalurgia, siderurgia, refrigerante automotivo			
Agente redutor (catalisador)	Petroquímica, indústria química e farmacêutica			
Ação solvente	Metalurgia, siderurgia e soldagem			
Agente de limpeza	Detergentes			
Caráter antisséptico	Indústria farmacêutica			

Tabela 3. Propriedades dos compostos de boro e aplicações (DE LA FUENTE, 2000).

3.1.4 Toxicidade do Boro

Como a maioria dos elementos traços biacumulativos, o excesso de boro ou a exposição prolongada leva ao acúmulo nos tecidos e órgãos, fazendo com que o corpo produza diferentes graus de dano ou até mesmo efeitos tóxicos (HU *et al.*, 2014). Em geral, as causas da toxicidade em organismos vivos por elementos traços podem incluir um aumento no sistema oxidativo, danos ao DNA, comprometimento de sistemas de reparo do DNA e da membrana celular, ou a inibição do enovelamento de proteínas (ULUISIK; KARAKAYA; KOC, 2018).

Algumas plantas são muito sensíveis à concentração de boro (TANG *et al.*, 2017). Nesses casos, a faixa de concentração entre a deficiência e o excesso de boro é muito estreita (GUAN *et al.*, 2016). Tu e colaboradores (2010) dividiram as culturas agrícolas em três grupos, de acordo com a tolerância do boro, em sensíveis, semi-sensíveis e tolerantes com os respectivos níveis de tolerância: menor que 1,0 mg.L⁻¹, entre 1,0 a 2,0 mg.L⁻¹ e acima de 2,0 mg.L⁻¹. Dessa forma, muitos países definiram a concentração de boro permitida para água de irrigação entre 0,3 a 1,0 mg.L⁻¹ (LYU *et al.*, 2017b).

Plantas que sofrem contaminações por boro podem exibir sintomas de queimadura, clorose e necrose nas folhas, diminuição do crescimento, inibição da fotossíntese e, eventualmente, morte (XIN; HUANG, 2017). Apesar da toxicidade de boro ser menos pronunciada em animais e seres humanos, em longo prazo, o uso de água e os alimentos contaminados com boro podem levar a síndromes e doenças em sistemas cardiovasculares, nervosos, digestivos e reprodutivos, incluindo infertilidade e má-formação fetal (TANG et al., 2017; WANG; ZHOU; GAO, 2018). A exposição crônica a boro também pode causar efeitos neurológicos, danos nos rins, diarreia, anorexia, perda de peso, mudanças na composição sanguínea, retardo no desenvolvimento e atrofia testicular (GUAN et al., 2016; ULUISIK; KARAKAYA; KOC, 2018). Experimentos em ratos identificaram que o Nível de Efeito Adverso Não Observado (NOAEL - No Observed Adverse Effect Level) para efeitos no sistema reprodutivo masculino foi de 17,5 mg.kg⁻¹.dia⁻¹, enquanto que para os efeitos no desenvolvimento dos ratos o NOAEL foi de 9,6 mg.kg⁻¹.dia⁻¹ (BAŞARAN; DUYDU; BOLT, 2012). Atualmente, o boro é classificado como classe II no que diz respeito ao perigo toxicológico, ou seja, é considerado altamente tóxico. Porém, essa toxicidade pode ser agravada devido à capacidade do boro de formar complexos com metais pesados (EZECHI et al., 2014).

Enquanto as plantas absorvem o boro do solo na forma de ácido bórico, em seres humanos e animais o boro é facilmente absorvido pelo trato gastrointestinal e respiratório e, mais de 90% é excretado pela urina (NHMRC; NRMMC, 2018; ULUISIK; KARAKAYA; KOC, 2018; WHO, 2009). Em seres humanos, a principal forma de obtenção de boro é pela ingestão de alimentos, principalmente frutas e vegetais, e água potável (ULUISIK; KARAKAYA; KARAKAYA; KOC, 2018; WHO, 2009). Por isso, a OMS (2017) recomenda a ingestão diária de, no máximo, 0,17 mg de boro por quilo de massa corporal. Portanto, é muito importante controlar a quantidade de boro nas fontes de água para os diversos usos, incluindo a produção de água potável e irrigação (TANG *et al.*, 2017).

3.1.5 Legislação

Nos últimos anos, a produção e consumo de boro apresentaram um crescimento impulsionado pela forte demanda nos mercados agrícola e industrial (TANG *et al.*, 2017). Consequentemente, o descarte de efluentes desses processos tornou-se o principal responsável pelo aumento da concentração de boro em corpos hídricos (CHEN *et al.*, 2017). Preocupados com a exposição de plantas, animais e seres humanos, diversos países regulamentaram a concentração de boro no descarte de efluentes e na água potável (KLUCZKA *et al.*, 2015).

Em 1993, a OMS sugeriu que o limite máximo de boro na água potável fosse 0,3 mg.L⁻¹, quando ainda não se sabia sobre o baixo grau de remoção de boro no processo de tratamento da água potável. Em 1998, este indicador foi alterado para 0,5 mg.L⁻¹, devido a dificuldade em alcançar valores inferiores a 0,3 mg.L⁻¹ utilizando os processos de tratamento existentes em regiões com um elevado teor natural de boro na água (MELNIK *et al.*, 2015). Em 2011, a OMS revisou novamente o limite recomendado de boro na água potável para 2,4 mg.L⁻¹ (WHO, 2017). Na verdade, o valor de 2,4 mg.L⁻¹ está abaixo do nível de tolerância para seres humanos, pois considera 40% da ingestão diária tolerável (0,17 mg.kg⁻¹) para um adulto de 60 kg com consumo de 2 L.dia⁻¹, porém excede a concentração necessária de vários tipos de culturas que são sensíveis ao boro (WANG; GUO; BAI, 2014; WHO, 2017). Portanto, muitos países ainda mantêm o seu próprio padrão. No Japão e na União Europeia, por exemplo, a concentração máxima de boro permitida na água potável é de 1 mg.L⁻¹ (EU, 1998; GUAN *et al.*, 2016; WAKAYAMA, 2004). Já alguns outros países, como Canadá e

Austrália, possuem legislações menos restritivas comparativamente às recomendações da OMS e determinam o limite de 5,0 mg.L⁻¹ e 4,0 mg.L⁻¹, respectivamente (CANADA, 1991; NHMRC; NRMMC, 2018).

No caso do Brasil, a Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde, que determina os parâmetros de potabilidade da água, não estabelece o limite de boro (BRASIL, 2017). Porém a Resolução nº 430/2011 do CONAMA define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos hídricos com concentrações de boro inferiores a 5,0 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2011). E a Resolução nº 357/2005, classifica que águas doces de classe 1 e 2, que podem ser destinadas ao consumo humano, após tratamento simplificado, ou à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, possuem como padrão, no máximo, 0,5 mg B.L⁻¹ (BRASIL, 2005).

3.1.6 Processos de Remoção de Boro em Soluções Aquosas

Devido à sua alta solubilidade e pequeno tamanho de moléculas não carregadas, a remoção de boro, presente em águas residuais contaminadas na forma de ácido bórico, é relativamente muito difícil (CHEN *et al.*, 2017). Infelizmente, o boro não é substancialmente removido com métodos convencionais de tratamento de efluentes (TÜRKER, 2018).

Com o aumento da concentração de boro em águas superficiais e a necessidade de tratamento da água do mar, vários pesquisadores estudaram tecnologias para remoção de boro em soluções aquosas na última década (WOLSKA; BRYJAK, 2013), incluindo: adsorção (AFFAM *et al.*, 2018; HEREDIA *et al.*, 2019; JALALI; RAJABI; RANJBAR, 2016; LYU *et al.*, 2017b; NASEF; NALLAPPAN; UJANG, 2014; SAMATYA; TUNCEL; KABAY, 2015), osmose inversa (OI) (ALNOURI; LINKE, 2014; CHEN *et al.*, 2016; SAIF; ALMANSOORI, 2015; TU; CHIVAS; NGHIEM, 2014; WANG; ZHOU; GAO, 2018)), troca iônica (KAMEDA; OBA; YOSHIOKA, 2017; MELNIK *et al.*, 2015), eletrocoagulação e eletrodiálise (CHEN *et al.*, 2020; DOLATI *et al.*, 2017; ISA *et al.*, 2014; SARI; CHELLAM, 2015), coagulação e precipitação química (CHORGHE; SARI; CHELLAM, 2017; SASAKI *et al.*, 2016; YOSHIKAWA; SASAKI; ENDO, 2012), fitorremediação com plantas nativas conhecidas como hiperacumuladoras e hipertolerantes à boro (CHEN *et al.*, 2017; TÜRKER, 2018; TÜRKER *et al.*, 2017; XIN; HUANG, 2017) e processos híbridos (CHO; KIM; SHIN, 2015; SAMATYA *et al.*, 2015). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta nformações sobre a eficiência de vários métodos para remoção de boro.

Tecnologia	Tipo de água	Remoção	Comentários
		(%)	
Abrandamento	Água do mar	Insignificante	Precipitação de CaCO ₃
Coagulação	Potável	< 25%	Coagulante: AlCl₃
Adsorção em carvão	Efluente real	< 90%	Altas doses de carvão
ativado*			ativado (6,5 g. 50,0 mL ⁻¹)
Fitorremediação	Água de irrigação	19 - 63%	Planta utilizada: <i>Lemna</i>
			gibba
Osmose Inversa (OI)	Água do mar	43 - 78%	Sem correção de pH
OI com 2 passos e correção	Permeado de OI	40 - 100%	pH da água bruta: cerca
de pH			de 10,5
Resina de Troca Iônica	Permeado de OI	>99%	pH do efluente < 4,5
Eletrodiálise	-	>90%	Alto custo de descarte

Tabela 4. A eficiência de vários métodos para a remoção de boro de soluções aquosas
(BODZEK, 2015; KLUCZKA et al., 2007; TÜRKER; YAKAR; GÜR, 2017; YILMAZ;
BONCUKCUOĞLU; KOCAKERIM, 2007).

* Carvão ativado (CWZ-30) impregnado com ácido tartárico

O método de coagulação é ineficiente para a remoção de boro da água, pois, além da baixa taxa de remoção, é necessária uma grande quantidade de coagulante e, consequentemente, é gerada uma grande quantidade de resíduos não recicláveis. Já o processo de evaporação-cristalização, além do alto custo energético, é efetivo apenas nas vazões com concentrações muito altas de boro, acima de 1000 mg.L⁻¹. O método de troca iônica, apesar de altamente eficaz (até 99% de remoção), requer pré-tratamento das águas residuais para eliminar sólidos e óleos e graxas, e apresenta um alto custo devido ao custo da resina específica e sua regeneração. Os métodos de extração por solventes também apresentam várias desvantagens devido à complexidade do equipamento e solubilidade parcial dos solventes orgânicos em água, o que leva à perda de reagentes caros e na maioria das vezes tóxicos. Métodos eletroquímicos e térmicos também possuem custos elevados, tanto de investimento, quanto de consumo de energia, portanto, ineficaz do ponto de vista econômico. O método de osmose inversa (OI) com membranas convencionais remove aproximadamente 40 a 80%, pois o diâmetro molecular do ácido bórico é menor do que o diâmetro da membrana, além disso em meio aquoso, sem ajuste de pH, o boro está predominantemente na

forma de ácido bórico e, portanto, é capaz de entrar na membrana como um ácido protônico sem carga. Assim, o boro aquoso pode passar facilmente através de uma membrana, resultando nesta baixa taxa de remoção. Para melhorar a taxa de remoção de boro por meio da osmose inversa pode-se aumentar o valor do pH da água bruta para produzir B(OH)₄, aumentar a pressão de operação ou utilizar OI em vários estágios e processos de adsorção póstratamento. Já a fitorremediação pode apresentar variação nos resultados de remoção de boro dependendo da condição de crescimento, tolerância e adaptação a concentrações variáveis de B em águas residuais, além disso, o tempo requerido para obtenção de uma despoluição satisfatória pode ser longo e o contaminante deve estar dentro da zona de alcance do sistema radicular. (ITAKURA; SASAI; ITOH, 2005; JIANG *et al.*, 2006; NASEF; NALLAPPAN; UJANG, 2014; TÜRKER; YAKAR; GÜR, 2017; WANG; ZHOU; GAO, 2018; ZELMANOV; SEMIAT, 2014).

Segundo Lyu e colaboradores (2017b), entre muitas propostas de métodos de remoção de boro, a adsorção é a mais promissora devido ao seu baixo custo, captação efetiva de boro e capacidade de regeneração dependendo do adsorvente adotado. Wang e colaboradores (2014) também corroboram com a adsorção para remoção de boro e acrescentam que os requisitos do processo são simples e podem ser usados em meios aquosos com baixa concentração de boro. Por estas razões, a adsorção foi escolhida para ser avaliada neste trabalho.

3.2 Adsorção

3.2.1 Fundamentos do Processo de Adsorção

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa na qual se separa um ou mais constituintes de um líquido ou um gás, mediante contato com um sólido cuja superfície tenha uma afinidade especial pelo soluto (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Conforme Figura 2, o material sólido é conhecido como adsorvente e as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvato. Ao processo inverso, ou seja, remoção das substâncias adsorvida a partir da superfície, dá-se o nome de dessorção (VALENCIA, 2007; WORCH, 2012).



Figura 2. Nomenclatura básica do processo de adsorção (Adaptado de WORCH, 2012).

Esse processo de separação por adsorção está baseado em três mecanismos distintos: estérico, de equilíbrio e cinético. De acordo com a IUPAC, os poros do adsorvente podem ser classificados em macroporos (> 500 Å), mesoporos (20-500 Å) e microporos (< 20 Å), essas diferentes dimensões permitem que determinadas substâncias possam entrar enquanto outras são excluídas por meio do mecanismo estérico. Já o mecanismo de equilíbrio está relacionado à seletividade dos diferentes adsorventes que acomodam algumas espécies, preferencialmente a outros compostos. Por fim, diferentemente do mecanismo estérico e de equilíbrio, que estão associados ao adsorvente, no mecanismo cinético, a natureza do adsorvato está envolvida, e a separação se dá pelas diferentes difusividades das espécies nos poros (DO, 1998; MESQUITA, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção é um processo que depende de vários fatores relacionados com a natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. Dentre eles, citam-se a área superficial, a distribuição do tamanho e do volume dos poros do adsorvente, a temperatura, o pH, a velocidade de agitação, tempo de contato, concentração do adsorvato além das características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato (EZECHI; ISA; KUTTY, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2014; NIGRI, 2016).

3.2.2 Tipos de Adsorção

Interações entre a superfície do adsorvente e o adsorvato são resultados de forças atrativas entre essas espécies. Assim, a adsorção pode ser classificada em física ou química.

Apesar dessa distinção existem muitas situações onde ambas as naturezas de força estão presentes (RUTHVEN, 1984; SILVA *et al.*, 2013).

A adsorção física, ou fisissorção, consiste no fundamento da maioria dos processos de purificação e separação, e ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas e o próprio fluido (MAHL, 2018). Essas interações, apesar de possuírem um longo alcance, são relativamente fracas, com energia de adsorção entre 0 e 20 kJ.mol⁻¹, que podem ser atribuídas às forças de Van der Waals e/ou eletrostáticas (DEMEY *et al.*, 2019; MURANAKA, 2010). Na fisissorção, não há transferência de elétrons e as moléculas que compõem o adsorvato são atraídas pelos grupos superficiais do adsorvente pela ação de dipolos induzidos ou permanentes e se prendem à sua superfície, sendo assim, a natureza do adsorvato permanece inalterada. Por isso, é um processo reversível, onde normalmente o equilíbrio é atingido rapidamente (GUILHEN, 2018; MESQUITA, 2016; NIGRI, 2016; SILVA *et al.*, 2013).

Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície do adsorvente, por isso é dita ser não localizada. Também, há possibilidade de formação de várias camadas de adsorvato, diminuindo, porém, a força de adsorção com o aumento do número de camadas (MESQUITA, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Ainda, é um processo tipicamente exotérmico, e ocorre em temperaturas inferiores ou próximas da temperatura de ebulição da substância adsorvida (DE GISI *et al.*, 2016). Nesses casos, o aumento de temperatura favorece a dessorção (WORCH, 2012).

Em contrapartida, na adsorção química, ou quimissorção, ocorre o compartilhamento de elétrons e, consequentemente, há formação de ligação química, usualmente covalente, entre os sítios ativos da superfície do adsorvente e a molécula do adsorvato. Por conseguinte, as substâncias não são livres para se moverem na superfície e o processo, geralmente, torna-se irreversível e lento. Em termos termodinâmicos, a força envolvida na quimissorção é mais forte comparada à fisissorção e é da ordem de uma ligação química (40 a 400 kJ.mol⁻¹). Além disso, a quimissorção é restrita a uma única camada adsorvida, na qual o aumento da extensão está relacionado à diminuição da força de adsorção (MESQUITA, 2016; NIGRI, 2016; SILVA *et al.*, 2013; SILVA, 2010).

Atualmente, a adsorção tem sido classificada de acordo com sua especificidade, podendo ser considerada específica ou não específica. Na adsorção específica, em geral associada à adsorção química, o soluto é adsorvido fortemente nos grupos funcionais da superfície do adsorvente por ligações covalentes, ou iônicas, ou uma combinação de ambas, que torna a adsorção menos reversível. Esse mecanismo é conhecido como "complexo de esfera interna" e é bem representado pelo modelo da Dupla Camada Elétrica composto por três zonas – plano de carga sobre a superfície do adsorvente, plano de carga adsorvida especificamente (plano interno de Helmoltz) e o plano de carga da camada difusa (CLARK, 2010; MESQUITA, 2016). Já a adsorção não específica é caracterizada por reações rápidas, reversíveis e relativamente fracas, que ocorre devido à interação de um íon ao sofrer influência de uma superfície com carga elétrica superficial contrária (MESQUITA, 2016; WORCH, 2012). Esse tipo de adsorção é representado pelo modelo mais simples da Dupla Camada Elétrica que é composto por duas zonas – plano de carga sobre a superfície do adsorvente (fixo) e o plano de carga da camada difusa (móvel, dita camada de Gouy), denominado "complexo de esfera externa"(CLARK, 2010; WORCH, 2012).

Do ponto de vista operacional, a purificação de águas residuais por adsorção pode ser realizada de duas maneiras, método de coluna e método de batelada sob agitação (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013). A escolha do modo de operação da adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado, sua composição e de sua continuidade, assim como das condições de regeneração do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). No processo em batelada, não há variação do volume da fase fluida em função do tempo, por isso é restrito a pequenos volumes e após a adsorção deve-se prever uma etapa de decantação ou filtração para remover o adsorvente da solução tratada. Por esses motivos, nos processos de adsorção em escala industrial, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são comumente mais utilizadas. O método de coluna permite ciclos de adsorção-dessorção, tornando o uso do adsorvente mais eficiente. Em contínuo, o tempo de contato entre o adsorvente e a fase fluida pode não ser o suficiente para atingir o equilíbrio (MESQUITA, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em laboratório, os ensaios em batelada são úteis na avaliação preliminar de parâmetros tais como temperatura, pH, tempo de contato e concentração de adsorvato. É também possível ajustar os modelos existentes de isotermas aos dados experimentais e determinar a capacidade adsortiva e a eficiência do processo com os estudos de equilíbrio. Os estudos cinético e termodinâmico também são realizados por experimentos em batelada e são muito importantes para o entendimento do processo adsortivo. Já os testes de adsorção com colunas de leito fixo são úteis para determinar parâmetros relevantes para o dimensionamento em escala industrial tais como, as condições de ruptura e saturação, parâmetros de transferência de massa e para estimativa dos custos (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2017; MESQUITA, 2016; RHEIHEIMER, 2016).

Uma revisão detalhada com a teoria e os aspectos técnicos acerca dos estudos de equilíbrio, cinético e termodinâmico, será apresentada nos itens 3.2.5, 3.2.6, 3.2.7, respectivamente.

3.2.3 Adsorventes e a Remoção de Boro por Adsorção

Sabe-se que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície do adsorvente, assim quanto maior for esta superfície, mais favorável será a adsorção devido o aumento de sítios ativos. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos porosos, com a área da superfície interna superior à externa, e a adsorção acontece principalmente no interior das partículas sobre as paredes dos poros (MESQUITA, 2016). Dessa forma, a natureza do adsorvente é um fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Capacidade regenerativa, durabilidade, baixa solubilidade na solução, seletividade, resistência mecânica e o custo do material também devem ser considerados na definição do adsorvente (ALVES, 2017; METCALF & EDDY *et al.*, 2002).

Atualmente, apesar de ainda não existir um método ótimo para remover o boro da solução aquosa que seja ao mesmo tempo eficaz e econômico, a adsorção é considerada o método mais promissor para efluentes com teor de boro baixo (até 100 mg.L⁻¹), cuja aplicação requer adsorventes econômicos, ecológicos e facilmente disponíveis (KLUCZKA *et al.*, 2018a). Por isso, nos últimos anos, diversos tipos de adsorventes foram estudados para remoção de boro a partir de soluções aquosas, incluindo resinas e fibras quelantes, carvão ativado, cinzas volantes, materiais residuais industriais, materiais naturais, óxidos e hidróxidos, hidróxidos em dupla camada e novos tipos de sorventes inorgânicos (LYU *et al.*, 2017a). A Tabela 5 apresenta as capacidades adsortivas de diferentes adsorventes, em diferentes estudos, para a remoção de boro.

Guan e colaboradores (2016), ao estudarem diversas literaturas, concluíram que os adsorventes tradicionais, como carvão ativado, cinzas volantes e minerais apresentam baixa capacidade de adsorção de boro devido à dificuldade do boro em formar um complexo na superfície desses adsorventes. Ao contrário, as resinas quelantes modificadas por grupo
funcional apresentaram alta seletividade para o boro. No entanto, essa tecnologia é afetada pelo alto custo do adsorvente e o alto custo operacional de regeneração.

Adsorvente	Capacidade	Referência		
	adsortiva			
	(mg.g ⁻¹)			
Vermiculita	0,2	(KEHAL; REINERT;		
		DUCLAUX, 2010)		
Vermiculita modificada	1,6	(KEHAL; REINERT;		
(ultrassom, 20 kHz, H ₂ O ₂)		DUCLAUX, 2010)		
Resíduos de calcita modificada com FeCl ₃	1,6*	(JALALI; RAJABI; RANJBAR,		
		2016)		
Quitosana em pó	3,9*	(BURSALI et al., 2011)		
Resina Amberlite IRA743	5,4	(DARWISH; KOCHKODAN;		
		HILAL, 2015)		
Resina Dowex (XUS 43594.00)	8,1*	(KABAY et al., 2006)		
Resíduos de arroz	9,3*	(JALALI; RAJABI; RANJBAR,		
		2016)		
Adsorvente quelado à base de	12,7	(NISHIHAMA et al., 2013)		
glucamina e resina Diaion CRB 05				
Quitosana com Zr(OH) ₄	24,5	(KLUCZKA et al., 2018a)		
AlMg em dupla camada de hidróxido	$25,5^{*}$	(ISAACS-PAEZ et al., 2014)		
Pó de sementes de romã modificada com	30,0*	(OLADIPO, 2014)		
PVA				
Membrana de casca de ovo modificada	33,3*	(AL-GHOUTI; KHAN, 2018)		
Quitosana com N-metilglucamina	35,1*	(WEI; ZHENG; CHEN, 2011)		
Sílica gel modificada com	41,2	(KARA, 2015)		
2,3-di-hidroxibenzaldeído				
Carvão ativado granular impregnado com	50,0	(ZELMANOV; SEMIAT, 2014)		
ferro				
Resina de polietilenimina - epicloridrina	55,0	(SARRI <i>et al.</i> , 2018)		

 Tabela 5. Comparação da capacidade adsortiva de diferentes adsorventes para remoção de boro.

* Parâmetro q_{max} de Langmuir

Em 2019, Kluczka e colaboradores testaram dez tipos de carvões ativados granulares (CAGs) como adsorventes de boro, incluindo sete comerciais e três modificados com quelatos poli-hídricos. Alguns dos CAGs exibiram boa capacidade de adsorção de boro, especialmente o CAG comercial F400, com eficiência máxima de remoção de 51,3% e capacidade adsortiva de 0,319 mg.g⁻¹. Os pesquisadores também relataram um aumento significativo na eficiência de adsorção para 1,45 e 1,50 mg.g⁻¹, ao utilizarem manitol e xilitol como modificadores, respectivamente. Outros pesquisadores também mostraram que a melhoria na adsorção de boro pode ser realizada por impregnação de carvão ativado com vários compostos, como cloretos de cálcio e bário, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido salicílico e curcumina, conforme apresentado no Anexo A (KLUCZKA; PUDŁO; KRUKIEWICZ, 2019).

Dada a questão do custo para a remoção de boro, muitos adsorventes de baixo custo têm sido pesquisados e utilizados, por exemplo, cinzas volantes, resíduos industriais, lama vermelha e resíduos de palha (GUAN *et al.*, 2016). Apesar de até a presente data, o carvão de osso bovino não ter sido investigado como adsorvente para remoção de boro, sua distinta composição e baixo custo pode torná-lo um interessante objeto de estudo. Esse material, diferentemente do carvão ativado, é composto majoritariamente por hidroxiapatita e apenas 10% (massa) de carbono (MESQUITA *et al.*, 2017a; NIGRI *et al.*, 2017).

Yoshikawa e colaboradores (2012) investigaram a remoção de boro por reação de formação de hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) e reportaram resultados promissores. Os autores observaram que quando Ca(OH)₂ reagiu com (NH₄)₂HPO₄ para formar hidroxiapatita em um efluente sintético contendo 17,5 mg.L⁻¹ de boro à temperatura ambiente, a concentração residual de boro foi reduzida para níveis inferiores a 0,1 mg.L⁻¹. De acordo com esse trabalho, a reação entre os íons borato e o hidróxido de cálcio foi acelerada pela desidratação com amônia e o composto borato-hidróxido de cálcio co-precipitou com a hidroxiapatita resultante (Figura 3). No entanto, apesar da formação de hidroxiapatita ter sido confirmada pelo DRX, o pico de hidróxido de borato-cálcio não foi observado (YOSHIKAWA; SASAKI; ENDO, 2012).



Figura 3. Mecanismo de reação de remoção de boro com Ca(OH)₂ e (NH₄)₂HPO₄ (Adaptado de YOSHIKAWA; SASAKI; ENDO, 2012).

Sasaki e colaboradores (2016) também investigaram a co-precipitação de borato com hidroxiapatita (HAp) usando Ca(OH)₂ como mineralizador na presença de fosfato. E sugeriram que o processo de remoção do borato consiste em pelo menos duas etapas:

- (I) imobilização simultânea do borato com precipitação da HAp (coprecipitação), onde o borato foi imobilizado juntamente com o fosfato na cristalização da HAp;
- (II) imobilização através da sorção em HAp preciptada (SASAKI et al., 2016).

Exatamente a partir destes resultados, surge o embasamento motivador do presente trabalho.

3.2.4 Carvão de Osso Bovino

O carvão de osso pode ser obtido a partir da pirólise de resíduos de osso bovino. Este adsorvente mesoporoso é composto principalmente por hidroxiapatita (70–76%), carbonato de cálcio (7-9%) e uma fase de carbono amorfo (9–11%) (REYNEL-AVILA; MENDOZA-CASTILLO; BONILLA-PETRICIOLET, 2016). As principais propriedades do carvão de ossos bovino estão apresentadas na Tabela 6.

O carvão de osso bovino já foi aplicado para o tratamento de águas e efluentes, incluindo remoção de cor (CHENG *et al.*, 2017; CRUZ *et al.*, 2019; IP; BARFORD; MCKAY, 2010; REYNEL-AVILA; MENDOZA-CASTILLO; BONILLA-PETRICIOLET, 2016); remoção de metais tais como cromo, (ISAACS-PAEZ *et al.*, 2014), arsênio (ALKURDI *et al.*, 2019b), cobre e zinco (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2017), bem como para a defluoretação da água (ASGARI *et al.*, 2019; MEDELLIN-CASTILLO *et al.*,

2016; NIGRI *et al.*, 2017; ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015) e remoção de compostos orgânicos (MENDES *et al.*, 2019; MESQUITA *et al.*, 2017a, 2017b; NIGRI *et al.*, 2019).

Tabela 6. Propriedades típicas do carvão de ossos bovinos (GUEDES; MANSUR; ROCHA,
2007; MENDES et al., 2019; MESQUITA et al., 2017a).

Propriedades	Valor
Matéria-prima	Ossos bovinos
Temperatura de pirólise (°C)	700 - 800
Área superficial total (m ² .g ⁻¹)	90 - 200
Teor de carbono (%)	9 - 11
pH (H ₂ O)	8,5 - 9,5
Cinza solúvel em ácido (%)	< 3
Teor de cinzas insolúvel (%)	0,70
Fosfato tricálcico (%)	70 - 76
Carbonato de cálcio (%)	7 - 9
Sulfato de cálcio (%)	0, 1 - 0, 20
Ferro (%)	0,03
Capacidade de troca catiônica (mmolc kg ⁻¹)	33,0
Tamanho do poro (nm)	7,5 - 60.000
Volume de microproporo ($cm^3.g^{-1}$)	0,225
Área de microproporo $(m^2.g^{-1})$	133
Densidade $(g.cm^{-3})$	0,60 - 0,70
Dureza	> 80

3.2.5 Avaliação do Equilíbrio - Isotermas de Adsorção

Em um sistema sólido-líquido, a adsorção resulta na remoção de solutos da solução, que se acumulam na superfície sólida. O soluto remanescente na solução atinge um equilíbrio dinâmico com o que está adsorvido na fase sólida. Assim o equilíbrio de adsorção descreve a dependência da quantidade adsorvida em função da concentração de adsorvato e da temperatura. Porém por uma questão de simplicidade, a relação de equilíbrio é tipicamente considerada em temperatura constante e expressa na forma da isoterma de adsorção conforme Equação 2 (BABIKER *et al.*, 2019; DE GISI *et al.*, 2016; WORCH, 2012):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{2}$$

em que q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio no tempo t, C_0 e C_e são, respectivamente, a concentração inicial de adsorvato na fase fluida e no equilíbrio, V é o volume de solução e m a massa de adsorvente (DE GISI *et al.*, 2016).

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como mostra a Figura 4, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; VALENCIA, 2007).

Figura 4. Tipos de isotermas de adsorção (Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004).



Assim, a quantidade adsorvida pode ser proporcional ou independente à concentração no fluido, revelando, respectivamente, isotermas lineares ou irreversíveis. As isotermas convexas são ditas favoráveis ou extremamente favoráveis, pois a capacidade adsortiva do sólido é relativamente alta mesmo em baixas concentrações na fase fluida. Caso contrário, é chamada não favorável (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004).

Em 1985, a IUPAC agrupou a maioria das isotermas de fisissorção em seis tipos. No entanto, como vários novos tipos característicos de isotermas foram identificados e mostraram estar intimamente relacionados com estruturas de poros, a classificação original foi refinada em 2015 (THOMMES *et al.*, 2015). Assim, quando o estudo de adsorção tem como objetivo

obter informações sobre a estrutura porosa e área específica de um sólido adsorvente, a isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). A classificação atualizada especifica 8 tipos de isotermas de fisissorção, exibidas na Figura 5.





A isoterma do tipo I caracteriza adsorção em monocamada de materiais microporosos, tais como alguns carvões ativados e óxidos porosos, de diâmetro menor que 1 nm (Tipo I (a)) e de microporos maiores e mesoporos estreitos menores que 2,5 nm (Tipo I (b)). Assim, o limite desta adsorção é governado pelo volume acessível dos microporos, e não pela área de superfície interna do adsorvente. Já a isoterma do tipo II representa a adsorção em material não poroso, com formação de multicamadas. Na isoterma do tipo III, as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou

macroporoso, não apresentando formação de monocamada identificável. As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos com condensação dos poros. Uma característica típica das isotermas do tipo IV é platô de saturação final, de comprimento variável. No caso de uma isoterma do tipo IV (a), a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura do poro excede a largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura. Enquanto as do tipo IV (b) são observadas em adsorventes que possuem mesoporos de menor largura, completamente reversíveis. As isotermas do tipo V são incomuns e também apresentam histerese, em baixas pressões se assemelham às do tipo III, pelas fracas interações entre adsorvato e adsorvente, mas em altas pressões, ocorre o agrupamento molecular seguido por preenchimento de poros. Por último, a isoterma reversível do Tipo VI descreve a adsorção multicamadas em uma superfície não porosa altamente uniforme, cuja altura do degrau representa a capacidade de cada camada adsorvida, enquanto a nitidez do degrau depende do sistema e da temperatura (THOMMES *et al.*, 2015).

Modelos matemáticos clássicos como Langmuir e Freundlich, são frequentemente aplicados para descrever o equilíbrio entre a concentração das substâncias nas fases sólida e líquida, à temperatura constante, além da avaliação de parâmetros importantes, como a qualidade do adsorvente e sua seletividade (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013; NIGRI *et al.*, 2017). Apesar dos modelos de Langmuir e Freundlich serem os mais comumente utilizados, diversas equações de isotermas derivadas de considerações teóricas ou empíricas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar aos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014; WORCH, 2012). A Tabela 7 apresenta alguns modelos de isotermas. Infelizmente, não existe um modelo universal capaz de descrever todas as curvas de isotermas experimentais com a mesma precisão. Assim as equações isotérmicas precisam ser testadas quanto à aplicabilidade, pois a escolha de uma equação particular depende de muitos fatores, que incluem composição do sistema (um ou multicomponentes), número de camadas e tipo de adsorção (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013; WORCH, 2012).

Modelo	Equação		Referência
Brunauer-Emmett-	$q_{max} = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}$	(3)	(BRUNAUER;
Teller (BET)	$(C_S - C_e) \left[1 + (K_L - 1) \cdot \frac{C_e}{C_s} \right]$		EMMETT;
			TELLER, 1938)
Freundlich	$q_a = K_f \cdot C_a \frac{1}{n}$	(4)	(FREUNDLICH,
			1906)
Henry	$q_e = K_{HE}. C_e$	(5)	(LOUGHLIN;
			ABOUELNASR,
			2013)
Langmuir	$a = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{d_{max} \cdot K_L \cdot C_e}$	(6)	(LANGMUIR,
	$q_e = 1 + K_L \cdot C_e$		1916)
Langmuir–Freundlich	q_{max} . K_f . C_e^{β}	(7)	(AZIZIAN;
	$q_e = \frac{1}{1 + K_f \cdot C_e^{\beta}}$		HAERIFAR;
			BASIRI-PARSA,
			2007)
Redlich-Peterson	$a = \frac{K_{RP}.C_e}{K_{RP}.C_e}$	(8)	(REDLICH;
	$q_e = 1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^{\beta}$		PETERSON, 1959)
Sips	$q_e = \frac{q_{ms} \cdot K_s \cdot C_e^{ms}}{1 + K_s \cdot C_e^{ms}}$	(9)	(SIPS, 1948)
Temkin	$a = \frac{RT}{\ln(K-C)}$	(10)	(TEMKIN;
	$q_e = \frac{b}{b} \operatorname{m}(R_T, c_e)$		PYZHEV, 1940)

Tabela 7. Expressões matemáticas de alguns modelos de isoterma de adsorção para sistemas mono e multicomponentes (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013; MESQUITA, 2016; NIGRI; BHATNAGAR; ROCHA, 2017).

A abordagem mais simples é que em equilíbrio pode-se supor que a adsorção é proporcional à concentração de substância adsorvida na fase líquida. Nesse caso, a lei de Henry (Equação 5) é usada para calcular a constante de adsorção (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013). Já a isoterma de Langmuir (Equação 6) descreve quantitativamente a

 q_{max} : quantidade máxima de soluto adsorvida, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g⁻¹); K_L : Constante de Langmuir associada à capacidade de adsorção (L.mg⁻¹); C_S : concentração de soluto na saturação de todas as camadas (L.mg⁻¹); K_f : Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (L.mg⁻¹); n: fator de heterogeneidade; K_{HE} : Constante de Henry (L.mg⁻¹); β : Expoente de correlação da isoterma de Langmuir–Freundlich; α_{RP} : Constante de Redlich-Peterson (L.mg⁻¹); K_S : Constante de Redlich-Peterson (L.g⁻¹); q_{ms} : Capacidade máxima de adsorção de Sips (mg.g⁻¹); K_S : Constante de equilíbrio de Sips (L.mg⁻¹); ms: Expoente do modelo de Sips; R: constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹); T: Temperatura (K); b: Calor de adsorção (J.mol⁻¹); K_T : Constante associada ao equilíbrio isotérmico de Temkin (L.mg⁻¹).

formação de uma monocamada uniforme de adsorvato em sítios ativos homogêneos do adsorvente, sendo que cada sítio pode acomodar apenas uma molécula e após torna-se inativo (DADA; OLALEKAN, 2012; NIGRI, 2016; RHEIHEIMER, 2016). As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio R_L , também conhecido como fator de separação, calculado por meio da Equação 11. O valor de R_L indica se a natureza da adsorção é desfavorável ($R_L>1$), linear ($R_L=1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (DADA; OLALEKAN, 2012; LOFRANO *et al.*, 2016).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$
(11)

Caso os modelos lineares não apresentem um bom ajuste aos dados experimentais, é interessante verificar o modelo empírico de Freundlich (Equação 4). Esse modelo é amplamente utilizado para descrever a adsorção a partir de soluções aquosas e, apesar de considerar a heterogeneidade do material adsorvente, pressupõe que a adsorção pode ocorrer em várias camadas, de modo que a saturação não pode ocorrer. Dessa forma, esse modelo deve ser utilizado apenas em uma faixa de concentração limitada (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013; LOFRANO *et al.*, 2016; MAHL, 2018; MESQUITA, 2016). Na isoterma de Freundlich, o coeficiente de adsorção, K_f, caracteriza a força de adsorção e o expoente n está relacionado à heterogeneidade energética da superfície adsorvente e determina a curvatura da isoterma (WORCH, 2012). Assim para valores fixos de C_e e de 1/n, q_e será proporcional a K_f e para valores fixos de K_f e C_e, a adsorção será tanto mais forte quanto menor for o valor de 1/n (VALENCIA, 2007). Com n = 1, a isoterma se torna linear. Isotermas de Freundlich com n >1 mostram capacidades adsortivas relativamente altas em baixas concentrações. Portanto, elas são referidas como isotermas favoráveis, enquanto as isotermas com n < 1 são caracterizadas como desfavoráveis (WORCH, 2012).

O modelo de BET, descrito pela Equação 3, considera isotermas que refletem adsorção aparente em multicamadas. Assim, quando o limite de adsorção é uma monocamada, as isotermas BET reduzem-se ao modelo de Langmuir (LOFRANO *et al.*, 2016). As isotermas de BET são aplicadas em baixas concentrações e são usadas principalmente para avaliar a área de superfície e estrutura porosa do adsorvente (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Nas equações de Redlich-Peterson (Equação 8), Langmuir-Freundlich (Equação 7) e Sips (Equação 9), novos parâmetros foram adicionados à isoterma de Langmuir, tendo em conta vários desvios da linearidade e da forma matemática exponencial (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013). Na verdade, são modelos híbridos das isotermas de Langmuir e Freundlich, e podem ser aplicados em faixas de concentrações mais amplas (GUILHEN, 2018).

Por fim, a isoterma de Temkin, representada pela Equação 10, contém um fator que considera as interações adsorvente-adsorvato. Ao ignorar as baixas e elevadas concentrações, o modelo assume que o calor de adsorção (função da temperatura) de todas as moléculas na cobertura da camada diminui linearmente, ao invés de em escala logarítmica (DADA; OLALEKAN, 2012; LOFRANO *et al.*, 2016).

3.2.6 Avaliação da Cinética de Adsorção

Normalmente, os equilíbrios de adsorção não são estabelecidos instantaneamente. Isto é particularmente verdadeiro para adsorventes porosos. A transferência de massa da solução para o interior dos poros das partículas adsorventes é restringida por resistências de transferência de massa que determinam o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio. O progresso do processo de adsorção até o equilíbrio é conhecido como cinética de adsorção (WORCH, 2012).

O processo de adsorção pode ser considerado em três estágios: primeiro ocorre a transferência de massa externa do adsorvato em solução para a superfície do adsorvente; seguida da difusão do adsorvato para o interior dos poros e por último acontece a adsorção propriamente dita, com a ligação do adsorvato em um sítio ativo disponível na superfície do adsorvente, como apresentado na Figura 6 (MAHL, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Esse primeiro estágio, pode ser dividido em outras duas etapas, sendo o transporte da solução até a camada limite do sólido, seguida da difusão através dessa camada, também conhecida como difusão externa (NIGRI, 2016).



Figura 6. Etapas da cinética de adsorção. (Adptado de NASCIMENTO et al., 2014).

Investigações sobre a cinética de adsorção são necessárias para esclarecer o mecanismo limitante de transferência de massa. Os parâmetros de transferência de massa, juntamente com os dados de equilíbrio, são essenciais para a determinação dos tempos de contato necessários em processos em batelada, bem como para o projeto de adsorção de leito fixo (WORCH, 2012).

Em geral, a velocidade da adsorção pode ser influenciada pela temperatura e pH da solução, concentração inicial do adsorvato e agitação além das características do adsorvente como área superficial, tamanho e distribuição dos poros e carga da superfície do sólido (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Vários modelos cinéticos auxiliam a estimar a taxa de adsorção e a etapa limitante. Dentre os modelos disponíveis na literatura, destacam-se os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, de difusão intrapartícula e a equação de Elovich (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013), que serão descritos a seguir:

Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto no final do século XIX por Lagergren e baseia-se no pressuposto de que a fisissorção limita a taxa de adsorção das partículas no adsorvente e é representado pela Equação 12 (LAGERGREN, 1898; SIMONIN, 2016; SUMALINOG; CAPAREDA; DE LUNA, 2018):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{12}$$

em que k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no sólido no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg.g⁻¹). Ao integrar a Equação 12, para as condições de contorno ($q_t = 0, t = 0$); e ($q_t = q_t, t = t$), obtém-se a Equação 13:

$$ln(q_e - q_t) = ln(q_e) - k_1 t$$
(13)

Modelo de pseudo-segunda ordem

Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem considera a quimissorção como o mecanismo limitante da taxa de adsorção (SUMALINOG; CAPAREDA; DE LUNA, 2018). Esse modelo é descrito pela Equação 14:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{14}$$

em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹). Analogamente à Equação 13, a Equação 15 pode ser obtida ao se integrar a Equação 14:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e}$$
(15)

Simonin (2016) avaliou diversos resultados cinéticos apresentados na literatura e, ao comparar os ajustes aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, verificou que um processo controlado por difusão é melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, comparativamente ao de pseudo-primeira ordem. No entanto, também, concluiu que o modelo de pseudo-segunda ordem não é capaz de representar o aumento acentuado da capacidade adsortiva em curtos períodos.

Modelo de difusão intrapartícula

Quando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem não se ajustam aos dados experimentais, deve-se avaliar o modelo de difusão intrapartícula (MESQUITA, 2016). O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (WEBER; MORRIS, 1963) assume que o processo de adsorção é controlado pelo transporte das partículas de soluto da solução para os poros internos do adsorvente. Esse modelo é definido pela Equação 16, onde K_{di} é a constante de difusão intrapartícula (mg.g⁻¹.min^{-0,5}), e C_{di} está relacionado com à espessura da camada limite (mg.g⁻¹) (SUMALINOG; CAPAREDA; DE LUNA, 2018).

$$q_t = K_{di} \cdot t^{0,5} + C_{di} \tag{16}$$

Quando o gráfico q_t versus t^{0,5} intercepta a origem ($C_{di} = 0$), assume-se que a difusão intrapartícula é o único mecanismo que controla o processo de adsorção. No entanto, quando o gráfico apresenta multi-linearidade, o processo de adsorção é considerado limitado por dois ou mais mecanismos (SUMALINOG; CAPAREDA; DE LUNA, 2018).

> Equação de Elovich

Quando os íons de adsorvato e os grupos funcionais dos sítios ativos interagem quimicamente pelo mecanismo de segunda ordem, o modelo de Elovich, descrito pela Equação 17, pode ser usado para determinar a taxa de adsorção inicial (α) e a constante de dessorção (β_e) (CHEN; ZENG, 2017).

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} . \ln(\alpha \beta_e) + \frac{1}{\beta_e} . \ln(t)$$
(17)

3.2.7 Termodinâmica da Adsorção

Na termodinâmica, o estado de um sistema é descrito por equações fundamentais para os potenciais termodinâmicos, que incluem as variações de energia livre de Gibbs (ΔG),

de entalpia (Δ H) e de entropia (Δ S). A determinação desses parâmetros termodinâmicos na adsorção permite determinar se o processo é factível, isto é, espontâneo (Δ G< 0), se é regido majoritariamente por contribuições entálpica ou entrópica, e se é um processo exotérmico (Δ H< 0) ou endotérmico (Δ H> 0). Esses parâmetros favorecem o entendimento do mecanismo de adsorção. Eles fornecem informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e contribuem para indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), já que a entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física (MESQUITA, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014; WORCH, 2012).

As propriedades termodinâmicas da adsorção podem ser determinadas a partir dos dados experimentais dos estudos de equilíbrio em diferentes temperaturas, usando as Equações 18, 19, 20 e 21 e o gráfico de lnK_c versus $\frac{1}{T}$ (DAI *et al.*, 2018; MESQUITA, 2016; SUMALINOG; CAPAREDA; DE LUNA, 2018).

$$lnK_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$
(18)

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \frac{\rho \cdot V}{m} = \frac{q_e \cdot \rho}{C_e}$$
(19)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{20}$$

$$\Delta G = -RT ln K_c \tag{21}$$

em que K_c é a constante de equilíbrio termodinâmico e ρ a densidade da fase fluida.

3.3 Planejamento de Experimentos e Otimização

Atualmente, o planejamento de experimentos é utilizado para analisar o desempenho de processos e sistemas com suas variáveis e interações entre elas, buscando melhoria de performance e/ou redução de custos. Entre os métodos existentes destacam-se o Planejamento Fatorial e a metodologia de Superfície de Resposta (MILAGRES, 2018; MONTGOMERY; RUNGER, 2017).

Por meio dos planejamentos fatoriais, completos ou fracionados, é possível determinar as variáveis mais significativas e verificar se a região de análise apresenta curvatura entre os níveis (MORAIS, 2019; RASOOL *et al.*, 2016). Essa curvatura pode ser definida em função da distância entre o ponto central do arranjo e a linha diagonal que liga os vértices do cubo do modelo fatorial completo ou fracionado. Assim, quando o ponto não pertence à reta diagonal, ou seja, p-valor é menor que o nível de significância 5%, diz-se que o modelo apresenta curvatura (MORAIS, 2019).

No entanto, o planejamento fatorial não constitui um modelo passível de otimização (MILAGRES, 2018). Assim, além dos experimentos fatoriais completos ou fracionados com pontos centrais, é necessário um grupo de pontos axiais para construção de um modelo, baseado em uma superfície de resposta com delineamento composto central rotacional (DCCR) (MINITAB INC, 2017; NAVES *et al.*, 2016). O DCCR descreve como as mudanças nas variáveis afetam a resposta de interesse e permite encontrar os níveis de variáveis que otimizam essa resposta (PAIXÃO *et al.*, 2019).

Realmente, antes de aplicar qualquer método de otimização, é necessário identificar o comportamento das variáveis de entrada e seus níveis para facilitar encontrar uma região que apresente melhores resultados (MILAGRES, 2018). Assim, a análise da ANOVA do DCCR permite a identificação dos fatores mais significativos no processo. Juntamente com a ANOVA, deve-se utilizar o gráfico de Pareto e a análise de resíduos de Anderson Darling para determinar em qual magnitude cada fator afeta a resposta final e garantir que os experimentos tenham sido realizados de forma a minimizar erros do tipo I, respectivamente. Erro do tipo I é basicamente a rejeição da hipótese nula quando ela é verdadeira (MELO, 2019; MILAGRES, 2018).

3.3.1 Métodos de Otimização

A otimização de processos pode ser definida como um grupo de técnicas capazes de melhorar e manter a qualidade dos processos dentro dos padrões desejados (MILAGRES, 2018). No presente trabalho, serão descritos dois métodos de otimização, conhecidos como Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) e Intersecção Normal de Fronteira (*Normal Boundary Intersection - NBI*) (NAVES *et al.*, 2016; PAIXÃO *et al.*, 2019; ROBERTO, 2018).

No método GRG, considera-se o problema geral de programação não-linear escrito conforme Equação 22 (SACOMAN, 2012):

$$Max f(x)$$

$$Sujeito a: g(x) = 0$$

$$a \le x \le b$$

$$da = a^{2} b = a^{2} b^{2} b^{2} a^{2} b^{2} a^{2} b^{2} a^{2} b^{2} a^{2} b^{2} b^{2} a^{2} b^{2} b^{2} a^{2} b^{2} b^{$$

definidos como x, a, $b \in \mathbb{R}^n$, f: $\mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$, g: $\mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^m$ e $\mathbb{P} = \{x \mid a \le x \le b\} \subset \mathbb{R}_n$.

Como grande parte dos modelos a serem otimizados são provenientes de superfícies de resposta, o que sempre evidencia um problema relacionado à média e variância, onde em uma função convexa deseja-se maximizar o valor esperado, que nesse trabalho trata-se da remoção de boro, e indubitavelmente minimizar a variância estimada Var[Y(x)] (NAVES, 2017). Assim, diferentemente do método GRG, o NBI é um método de solução de problemas multivariável.

A otimização de problemas com múltiplos objetivos consiste em obter uma solução ótima com vários termos sujeitos a um conjunto de restrições e algumas vezes conflitantes (LOPES, 2015; SIMAB; JAVADI; NEZHAD, 2018). Portanto, a solução de um problema multiobjetivo resulta em um conjunto de soluções ótimas, em vez de uma única solução específica (SIMAB; JAVADI; NEZHAD, 2018). Em casos bidimensionais, o método NBI pode ser escrito conforme Equação 23 (LOPES, 2015; NAVES, 2017):

$$\begin{aligned} & \operatorname{Min} \bar{f}_1(x) & (23) \\ & \operatorname{Sujeito} a : \bar{f}_1(x) - \bar{f}_2(x) + 2w - 1 = 0 \\ & g_j(x) \ge 0 \\ & 0 \le w \le 1 \end{aligned}$$

em que $\bar{f}_1(x)$ e $\bar{f}_2(x)$ representam as funções objetivo escalonadas.

O método NBI, desenvolvido por Das e Dennis (1996), visa à construção da fronteira de Pareto. Conforme apresentado na Figura 7, a fronteira de Pareto para problemas biobjetivos consiste em uma curva representada no plano, nos quais os pontos distribuídos uniformemente são os valores otimizados das respostas (NAVES *et al.*, 2016; PAIXÃO *et al.*, 2019; SIMAB; JAVADI; NEZHAD, 2018).



Figura 7. Fronteira de Pareto para problemas bi-objetivos obtidos com o NBI (Adaptado de LOPES, 2015).

Determinação da Variância

Na função algébrica, a variância pode ser escrita como:

$$Var[\hat{Y}(x)] = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(x)]}{\partial \beta_{i}} \right\}_{\hat{\beta}_{i}}^{2} \sigma_{\beta_{i}}^{2} + 2 \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(x)]}{\partial \beta_{i}} \right\}_{\hat{\beta}_{i}} \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(x)]}{\partial \beta_{j}} \right\}_{\hat{\beta}_{j}} \times r_{\beta_{i}\beta_{j}} \times \sqrt{\sigma_{\beta_{i}}^{2} \sigma_{\beta_{j}}^{2}} \right\}$$
(24)

Como a equação de variância é gerada a partir de colunas independentes de uma matriz de planejamento de experimento (DOE - *Design of Experiments*), a Equação 24 pode ser simplificada (NAVES *et al.*, 2016; PAIXÃO *et al.*, 2019):

$$Var[\hat{Y}(x)] = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(x)]}{\partial \beta_i} \right\}_{\hat{\beta}_i}^2 \sigma_{\beta_i}^2$$
(25)

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados em cada etapa deste trabalho, desde o planejamento e a montagem dos experimentos até a obtenção e análise dos resultados.

4.1. Obtenção de Materiais e Amostras para os Ensaios de Adsorção

4.1.1. Obtenção do Adsorvente

O adsorvente utilizado foi o carvão de ossos bovinos, produzido por pirólise em forno a temperatura de 700 a 800 °C por 8 horas e, gentilmente, fornecido pela Bonechar Carvão Ativado Ltda., localizada em Maringá, Paraná, Brasil. Para garantir a obtenção de alíquotas representativas, foi realizado o quarteamento de acordo com a norma técnica brasileira para redução de amostra de campo para ensaios de laboratório (ABNT NBR NM 27: 2001; ABNT, 2001). Em seguida, realizou-se a análise granulométrica por peneiramento, utilizando peneiras vibratórias da série ABNT de 6, 12, 32, 48, 60 e 100 mesh (Bertel Indústria Metalúrgica - Ltda.), por 15 min a 5 rpm, da qual a fração de partículas de 12-32 mesh (0,5 a 1,4 mm) de carvão de ossos bovinos foi selecionada para os ensaios de adsorção. Para garantir a remoção de finos que pudessem estar aderidos à superfície, o material foi lavado 4 vezes com água destilada, na proporção de 500 g de carvão para cada 2 L de água, e seco em estufa (Sterilifer SX1.1 DTME) a 120 ° C por 2 h (MESQUITA *et al.*, 2017a).

Pré-tratamento a vapor do carvão de osso bovino

Nesse estudo, também foi avaliado se o pré-tratamento a vapor do carvão de ossos bovinos o confere melhor desempenho na remoção de boro de amostra sintética. Para isso, construiu-se um sistema de bancada idêntico ao proposto por Mesquita, Mihara e Rocha (2018) para geração de vapor de água, conforme ilustrado na Figura 8. A montagem consistiu em um tubo de vidro posicionado verticalmente em cujo interior foram alocados suportes de algodão para fixar o leito do carvão de osso bovino de 60 cm de altura. Uma conexão de borracha conectou o fundo aberto do tubo de vidro a um Kitasato de 500 mL,

contendo água, que foi mantido sobre uma chapa aquecedora com agitação, na temperatura de $200,0\pm1,0$ °C. O vapor produzido estava à temperatura de $96,0\pm0,5$ °C e o tempo de contato com o carvão foi de 15 minutos (MESQUITA; MIHARA; ROCHA, 2018).

Figura 8. Sistema, em escala de bancada, de geração de vapor de água para o pré-tratamento do carvão de osso bovino (Adaptado de MESQUITA; MIHARA; ROCHA, 2018).



4.1.2. Preparo da amostra sintética

Objetivando a concentração inicial de boro de 18,63 mgB.L⁻¹, conforme ponto escolhido como resultado da otimização multivariada (item 5.3.2) para realização dos estudos de equilíbrio e cinéticos, a amostra sintética foi preparada por dissolução de 0,63 gramas de desoxidante ROLLIT EZ505 (Budenheim México S.A.), cuja composição é de 50 a 70% de tetraborato de sódio pentahidratado (Na₂B₄O₇.5H₂O), em 1 litro de água destilada sob agitação. Porém, devido essa composição variável do desoxidante, as concentrações reais obtidas nos estudos de equilíbrio e cinéticos a temperatura de 15 °C, 25 °C e 35 °C foram, respectivamente, 19,4 mg.L⁻¹, 19,2 mg.L⁻¹, 18,9 mg.L⁻¹ e 17,3 mg.L⁻¹. Para o estudo preliminar, foi medida a massa de 0,47 g de desoxidante, e preparada uma amostra sintética de concentração inicial de boro de 36,5 mg.L⁻¹.

O pH da solução (9,0) foi medido com pHmetro Digimed – 22 e corrigido com solução 0,1 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio, NaOH (Cromato Produtos Químicos Ltda.), ou de 0,1 mol.L⁻¹ de ácido nítrico, HNO₃ (Dinâmica Ltda.), quando necessário, conforme definido no planejamento de experimento (item 4.4).

Para avaliar a influência da concentração inicial de boro, no planejamento de experimentos, também foram preparadas amostras sintéticas em concentrações de 4,9; 10,8; 20,4; 29,5 e 38,0 mg.L⁻¹, utilizando os mesmos reagentes.

4.2. Caracterização do carvão de ossos bovinos

A área superficial específica e porosidade foram determinadas por meio da análise multipontos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e método DR, em equipamento Nova Station A, utilizando nitrogênio como gás inerte. A temperatura de preparação foi de 80°C a vácuo. Realizou-se, também, difração de raios X (DRX) para identificar fases cristalinas no adsorvente, segundo método do pó ou de Debye Scherrer, em um difratômetro de Rigaku (Miniflex 600) operando com radiação CuK α . A velocidade do goniômetro utilizada foi de 0,5 °.min⁻¹ em uma variação do ângulo na faixa de 5° a 80° (2 θ) (MESQUITA *et al.*, 2017a).

4.3. Ensaios Preliminares de Adsorção de Boro em Carvão de Ossos Bovinos

Com objetivo de verificar se o carvão de osso bovino seria um adsorvente para boro, foram realizados ensaios preliminares de adsorção em batelada em incubadora *shaker* (Luca -223) à temperatura controlada de $25,0\pm0,1^{\circ}$ C e rotação de 180 ± 1 rpm, por 24 horas avaliandose diferentes razões sólido/líquido (0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 80,0 e 100,0 g_{carvão}.kg⁻¹_{amostra}). As massas de carvão foram medidas em balança analítica (Marte -AY220) e adicionadas a 50,0 mL de amostras, com pH 9,0 e 36,5 mgB.L⁻¹, em *erlenmeyers* de 100,0 mL, mantendo-se as razões previamente mencionadas. As amostras coletadas nos ensaios foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa azul (8µm), de forma que as partículas sólidas em suspensão superiores a este tamanho pudessem ser eliminadas e apenas o boro em solução fosse quantificado. Modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram avaliados quanto ao ajuste aos dados experimentais.

4.4. Planejamento Experimental e Otimização

Após o estudo preliminar, os experimentos de remoção de boro por adsorção em carvão de ossos bovinos em batelada, em escala de bancada, foram desenvolvidos por meio de planejamento experimental e otimização. Buscou-se compreender os efeitos da razão sólidolíquido, concentração inicial de boro e pH inicial da amostra sintética no processo de adsorção desse contaminante e definir as condições para os estudos cinético, de equilíbrio e termodinâmico.

Esse planejamento experimental foi baseado na construção de uma superfície de resposta com delineamento composto central rotacional (DCCR). A partir de um fatorial 2³, seis pontos centrais e seis pontos axiais, o DCCR resultou em 20 experimentos com três fatores (pH, razão sólido-líquido e concentração inicial de boro) e dois blocos (adsorvente com e sem pré-tratamento com vapor), tendo como respostas a remoção de boro e a variância. O percentual de remoção boro foi calculado usando a Equação 26 e as concentrações inicial e final foram obtidas a partir do método Carmine (4500B) do "*Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*" (APHA, 2017).

$$\% Remoção de Boro = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$
⁽²⁶⁾

Os fatores foram testados em 5 níveis, conforme Tabela 8. Para o pH, escolheu-se abranger uma ampla faixa, desde ácido até alcalino; para razão sólido-líquido, assim como no estudo preliminar, também adotou-se uma extensa faixa e para concentração adotou-se a variação esperada, por balanço de massa, no efluente real de indústria siderúrgica.

Tabela 8. Fatores e níveis correspondentes ao DCCR para avaliação da adsorção de boro em carvão de ossos bovinos.

Fatores	Unidade	Níveis				
		-1,633	-1	0	1	1,633
pH _{inicial amostra}		3,1	5,0	8,0	11,0	12,9
Razão sólido-líquido	$g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}$	1,0	20,0	50,0	80,0	99,0
Concentração inicial de boro	$mg.L^{-1}$	4,9	10,8	20,4	29,5	38,0

A otimização do percentual de remoção de boro foi realizado através do método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), utilizando a ferramenta Solver do Excel[®]. Porém objetivando a minimização da variância e, ao mesmo tempo, a maximização da remoção de boro construiu-se uma fronteira de Pareto por meio do algoritmo de Intersecção Normal de Fronteira (*Normal Boundary Intersection* - NBI) (MORAIS, 2019).

4.5. Ensaios de Adsorção em Batelada em Escala de Bancada

Todos os ensaios de adsorção em batelada, tanto no planejamento de experimentos, nos estudos de equilíbrio, quanto nos estudos cinéticos, foram conduzidos em agitador orbital *shaker* (Nova Técnica - 712), com rotação de 180 \pm 1 rpm e temperatura controlada conforme especificado para cada estudo. De acordo com a razão sólido-líquido desejada, as massas de carvão foram medidas em balança analítica (Shimadzu - AY220) e adicionadas a 100 mL de amostra sintética em *erlenmeyers* de 250 mL. Após finalizado o tempo de adsorção de cada ensaio, a amostra tratada e o carvão de osso bovino foram separados por filtração com papel de filtro quantitativo faixa azul (8µm). O carvão de osso bovino foi seco em estufa a 50°C por 24 horas.

4.5.1. Ensaios de Adsorção em Batelada – DCCR

Os vinte experimentos variando as condições de concentração inicial de boro, pH inicial da amostra, razão sólido-líquido e o pré-tratamento do adsorvente foram realizados de forma não-aleatorizada, conforme apresentado na Tabela 9. Após adicionada a massa de carvão à amostra, os *erlenmeyers* foram mantidos no *shaker*, à temperatura controlada de $25,0 \pm 0,1$ °C e rotação de 180 ± 1 rpm, por 24 horas.

Experimento	pH inicial amostra*	Razão sólido líquido (g _{carvão} .kg ⁻¹ amostra)	Concentração inicial de boro (mg.L ⁻¹)				
	Carvão sem pré-tratamento						
1	5,0	20,0	10,8				
2	11,0	20,0	10,8				
3	5,0	80,0	10,8				
4	11,0	80,0	10,8				
5	5,0	20,0	29,5				
6	11,0	20,0	29,5				
7	5,0	80,0	29,5				
8	11,0	80,0	29,5				
9	8,0	50,0	20,4				
10	8,0	50,0	20,4				
11	8,0	50,0	20,4				
12	8,0	50,0	20,4				
	Carvão	tratado a vapor					
13	3,1	50,0	20,4				
14	12,9	50,0	20,4				
15	8,0	1,0	20,4				
16	8,0	99,0	20,4				
17	8,0	50,0	4,9				
18	8,0	50,0	38,0				
19	8,0	50,0	20,4				
20	8,0	50,0	20,4				

Tabela 9. Ensaios não-aleatorizados gerados no DCCR para a	adsorção de boro por carvão de
ossos bovinos.	

*O pH inicial da amostra sintética foi ajustado para o pH desejado, sem ajuste era 9,0.

4.5.2. Estudos Cinético e Termodinâmico

A adsorção de boro em carvão de ossos bovinos foi monitorada ao longo de 48 horas de experimentos. Devido aos resultados do planejamento de experimentos e da otimização, que serão detalhados no item 4.5.3, a razão sólido-líquido selecionada para os estudos cinéticos foi de 59,95 $g_{carvão}$.kg⁻¹_{amostra}, com pH inicial da amostra sintética foi ajustado para 7,72 e concentração inicial de boro de 18,63 mg.L⁻¹. Para avaliar o tempo de equilíbrio em cada estudo cinético, foram realizados 13 experimentos em diferentes tempos (5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 1 h, 1 h 30 min, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h).

A fim de esclarecer sobre a taxa de adsorção de boro no carvão de ossos bovinos, bem como para obter a modelagem cinética aplicável ao sistema, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram avaliados quanto ao ajuste não linear aos dados experimentais, usando as Equações 12, 14 e 17, respectivamente (KLUCZKA; PUDŁO; KRUKIEWICZ, 2019). O modelo de difusão intrapartícula (Equação 16) também foi usado para avaliar se o mecanismo de difusão estava envolvido no processo de adsorção de boro.

Foram realizados três estudos cinéticos em diferentes temperaturas $(15,0 \pm 0,1)^{\circ}$ C, (25,0 ±0,1)°C e (35,0 ±0,1)°C para determinar as propriedades termodinâmicas da adsorção, conforme Equações 18, 19, 20 e 21 e o gráfico de lnK_c versus $\frac{1}{r}$ (item 3.2.7).

4.5.3. Estudos de Equilíbrio – Isotermas de Adsorção

Os ensaios de adsorção em batelada para os estudos de equilíbrio foram realizados avaliando-se razões sólido-líquido distintas (2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 200,0; e 400,0 $g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}$) à temperatura ambiente (25,0±0,1°C) por 6 horas. Os modelos das isotermas de Freundlich, Henry, Langmuir, Langmuir-Freundlich e Temkin, foram ajustados aos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros e descrição do sistema por meio das Equações 4, 5, 6, 7, e 10, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Carvão de Ossos Bovinos

Neste tópico serão apresentadas as principais características do carvão de osso granular fornecido pela Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda.

5.1.1. Distribuição Granulométrica do Carvão de Ossos Bovinos

A Figura 9 apresenta a curva de distribuição granulométrica para o carvão granular de osso bovino, obtida por peneiramento. A partir dessa curva foram obtidos os parâmetros D50, D10 e D90 iguais a 0,7, 0,35 e 1,25 mm, respectivamente. Sendo que os parâmetros D10 e D90 estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que o parâmetro D50 está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula.





Como a fração retida entre as peneiras de 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm) correspondeu a 72,9% da amostra de carvão de ossos bruto, ela foi isolada e utilizada em todos os experimentos realizados, a fim de padronizar a granulometria do adsorvente no processo de adsorção. Além da maior disponibilidade, o carvão de osso bovino na granulometria selecionada pode ser utilizado tanto em sistemas em batelada quanto em sistemas contínuos.

5.1.2. Avaliação da área superficial e porosidade do carvão de ossos bovinos

Na Tabela 10 estão apresentadas a área superficial, o diâmetro médio e o volume total de poros para os carvões de ossos bovinos virgem, pré-tratado a vapor, saturado sem tratamento (condições: razão sólido-líquido de 59,95 $g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}$; pH inicial da amostra: 7,72; C₀: 18,63 mg.L⁻¹) e saturado pré-tratado a vapor (condições: razão sólido-líquido de 98,99 $g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}$; pH inicial da amostra: 8,0; C₀: 20,4 mg.L⁻¹)

Tabela 10. Avalia	ação da área supe	rficial e porosi	dade do adsor	vente antes e	após a adsorção
	de boro a partir	da análise de f	isissorção de n	nitrogênio.	

Carvão	Área Superficial (m².g ⁻¹)	Diâmetro médio (Å)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)
Virgem	99,851	28,364	0,046
Pré-tratado com vapor	92,710	28,402	0,043
Saturado (não tratado)	90,703	30,014	0,042
Saturado (pré-tratado)	91,134	30,156	0,042

A área superficial foi próxima aos valores reportados nos trabalhos de Meili e colaboradores (2018) e Mesquita (2016), que utilizaram o carvão de ossos bovinos, da mesma empresa, para adsorção de contaminantes orgânicos (com áreas superficiais de 94,388 m².g⁻¹ e 90,000 m².g⁻¹, respectivamente). Para porosimetria, os carvões podem ser caracterizados como estruturas mesoporosas, de acordo com a classificação da IUPAC (diâmetro dos poros de 20-500 Å), o que corrobora com os resultados reportados na literatura, apesar de sinalizarem mesoporos de largura fina e com menor volume de poros comparativamente (MEILI *et al.*, 2018; MESQUITA, 2016; NIGRI; BHATNAGAR; ROCHA, 2017).

A diminuição da área superficial específica e o aumento do diâmetro médio dos poros após o tratamento a vapor podem indicar que o vapor úmido solubilizou algum sal presente no carvão ósseo bovino, que foi transportado para os poros, reduzindo seu volume. No entanto, a análise estatística mostrou que essa pequena alteração na superfície do adsorvente não foi capaz de alterar significativamente o processo de adsorção de boro. Delgadillo-Velasco e colaboradores (2017) também realizaram caracterização do carvão de osso bovino após diferentes métodos de modificação e não indicaram incrementos significativos na área superficial. Assim, considerações sobre a melhoria da capacidade de adsorção dos carvões ósseos estão relacionadas principalmente à alteração dos grupos funcionais na superfície, o que não ocorre em um tratamento com vapor (ALKURDI *et al.*, 2019a).

Já ao comparar o carvão virgem com o carvão saturado, notou-se uma discreta diminuição na área superficial específica (aproximadamente 10%). Essa diminuição sugere que a superfície do adsorvente foi coberta com o adsorvato (OLADIPO; GAZI, 2016a). Nigri e colaboradores (2017) relataram redução de quase 5% da área superficial do carvão de osso bovino após o processo de saturação com fluoreto.

5.1.3. Avaliação de cristalinidade do carvão de ossos bovinos

Poucos picos para fases cristalinas puderam ser distinguidos nas análises de difração de raios-X (DRX), como pode ser observado na Figura 10. Como esperado, o DRX confirmou a presença da hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) a partir dos picos correspondentes aos ângulos 25,9°; 31,7°; 40,0°; 46,7° e 49,5° e calcita ($CaCO_3$) nos ângulos 23,0°, 29,4°, 36,0°, 48,5° e 64,7° (FLORES-CANO *et al.*, 2016; NIGRI; BHATNAGAR; ROCHA, 2017). Também não foram observadas alterações entre as amostras de carvão ósseo novo e pré-tratado com vapor antes e após a adsorção com boro.

Figura 10. Difratogramas para (a) carvão ósseo pré-tratado com vapor e (b) carvão ósseo não tratado, ambos após o processo de adsorção para remover o boro; (c) carvão ósseo pré-tratado a vapor e (d) carvão ósseo virgem; sendo H = hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) e C = calcita



5.2. Testes Preliminares de Adsorção de Boro em Carvão de Ossos Bovinos

A Figura 11 apresenta os percentuais de remoção de boro em função da razão sólido-líquido, utilizando o carvão de ossos bovinos como adsorvente. Foi possível notar que, em razões sólido-líquido inferiores a 10,0 $g_{carvão}.kg^{-1}{}_{amostra}$ não houve remoção de boro e que a remoção é favorecida com o aumento da razão, chegando a 56,0% de remoção para a maior razão sólido-líquido testada (100,0 $g_{carvão}.kg^{-1}{}_{amostra}$). Isto pode ser justificado devido a maior disponibilidade de sítios ativos gerada pelo aumento da quantidade do adsorvente e, consequentemente, maior probabilidade de contato entre adsorvente e adsorvato (RIBEIRO, 2011). Este comportamento foi similar ao encontrado por Mesquita e colaboradores (2017a) em seus estudos de adsorção em batelada para a remoção de contaminantes orgânicos do rejeito salino proveniente do processo eletrodiálise de um efluente oriundo de refinaria de petróleo, utilizando carvão de osso bovino.

Figura 11. Remoção percentual de boro por carvão de ossos bovinos para diferentes razões sólido-líquido (temperatura= 25,0±0,1 °C; rotação= 180±1 rpm; pH da amostra= 8,7; $C_0=36,5 \text{ mg.L}^{-1}$).



Com os dados do testes preliminares, foi possível obter as isotermas de adsorção de boro em carvão de ossos bovinos e ajustar os modelos de Langmuir e Freundlich, conforme a Figura 12 e a Tabela 11.

Figura 12. Isotermas de adsorção para remoção de boro em carvão de osso bovino (temperatura= $25,0\pm0,1$ °C; rotação= 180 ± 1 rpm; pH do amostra= 8,7; C₀=36,5 mg.L⁻¹; razões sólido-líquido= 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 80,0 e 100,0 g_{carvão}.kg⁻¹_{amostra}).



Modelo de isoterma	Pa	R ²	
Langmuir	q_{max} : 0,35 ± 0,04 mg.g ⁻¹	K _L : $0,07 \pm 0,02 \text{ L.mg}^{-1}$	0,9888
Freundlich	n: 2,3 \pm 0,3	K _F : 0,05 \pm 0,01 L.mg ⁻¹	0,9924

Tabela 11. Parâmetros de isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de boro por carvão de osso (T=25,0±0,1 °C; rotação= 180±1 rpm; C₀=36,5 mg.L⁻¹; tempo=24h; pH=8,7).

Os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais. Apesar da capacidade adsortiva, obtida experimentalmente, ter sido igual a 0,25 mg.g⁻¹ e a máxima predita pelo modelo de Langmuir ter sido de 0,35 mg.g⁻¹, a forma convexa da isoterma, assim como os parâmetros n > 1 e 0 $< R_L < 1$ sinalizaram que o processo de adsorção de boro em carvão de osso bovino era favorável (KABAY; BRYJAK; HILAL, 2015; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004).

5.3. Planejamento de Experimentos e Otimização

Diante da análise de hipóteses do planejamento fatorial completo com 3 fatores e 4 pontos centrais foi possível verificar a presença de curvatura (p-valor=0,027), o que evidencia que os níveis escolhidos estão adequados para construção de uma superfície de resposta e obtenção de um modelo quadrático para quantificação da remoção de boro. Para construção do DCCR foram adicionados os experimentos referentes aos pontos axiais, dois pontos centrais e adicionado o bloco correspondente ao carvão de osso bovino tratado com vapor, cujos resultados estão apresentados na Tabela 12.

			Concentração	Remoção de
Blocos*	рН	Razão sólido/líquido	Inicial de Boro	Boro
		(g _{carvão} . kg ⁻¹ _{amostra})	(mg.L ⁻¹)	(%)
1	5,00	20,00	15,00	22,22
1	11,00	20,00	15,00	11,11
1	5,00	80,00	15,00	55,98
1	11,00	80,00	15,00	46,30
1	5,00	20,00	40,00	10,17
1	11,00	20,00	40,00	7,45
1	5,00	80,00	40,00	37,29
1	11,00	80,00	40,00	32,20
1	8,00	50,00	27,50	33,33
1	8,00	50,00	27,50	39,22
1	8,00	50,00	27,50	33,33
1	8,00	50,00	27,50	39,22
2	3,10	50,00	27,50	31,37
2	12,90	50,00	27,50	9,80
2	8,00	1,01	27,50	1,96
2	8,00	98,99	27,50	56,86
2	8,00	50,00	7,09	48,98
2	8,00	50,00	47,91	26,32
2	8,00	50,00	27,50	33,33
2	8,00	50,00	27,50	41,18

Tabela 12. Arranjo experimental (DCCR) com resultados de remoção percentual de boro por carvão de ossos bovinos (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h).

*Bloco 1 representa os experimentos com carvão virgem e o bloco 2 experimentos com carvão pré-tratado com vapor.

A fim de identificar quais fatores foram significativos para a resposta de remoção percentual de boro e verificar se o modelo está ajustado, realizou-se a análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 13.

Fonte	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-P
Modelo	10	4812,86	481,29	39,88	0,000
Blocos	1	1,58	1,58	0,13	0,726
Linear	3	4176,16	1392,05	115,34	0,000
рН	1	305,48	305,48	25,31	0,001
Razão sólido/líquido (g _{carvão} .kg ⁻¹ _{amostra})	1	3322,31	3322,31	275,27	0,000
Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	1	548,38	548,38	45,44	0,000
Quadrado	3	577,48	192,49	15,95	0,001
pH * pH	1	492,92	492,92	40,84	0,000
Razão sólido/líquido * Razão sólido/líquido	1	103,58	103,58	8,58	0,017
Concentração Inicial * Concentração Inicial	1	1,09	1,09	0,09	0,77
Interação com 2 Fatores	3	57,63	19,21	1,59	0,259
pH* Razão sólido/líquido	1	0,11	0,11	0,01	0,926
pH* Concentração Inicial	1	21,09	21,09	1,75	0,219
Razão sólido/líquido* Concentração Inicial	1	36,43	36,43	3,02	0,116
Erro	9	108,62	12,07		
Falta de ajuste	5	43,26	8,65	0,53	0,749
Erro puro	4	65,36	16,34		
Total	19	4921,48			
Modelo	\mathbf{R}^2 :	97,79%	R ² Ajust:	95,34%	

Tabela 13. Análise de variância do DCCR para remoção de boro por carvão de ossos bovinos (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h).

em que GL: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio e F: valor da estatística F.

Neste estudo, o modelo predito apresentou um ajuste satisfatório ($R^2_{Ajust} = 95,3\%$) para representar a remoção percentual de boro por adsorção em carvão de ossos bovinos nas condições adotadas (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h). Além disso, a partir da análise do p-valor para falta de ajuste do modelo (0,749), foi possível confirmar que o mesmo está ajustado às condições experimentais estudadas, com valores superiores ao nível de significância de 5,0%.

Os principais fatores avaliados foram significativos para remoção de boro, exceto as interações entre dois fatores e a interação quadrada da concentração inicial de boro na amostra sintética. Nota-se também que a diferença de blocos sobre a resposta de porcentagem de remoção de boro nos ensaios de adsorção em carvão de ossos bovinos em batelada não foi significativa (p-valor = 0,726). Em outras palavras, o pré-tratamento com vapor não contribuiu para melhoria na adsorção, o que corrobora com o estudo de caracterização descrito anteriormente.

Na Figura 13 são apresentados o gráfico de Pareto para os efeitos padronizados e a análise de resíduos para a remoção percentual de boro por carvão de ossos bovinos, nas condições adotadas (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h).

Figura 13. (a) Gráfico de Pareto para efeitos padronizados e (b) análise de resíduos para remoção de boro por adsorção em carvão de ossos bovinos (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h).



A Figura 13(a) indica a importância da razão sólido-líquido no processo de adsorção de boro por carvão de osso bovino em batelada, pois esse fator e sua interação quadrática excederam o valor de F crítico no efeito padronizado. Por sua vez, a Figura 13(b), mostra que os resíduos estão distribuídos de forma normal, contextualizando uma execução dos experimentos de forma satisfatória. Essa normalidade é representada por meio do teste de hipótese, verificando que para uma distribuição bilateral, um p-valor maior que o nível de significância adotado condiz com resíduos distribuídos de forma normal (MELO, 2019; NAVES, 2017).

5.3.1. Análises dos efeitos principais

Para avaliar como a remoção de boro é influenciada pelos níveis de cada fator, realizou-se a análise dos efeitos principais, apresentada na Figura 14.

Figura 14. Efeitos principais do planejamento de experimentos DCCR para remoção percentual de boro por carvão de ossos bovinos (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h).



O efeito do pH foi estudado na faixa de pH de 3 a 13 (Figura 14(a)). Sabe-se que o pH da solução afeta a distribuição de espécies de boro, como $B(OH)_3 e B(OH)_4^-$, e a adsorção desse agente depende de quais espécies são dominantes na solução (BURSALI *et al.*, 2011). Nesse trabalho, a dependência do pH inicial da amostra para a adsorção de boro pelo carvão de ossos bovinos mostrou que, em meio ácido, onde predomina o ácido bórico, a remoção do boro foi baixa e pode ser explicada devido à falta de atração eletrostática (OLADIPO; GAZI, 2016b). Com o aumento do pH, a capacidade de adsorção do carvão tendeu a aumentar até o máximo em torno de pH 7 e 8. Segundo Kabay, Bryjak e Hilal (2015), a remoção de boro em pH ácido é baixa por causa da falta de carga do ácido bórico (B(OH)_3) não ionizado, enquanto que na forma iônica de borato (B(OH)_4), além de ser mais hidratado, é removido devido à presença de carga negativa.

A carga superficial do adsorvente também é importante para explicar a sorção de íons no carvão ósseo e ocorre devido às interações entre os íons presentes na solução e os grupos funcionais na superfície do carvão ósseo (SASAKI *et al.*, 2016). Segundo Medellin-Castillo e colaboradores (2016), grupos fosfatos e hidroxilas na superfície do carvão de osso bovino são protonados fornecendo uma carga positiva à superfície do adsorvente como mostram as reações apresentadas nas Equações 27 e 28. Por outro lado, a carga negativa na superfície do carvão é dada pela desprotonação desses mesmos grupos, como mostram as reações apresentadas nas Equações 29 e 30:

 $\equiv P - OH + H^+ \rightarrow \equiv POH_2^+ \tag{27}$

$$\equiv Ca - OH + H^+ \rightarrow \equiv Ca - OH_2^+ \tag{28}$$

$$\equiv P - OH \rightarrow \equiv PO^- + H^+ \tag{29}$$

$$\equiv Ca - OH \rightarrow \equiv Ca - O^- + H^+ \tag{30}$$

Onde \equiv representa a superfície do carvão de osso bovino.

As reações de protonação ocorrem em pH < pH_{PZC}, e de desprotonação em pH > pH_{PZC}, sendo que o pH_{PZC} (ponto de carga zero) é o pH quando a carga na superfície do carvão de osso bovino é igual a zero (NIGRI *et al.*, 2017). A literatura reporta que a hidroxiapatita, componente majoritário do carvão de osso bovino, é um material neutro e básico, cujo pH_{PZC} varia de 6,4 a 8,5 e para amostras de carvão de ossos bovinos varia entre 7,4 e 10 (ALKURDI *et al.*, 2019a; MEDELLIN-CASTILLO *et al.*, 2016; NIGRI *et al.*, 2017; REY *et al.*, 2011). Nigri e colaboradores (2017) utilizaram carvão do mesmo fornecedor desse trabalho e relataram pH_{PCZ} de aproximadamente 9. Portanto, o pH da solução afeta diretamente a adsorção de boro. Em soluções de pH abaixo do pH_{PZC} (em torno de 7 e 8), o mecanismo de remoção de boro no carvão ósseo bovino está associado a interações eletrostáticas entre a superfície positiva do adsorvente e os íons negativos na forma iônica de borato (B(OH)₄⁻).

Consequentemente, com o aumento do pH para valores superiores ao pH_{PZC} , a superfície do adsorvente tornou-se negativa e a adsorção de boratos foi dificultada pela repulsão eletrostática (KEHAL; REINERT; DUCLAUX, 2010).

O efeito da razão sólido-líquido na remoção de boro também está apresentado na Figura 14(b). As razões sólido-líquido usadas neste estudo foram entre 1,01 e 98,99 $g_{carvão}$.kg⁻¹_{amostra}. A remoção de boro aumentou significativamente com o aumento da

razão sólido-líquido, obtendo 56,9% de remoção para a maior razão sólido-líquido testada (98,99 $g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}$) e 2,0% para menor razão sólido-líquido (1,01 $g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}$). Esse fato pode ser explicado devido ao aumento da disponibilidade de sítios ativos para remover o contaminante (BURSALI *et al.*, 2011).

Ao avaliar o efeito da concentração inicial de boro na amostra sintética, foi possível perceber que com o aumento da concentração inicial de boro na amostra, de 5 para 38 mg.L⁻¹, houve redução no percentual de sua remoção de 49% para 26% (Figura 14(c)). Por outro lado, como mostra a Figura 15, a capacidade de adsorção de boro aumentou com o aumento da concentração inicial. Em outras palavras, os resultados revelam que se a quantidade de adsorvente for mantida fixa, a quantidade de boro adsorvido em carvão de osso bovino aumenta com o aumento na concentração inicial de boro da amostra.





Demey e colaboradores (2014), no estudo da adsorção de boro em adsorvente à base de quitosana/Ni(OH)₂, afirmaram que o aumento da concentração de boro elevou o gradiente de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Assim em cenários com maiores concentrações iniciais, a maior força motriz proveniente do gradiente de concentração suporta a etapa de difusão, fazendo com que mais adsorvato fique prontamente disponível na superfície adsorvente, favorecendo a capacidade adsortiva (ABDI *et al.*, 2017). Enquanto que a porcentagem de remoção diminui à medida que a concentração inicial de boro aumenta, devido ao número limitado de locais disponíveis (WANG *et al.*, 2020). Portanto, para analisar o efeito da concentração inicial, é necessário avaliar juntamente com a quantidade de
adsorvente usado nos experimentos, pois a porcentagem de remoção não mostra a quantidade de locais de adsorção ocupados pelo adsorvato (ALKURDI *et al.*, 2019a).

5.3.2. Otimização

A partir do algoritmo do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), as condições para maximizar a remoção da porcentagem de boro por adsorção no carvão de osso bovino foram: pH inicial da amostra de 7,31, razão sólido-líquido de 80,22 $g_{carvão}.kg^{-1}_{amostra}$ e concentração inicial de boro de 12,91 mg.L⁻¹.

Porém, como as superfícies de respostas são côncavas, a necessidade de maximização da remoção de boro se encontra em uma região muito próxima das condições de contorno $(X^TX < \alpha)$, que representa o hiperplano estabelecido pela superfície de resposta. Assim, a otimização em termos da convexidade da função objetivo da superfície de resposta pode conduzir a valores elevados de remoção de boro, porém com variâncias grandes, visto que pontos mais distantes dos pontos centrais, correspondem a maiores variâncias associadas (NAVES *et al.*, 2016). Neste contexto, usando o método NBI e variando iterativamente os pesos de 0 a 1, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 14 e a fronteira de Pareto equispaçada (Figura 16), relacionando a variância do processo juntamente com a remoção de boro.

Figura 16. Fronteira de Pareto obtida pela otimização NBI. Condições do ponto destacado de pH de 7,72, razão sólido-líquido de 59,95 g_{carvão}.kg⁻¹_{amostra} e concentração inicial de boro de 18,63 mg.L⁻¹ (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h).



Remoção de	Variância	лU	Razão sólido-	Concentração	
Boro	v al lalicia	рп	líquido	Inicial de Boro	
(%)	(% 2)		$(\mathbf{g}_{carvão}\mathbf{.kg}^{-1}_{amostra})$	(mg.L ⁻¹)	
57,74	6,70	7,23	79,92	12,86	
57,05	6,37	7,25	79,08	13,19	
56,35	6,04	7,27	78,20	13,52	
55,62	5,71	7,30	77,28	13,86	
54,88	5,39	7,32	76,33	14,20	
54,11	5,07	7,34	75,33	14,54	
53,32	4,76	7,37	74,29	14,89	
52,51	4,45	7,40	73,21	15,25	
51,66	4,15	7,42	72,06	15,61	
50,78	3,86	7,45	70,86	15,97	
49,87	3,58	7,48	69,58	16,34	
48,91	3,31	7,52	68,23	16,71	
47,91	3,05	7,55	66,80	17,08	
46,85	2,80	7,59	65,27	17,46	
45,73	2,57	7,63	63,63	17,85	
44,54	2,35	7,67	61,87	18,24	
43,26	2,16	7,72	59,95	18,63	
41,87	1,99	7,78	57,86	19,03	
40,34	1,85	7,84	55,55	19,43	
38,64	1,75	7,91	52,96	19,83	
36,69	1,72	8,00	50,00	20,23	

Tabela 14. Resultado da otimização da remoção de boro e variância pelo método NBI.

Dentre os pontos ótimos apresentados, escolheu-se o ponto destacado na Figura 16 (pH 7,72, razão sólido-líquido de 59,95 g.kg⁻¹ e concentração inicial de boro de 18,63 mg.L⁻¹) devido a três razões práticas, do ponto de vista do processo. O pH ficou mais próximo do valor que não exige correção (9,0), representando economia de produtos químicos. A razão sólido-líquido foi cerca de 25% menor que o necessário para a condição de maior remoção de boro (57,7%), representando economia na quantidade de adsorvente a ser comprado.

Finalmente, essa condição teve uma das menores variações, ou seja, foi possível alcançar 43,3% de remoção de boro com uma variância de 2,2%², enquanto que para a maior remoção de boro a variância foi de 6,7%². A redução da variância associada ao processo de remoção de boro é de extrema importância pois, além de tornar o processo mais estável, pode estar associada a redução de variabilidade em aumentos posteriores de escala, o que facilitaria a aplicação sem uso de escalas piloto.

De fato, ao analisar a carta de controle de valores individuais para monitorar a estabilidade do processo, observa-se uma oscilação em relação aos dados referentes aos experimentos de remoção de boro para superfície de resposta (Figura 17(a)). Nesse caso, a variabilidade é alta e os limites de controle não são confiáveis com uma amplitude de 82,8%. No entanto, quando utilizam-se os pontos determinados a partir do NBI (Figura 17(b)), percebe-se que os limites de controle calculados com a variação dentro do grupo reduziram para amplitude de 5,6%. Também foi possível verificar que a região central da fronteira de Pareto (pontos azuis) ficou entre os limites de controle. Dessa forma, a fronteira de Pareto ajustou os valores de variância associados à remoção de boro.

Figura 17. Carta de controle para valores individuais em relação aos resultados de remoção de boro obtidos com: (a) experimentos do DCCR e (b) NBI.



A Figura 18 mostra a remoção de boro em função de cada um dos fatores estudados nas condições otimizadas pelo NBI e confirma a discussão sobre os efeitos principais (Item 5.3.1). A região da fronteira de Pareto refere-se ao intervalo de pH de 7,2 e 8,0, razão sólido-líquido de 50 a 80 $g_{carvão}$.kg⁻¹_{amostra} e concentração inicial de boro de 12,8 a 20,2 mg.L⁻¹.

Figura 18. Remoção de boro em função de cada fator ((a) pH, (b) razão sólido-líquido, (c) concentração inicial de boro) nas condições otimizadas através do NBI.



Por fim, para verificar a consistência e eficiência das condições otimizadas pelo NBI, aplicou-se o teste *One-Sample-T*. Neste teste foi utilizada a potência de 0,8, que está relacionada à diminuição do erro tipo II, onde há falha em rejeitar a hipótese nula quando a mesma é falsa (MONTGOMERY; RUNGER, 2017). Após a realização de 5 experimentos de validação do método, obteve-se uma média de remoção 43% e 3% de desvio padrão. Quando comparado ao valor predito pelo modelo (43%), percebeu-se que otimização foi efetiva. Isso também foi comprovado pelo p-valor de 0,656, obtido no teste de hipótese (MELO, 2019).

5.4. Estudo de Adsorção em Batelada

5.4.1. Estudo de Equilíbrio - Isotermas de Adsorção

A Figura 19 apresenta os percentuais de remoção de boro e a capacidade adsortiva em função da razão sólido-líquido, utilizando o carvão de ossos bovinos como adsorvente. Foi possível observar que a remoção de boro foi favorecida com o aumento da razão sólido-líquido, chegando a $81\pm2\%$ de remoção de boro para a maior razão sólido-líquido testada (400 g_{carvão}.kg⁻¹_{amostra}), o que pode ser atribuído ao aumento da disponibilidade de sítios de adsorção, conforme já discutido nos resultados dos testes preliminares e do

planejamento de experimentos. Porém, a capacidade de adsorção do boro diminuiu com o aumento da dosagem do adsorvente, o que pode ser explicado pela agregação dos sítios de adsorção e pela dificuldade de difusão (LYU *et al.*, 2017b).

Figura 19. (a) Remoção percentual de boro e (b) capacidades adsortivas para diferentes razões sólido-líquido (temperatura= $25,0\pm0,1$ °C, rotação= 180 ± 1 rpm, pH = 7,8; $C_0=19,4$ mg.L⁻¹).



Para estudar a relação entre a capacidade adsortiva de boro (q_e) e a concentração na solução (C_e) no equilíbrio, os modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin, Henry e Langmuir-Freundlich foram investigados quanto ao ajuste aos dados experimentais. Os valores dos parâmetros dos modelos e os coeficientes de correlação obtidos estão resumidos na Tabela 15 e os ajustes não lineares aos dados experimentais são mostrados na Figura 20.



Figura 20. Isotermas de adsorção para remoção de boro em carvão bovino (temperatura= $25,0\pm0,1$ °C, rotação= 180 ± 1 rpm, pH da amostra= 7,8, C₀= 19,4 mg.L⁻¹).

			Freundl	ich			
$K_{\varepsilon}(I, m\sigma^{-1})$				n	Parâmetro		
1 (-	8)		11				
Valor	Erro padrão		Valor	Erro padrão		R ²	
0,0096	0,0004		0,9345	0,0186		0,9970	
			Langmuir-Fr	eundlich			
q_{max} (mg.g ⁻¹)		K (I	K (L.mg ⁻¹)			Parâmetro Estatístico	
Valor	Erro padrão	Valor	Erro padrão	Valor	Erro padrão	\mathbf{R}^2	
1,071	0,0000	0,0083	0,0006	1,1508	0,0339	0,9935	
			Henry	y			
$K_{\rm H}({\rm L.mg}^{-1})$						Parâmetro Estatístico	
	Valor Erro						
	padrão						
	0,0110	0,0002				0,9928	
Langmuir							
$q_{max} (mg.g^{-1})$			K (L.mg ⁻¹)			Parâmetro	
						Estatístico	
Valor	Erro padrão		Valor	Erro padrão		\mathbf{R}^2	
1,071	0,0000		0,0111	0,0003		0,9762	
Temkin							
K_t (L.mg ⁻¹)		I	۱ _t		Parâmetro Estatístico		
Valor	Erro padrão		Valor	Erro padrão		R ²	
0,4704	0,0040	14,3485 1,3465				0,9420	

Tabela 15. Parâmetros de isotermas de boro por carvão de osso (temperatura= $25,0\pm0,1$ °C, rotação= 180 ± 1 rpm, pH da amostra= 7,8, C₀= 19,4 mg.L⁻¹).

Embora os modelos testados tenham apresentado coeficientes de determinação elevados ($R^2>0,94$), sinalizando bons ajustes, o modelo de Freundlich foi o que pareceu descrever melhor o sistema, nas condições avaliadas, considerando os valores dos parâmetros ($R^2=0,9970$). Sasaki e colaboradores (2016) também tiveram os dados de sorção de borato em hidroxiapatita precipitada, ajustados ao modelo de Freundlich. A equação de Freundlich sugere um sistema heterogêneo e um processo de adsorção reversível, que não é necessariamente restrito à formação de monocamadas (DELAZARE *et al.*, 2014).

Percebeu-se, também, que o valor de n, que indica a intensidade da adsorção, foi próximo ao valor unitário (0,9345). O valor n é uma medida de linearidade, assim, quando n é igual à unidade, o processo envolve adsorção linear, na qual os sítios exibem energias de sorção equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas. Para valores de n menores que a unidade, a ligação entre o adsorvato e o adsorvente é fraca (DELAZARE *et al.*, 2014).

Apesar da capacidade máxima de adsorção de boro em carvão de osso bovino encontrada experimentalmente nesse estudo ter sido de 0,24 mg.g⁻¹, ainda é superior a outros adsorventes encontrados na literatura, tais como vermiculita (0,16 mg.g⁻¹) (KEHAL; REINERT; DUCLAUX, 2010), sepiolita (0,16 mg.g⁻¹), ilita (0,11 mg.g⁻¹) (KARAHAN *et al.*, 2006). É importante ressaltar que diferente de muitos adsorventes que foram sintetizados com grupos funcionais seletivos a boro, tais como resinas quelantes (TING; NASEF, 2017), zeólitas modificadas (ABDI *et al.*, 2017), nanopartículas magnéticas (LOFRANO *et al.*, 2016), o presente trabalho utilizou, como adsorvente natural, um co-produto do processamento de resíduo de outros setores industriais relevantes (indústria alimentícia, frigoríficos e curtumes), o carvão de ossos bovinos, e pode ser considerado para compor uma rota virtuosa de reciclo, disposição/redução de resíduos interessante ambientalmente (MESQUITA, 2016).

5.4.2. Estudo Cinético

Com objetivo de obter a modelagem cinética aplicável ao sistema, bem como elucidar a taxa de adsorção de boro no carvão de ossos bovinos, foram realizados estudos cinéticos em três diferentes temperaturas ($15,0 \pm 0,1^{\circ}$ C, $25,0^{\circ}$ C $\pm 0,1^{\circ}$ C e $35,0^{\circ}$ C $\pm 0,1^{\circ}$ C), ao longo de 48 horas de experimento como mostra a Figura 21. Para todos os testes, pôde-se perceber 25% de remoção média de boro na primeira hora de experimento. Nas temperaturas de $15,0\pm0,1$ °C e $25,0\pm0,1$ °C foi possível observar que aproximadamente 70% da capacidade de adsorção no equilíbrio ocorreram nos primeiros 30 minutos. Porém para todas as três temperaturas, a velocidade de adsorção diminuiu após a primeira hora, o que pode ser explicado devido à disponibilidade inicial de um grande número de sítios ativos na superfície, que são, gradualmente, preenchidos até o equilíbrio ser alcançado (ALKURDI *et al.*, 2019b).





Nas temperaturas de 15,0±0,1 °C e 25,0±0,1 °C, foi necessário um tempo de 6 horas para atingir o equilíbrio, enquanto que para a temperatura de 35,0 ± 0,1 ° C, o equilíbrio foi alcançado somente após 12 horas. Para 15,0±0,1 °C, a capacidade adsortiva, q_e, foi de 0,11 mg.g⁻¹, com 33 ±1% de remoção de boro. Em 25,0±0,1°C, a capacidade adsortiva, q_e, foi

de 0,12 mg.g⁻¹ e 38 ±1% de remoção de boro. Já para temperatura de 35,0±0,1°C, observou-se o aumento da capacidade adsortiva e de percentual de remoção (0,13 mg.g⁻¹ e 44,5 ± 0,5%, respectivamente).

Para explicar o mecanismo envolvido no processo de sorção, os ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram avaliados e estão apresentados na Figura 22 e Tabela 16.

Figura 22. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de boro em carvão de osso a (a) 15,0±0,1 °C,
(b) 25,0±0,1 °C e (c) 35,0±0,1 °C (razão=59,95 g_{carvão}.kg⁻¹_{amostra}, pH=7,72±0,1,



 $C_0=18\pm1$ mg.L⁻¹,180±1 rpm).

T (° C)	Parâmetros	de pseudo-s ordem	R ² pseudo primeira	R ²	
	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	ordem	Elovich
15,0±0,1	36,8037	0,1110	0,9737	0,9651	0,7746
25,0±0,1	28,6159	0,1238	0,9656	0,9222	0,8299
35,0±0,1	6,2529	0,1279	0,8294	0,7534	0,8757

Tabela 16. Parâmetros cinéticos da adsorção de boro em carvão de osso bovino (razão=59,95 $g_{carvão}$.kg⁻¹ amostra, pH=7,72±0,1, C₀= 18±1 mg.L⁻¹,180±1 rpm).

A cinética de adsorção de boro em carvão de osso bovino foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, assim como para quase todos os sorventes de materiais naturais (GUAN *et al.*, 2016). O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a diferença entre a concentração na fase sólida num tempo t qualquer e no equilíbrio é a força propulsora da adsorção e que a taxa global de adsorção é o quadrado da força motriz (HAGHI *et al.*, 2017). Segundo Simonin (2016), um processo controlado por difusão é melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, em comparação com o modelo de pseudo-primeira ordem.

Para avaliar se o mecanismo de difusão estava envolvido no processo de adsorção de boro foram traçados os gráficos q_t *versus* $t^{0,5}$ (Figura 23), conforme modelo de difusão intrapartícula.

Figura 23. Ajuste linear do modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção de boro em carvão de osso a (a) 15,0±0,1 °C, (b) 25,0±0,1 °C e (c) 35,0±0,1 °C (razão=59,95 g_{carvão}.kg⁻¹_{amostra}, pH=7,72±0,1, C₀= 18±1 mg.L⁻¹,180±1 rpm).



Esses gráficos apresentaram multilinearidade, indicando que mais etapas ocorrem no processo de adsorção. De acordo com a literatura, em princípio, a primeira etapa pode ser atribuída à difusão da camada limite ou à difusão da solução para a superfície externa do adsorvente. No segundo estágio ocorre a adsorção gradual com difusão intrapartícula. E a terceira parte é o estágio que se aproxima do equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula diminui (CHEN; BAI, 2013; LYU *et al.*, 2017b; WANG *et al.*, 2010). O fato dos gráficos não passarem pela origem, sugere que a difusão intrapartícula não é a única etapa de limitante da taxa de adsorção e o controle da camada limite pode estar envolvido no processo (LYU *et al.*, 2017b; WANG *et al.*, 2010).

5.4.3. Estudo Termodinâmico

Ao comparar os três estudos cinéticos realizados em diferentes temperaturas, observou-se um aumento na capacidade adsortiva de boro com o aumento da temperatura, caracterizando o processo de adsorção de boro em carvão de osso bovino como um processo endotérmico. Esse resultado pôde ser comprovado pelo estudo termodinâmico, cujos parâmetros estão reportados na Tabela 17.

Fabela 17. Parâmetros	termodinâmicos para	ι adsorção do boro ε	em carvão de ossos
(razão=59,95 g _{carvão} .	kg ⁻¹ amostra, pH=7,72±	$0,1, C_0 = 18 \pm 1 \text{ mg.I}$	$^{-1}$,180±1 rpm).

Temperaturas	$\Delta \mathbf{G}$	$\Delta \mathbf{H}$	∆S (kJ.mol ⁻¹ .K)	
(° C)	(kJ.mol ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)		
15,0±0,1	-5,08			
25,0±0,1	-5,81	+15,17	+0,07	
35,0±0,1	-6,48			

O valor negativo da energia livre de Gibbs (Δ G) aponta a natureza espontânea do processo de adsorção de boro em carvão de osso bovino, sendo o processo mais energeticamente favorecido na medida em que a temperatura aumenta. O Δ H positivo, que é suportado pelo aumento da capacidade de adsorção de boro com o aumento da temperatura, sugere que o processo de adsorção é endotérmico. O Δ S positivo (0,07 kJ.mol⁻¹.K⁻¹) significa um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido no processo de adsorção (LYU *et al.*,

2017a). Nesse caso, o Δ H positivo é desfavorável e Δ S é favorável para a adsorção espontânea. Logo, a força motriz da adsorção de boro em carvão de osso bovino é controlada por um efeito de entropia e não por uma alteração de entalpia (LYU *et al.*, 2017b). Segundo SRIVASTAVA (1989), isso reforça a etapa de difusão como a etapa limitante da adsorção, uma vez que o aumento da temperatura aumentaria a taxa de difusão, melhorando, portanto, a capacidade adsortiva e a velocidade do processo nestes casos.

De acordo com a literatura, a alteração na entalpia (Δ H) de 0 a 20 kJ.mol⁻¹ implica em um processo de fisissorção, enquanto uma mudança entre 80 a 400 kJ mol⁻¹ corresponde a um processo de quimissorção (DEMEY *et al.*, 2019). Dessa forma, o estudo termodinâmico, assim como o estudo de equilíbrio, confirmam que a interação entre o contaminante e a superfícies do adsorvente possa ser de natureza eletrostática, na qual o boro é retido por força físicas (van der Waals), sendo, portanto, reversível.

6. CONCLUSÕES

O carvão de ossos bovinos, de tamanho de partícula de 12,0 - 32,0 mesh (0,5 -1,4 mm), foi capaz de remover, parcialmente, o boro presente em uma amostra sintética. Esse adsorvente virgem apresentou área superficial de 99,851 m².g⁻¹, com estrutura mesoporosa (diâmetro de 28,364 Å e volume total de poros de 0,046 cm³.g⁻¹), sendo formado predominantemente por hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), e calcita (CaCO₃).

O pré-tratamento com vapor não influenciou na adsorção de boro e não alterou suas características. Porém o pH inicial da amostra, a concentração inicial de boro e a razão sólido-líquido demonstraram que são variáveis significativas no processo de adsorção do contaminante. O modelo predito pela superfície de resposta apresentou um ajuste satisfatório $(R^{2}_{Ajust} = 95,3\%)$ para representar a remoção percentual de boro por carvão de ossos bovinos nas condições adotadas (T=25,0±0,1 °C; rotação=180±1 rpm; tempo=24h).

Entre os pontos ótimos apresentados na fronteira de Pareto escolheu-se o que apresentou como respostas 43% de remoção de boro e variância de 2%². Para esse ponto, as condições foram: pH inicial da amostra de 7,72, razão sólido-líquido de 59,95 $g_{carvão}$.kg⁻¹_{amostra} e concentração inicial de boro de 18,63 mg.L⁻¹. A consistência e eficiência das condições otimizadas pelo NBI foram comprovadas pelo p-valor de 0,656, obtido no teste de hipótese.

O equilíbrio foi bem representado pela isoterma de Freundlich indicando que o processo de adsorção pode ser reversível. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura, revelando a ocorrência de um processo endotérmico, sendo confirmado pelo estudo termodinâmico pelo valor positivo da entalpia (Δ H=+15,17 kJ.mol⁻¹). A adsorção de boro foi espontânea e controlada pela entropia (Δ S=+0,07 kJ.mol⁻¹.K⁻¹).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI, J.; VOSSOUGHI, M.; MAHMOODI, N. M.; ALEMZADEH, I. Synthesis of metalorganic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 1145–1158, 2017.
- ABNT. ABNT NBR NM 27:2001 -Agregados Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório. Rio de Janeiro: 2001
- AFFAM, A. C.; WONG, C. C.; SEYAM, M. A. B.; FREDERICK MATT, C. A. A.; SUMBAI, J. L. A.; EVUTI, A. M. Preparation, Characterization and Adsorption Study of Granular Activated Carbon/Iron oxide composite for the Removal of Boron and Organics from Wastewater. *E3S Web of Conferences*, v. 34, p. 02006, 19 mar. 2018.
- AL-GHOUTI, M. A.; KHAN, M. Eggshell membrane as a novel bio sorbent for remediation of boron from desalinated water. *Journal of Environmental Management*, v. 207, p. 405–416, 2018.
- ALKURDI, S. S. A.; AL-JUBOORI, R. A.; BUNDSCHUH, J.; HAMAWAND, I. Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environment International*, v. 127, n. March, p. 704–719, 2019a.
- ALKURDI, S. S. A.; HERATH, I.; BUNDSCHUH, J.; AL-JUBOORI, R. A.; VITHANAGE, M.; MOHAN, D. Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? *Environment International*, v. 127, n. March, p. 52–69, 2019b.
- ALNOURI, S. Y.; LINKE, P. Optimal seawater reverse osmosis network design considering product water boron specifications. *Desalination*, v. 345, p. 112–127, jul. 2014.
- ALVES, A. DE P. Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: Análise técnica e termodinâmica. *Dissertação de Mestrado* - Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017.
- ANDIA, J. P. M. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. *Tese de doutorado* Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- APHA. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE-WATER (12th ed.). 23 Ed. ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, 2017.
- ASGARI, G.; DAYARI, A.; GHASEMI, M.; SEID-MOHAMMADI, A.; GUPTA, V. K.; AGARWAL, S. Efficient fluoride removal by preparation, characterization of pyrolysis bone: Mixed level design experiment and Taguchi L 8 orthogonal array optimization. *Journal of Molecular Liquids*, v. 275, p. 251–264, 2019.
- AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M.; BASIRI-PARSA, J. Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Freundlich kinetics. *Chemosphere*, v. 68, n. 11, p. 2040–2046, 2007.
- BABIKER, E.; AL-GHOUTI, M. A.; ZOUARI, N.; MCKAY, G. Removal of boron from water using adsorbents derived from waste tire rubber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 2, p. 102948, 2019.

- BAŞARAN, N.; DUYDU, Y.; BOLT, H. M. Reproductive toxicity in boron exposed workers in Bandirma, Turkey. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 26, n. 2–3, p. 165–167, 2012.
- BODZEK, M. The removal of boron from the aquatic environment-state of the art. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 3, p. 1107–1131, 14 jan. 2015.
- BRASIL. *Resolução CONAMA n^o 357, de 17 de março de 2005.Diário Oficial da União*. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, 2005.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº. 430, de 13 de maio de 2011.Diário Oficial da União. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, 2011. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>.
- BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Ministério da Saúde, Brasília, 2017.
- BRDAR-JOKANOVIĆ, M. Boron toxicity and deficiency in agricultural plants. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 21, n. 4, 2020.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- BURSALI, E. A.; SEKI, Y.; SEYHAN, S.; DELENER, M.; YURDAKOÇ, M. Synthesis of chitosan beads as boron sorbents. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, n. 1, p. 657–665, 5 out. 2011.
- CANADA. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Boron. Disponível em: https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-boron.html#s1. Acesso em: 20 maio. 2019.
- CHEN, D.; ZHAO, X.; LI, F.; ZHANG, X. Influence of surfactant fouling on rejection of trace nuclides and boron by reverse osmosis. *Desalination*, v. 377, p. 47–53, 2016.
- CHEN, L.; BAI, B. Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO2@yeast microspheres. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 44, p. 15568–15577, 2013.
- CHEN, M.; DOLLAR, O.; SHAFER-PELTIER, K.; RANDTKE, S.; WASEEM, S.; PELTIER, E. Boron removal by electrocoagulation: Removal mechanism, adsorption models and factors influencing removal. *Water Research*, v. 170, p. 115362, 2020.
- CHEN, Z.; TAYLOR, A. A.; ASTOR, S. R.; XIN, J.; TERRY, N. Removal of boron from wastewater: Evaluation of seven poplar clones for B accumulation and tolerance. *Chemosphere*, v. 167, p. 146–154, 2017.
- CHEN, Z.; ZENG, B. Characteristics of micro-interface adsorption kinetics between sediments and Cu ions. *International Journal of Sediment Research*, v. 32, n. 1, p. 82– 89, 2017.
- CHENG, S.; ZHANG, L.; XIA, H.; PENG, J.; SHU, J.; LI, C.; JIANG, X.; ZHANG, Q. Adsorption behavior of methylene blue onto waste-derived adsorbent and exhaust gases recycling. *RSC Advances*, v. 7, n. 44, p. 27331–27341, 2017.
- CHO, B. Y.; KIM, H. W.; SHIN, Y. S. A study on boron removal for seawater desalination using the combination process of mineral cluster and RO membrane system. *Environmental Engineering Research*, v. 20, n. 3, p. 285–289, 2015.

- CHORGHE, D.; SARI, M. A.; CHELLAM, S. Boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum and iron coagulation: Mechanisms and limitations. *Water Research*, v. 126, p. 481–487, 2017.
- CLARK, H. L. M. Remoção de fenilanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. *Dissertação de Mestrado* - Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Fármacia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- CRUZ, M. A. P.; GUIMARÃES, L. C. M.; DA COSTA JÚNIOR, E. F.; ROCHA, S. D. F.; MESQUITA, P. DA L. Adsorption of crystal violet from aqueous solution in continuous flow system using bone char. *Chemical Engineering Communications*, v. 0, n. 0, p. 1– 10, 2019.
- DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin– Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.
- DAI, Y.-D.; SHAH, K. J.; HUANG, C. P.; KIM, H.; CHIANG, P.-C. Adsorption of Nonylphenol to Multi-Walled Carbon Nanotubes: Kinetics and Isotherm Study. *Applied Sciences*, v. 8, n. 11, p. 2295, 2018.
- DARWISH, N. BIN; KOCHKODAN, V.; HILAL, N. Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin. *Desalination*, v. 370, p. 1–6, 2015.
- DAS, I.; DENNIS, J. Normal-Boundary Intersection: An alternate method for generating pareto optimal points in multicriteria optimization problems. *Society for Industrial and Applied Mathematics Journal on Optimization*, n. 8, p. 631–657, 1996.
- DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. An overview of low-cost adsorbents for wastewater treatment. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 9, p. 10–40, 2016.
- DE LA FUENTE, M. Diseño y desarrollo de un sistema de tratamiento para la eliminación de boro en vertidos industriales. p. 5–37, 2000.
- DELAZARE, T.; FERREIRA, L. P.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; CAMPOS, J. C.; YOKOYAMA, L. Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides. *Journal of Environmental Science and Health -Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 49, n. 8, p. 923–932, 2014.
- DELGADILLO-VELASCO, L.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; CERVANTES, F. J.; MONTES-MORÁN, M. A.; LIRA-BERLANGA, D. Bone char with antibacterial properties for fluoride removal : Preparation, characterization and water treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 201, 2017.
- DEMEY, H.; BARRON-ZAMBRANO, J.; MHADHBI, T.; MILOUDI, H.; YANG, Z.; RUIZ, M.; SASTRE, A. M. Boron removal from aqueous solutions by using a novel alginate-based sorbent: Comparison with Al2O3 particles. *Polymers*, v. 11, n. 9, 2019.
- DEMEY, H.; VINCENT, T.; RUIZ, M.; SASTRE, A. M.; GUIBAL, E. Development of a new chitosan/Ni(OH)2-based sorbent for boron removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 244, p. 576–586, 2014.
- DICKSON, A. G. Thermodynamics of the Dissociation of Boric Acid in Potassium Chloride Solutions from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 35,

n. 3, p. 253–257, 1990.

- DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London, 1998.
- DOLATI, M.; AGHAPOUR, A. A.; KHORSANDI, H.; KARIMZADE, S. Boron removal from aqueous solutions by electrocoagulation at low concentrations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 5, p. 5150–5156, 2017.
- EU. European Council Directive, Directive no. 98/83/EC on the quality of water intented for human consumption. *Official Journal of the European Communities L 330*, p. 32–54, 1998.
- EZECHI, E. H.; ISA, M. H.; KUTTY, S. R. B. M. Boron in Produced Water- Challenges and Improvements - A Comprehensive Review. *Journal of Applied Sciences*, 2012.
- EZECHI, E. H.; ISA, M. H.; KUTTY, S. R. M.; YAQUB, A. Boron removal from produced water using electrocoagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 92, n. 6, p. 509–514, 2014.
- FLORES-CANO, J. V.; LEYVA-RAMOS, R.; CARRASCO-MARIN, F.; ARAGÓN-PIÑA, A.; SALAZAR-RABAGO, J. J.; LEYVA-RAMOS, S. Adsorption mechanism of Chromium(III) from water solution on bone char: effect of operating conditions. *Adsorption*, v. 22, n. 3, p. 297–308, 2016.
- FRENKING, G. Peculiar boron startles again. Nature, v. 522, n. 7556, p. 297–298, 2015.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 57, p. 385–471, 1906.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements. 2nd. ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- GUAN, Z.; LV, J.; BAI, P.; GUO, X. Boron removal from aqueous solutions by adsorption -A review. *Desalination*, v. 383, p. 29–37, 2016.
- GUEDES, T. S. .; MANSUR, M. B. .; ROCHA, S. D. F. A perspective of bone char use in the treatment of industrial liquid effluents containing heavy metals. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Anais...Ouro Preto - MG: 2007
- GUILHEN, S. N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. *Tese de Doutorado* - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- HAGHI, A. K.; POGLIANI, L.; CASTRO, E. A.; BALKÖSE, D.; MUKBANIANI, O. V.; CHIA, C. H. Applied Chemistry and Chemical Engineering, Volume 4. 1st. ed. Apple Academic Press, New York, 2017.
- HEREDIA, A. C.; DE LA FUENTE GARCÍA-SOTO, M. M.; NARROS SIERRA, A.; MENDOZA, S. M.; GÓMEZ AVILA, J.; CRIVELLO, M. E. Boron Removal from Aqueous Solutions by Synthetic MgAlFe Mixed Oxides. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 23, p. 9931–9939, 2019.
- HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, L. E.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns. *Journal of Molecular Liquids*, v. 241, p. 334–346, set. 2017.

- HINZ, K.; ALTMAIER, M.; GAONA, X.; RABUNG, T.; SCHILD, D.; RICHMANN, M.; REED, D. T.; ALEKSEEV, E. V.; GECKEIS, H. Interaction of Nd(iii) and Cm(iii) with borate in dilute to concentrated alkaline NaCl, MgCl2 and CaCl2 solutions: Solubility and TRLFS studies. *New Journal of Chemistry*, v. 39, n. 2, p. 849–859, 2015.
- HOLDEN, N. E.; COPLEN, T. B.; BÖHLKE, J. K.; TARBOX, L. V.; BENEFIELD, J.; DE LAETER, J. R.; MAHAFFY, P. G.; O'CONNOR, G.; ROTH, E.; TEPPER, D. H.; WALCZYK, T.; WIESER, M. E.; YONEDA, S. IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes (IPTEI) for the Education Community (IUPAC Technical Report). *Pure* and Applied Chemistry, v. 90, n. 12, p. 1833–2092, 2019.
- HU, Q.; LI, S.; QIAO, E.; TANG, Z.; JIN, E.; JIN, G.; GU, Y. Effects of boron on structure and antioxidative activities of spleen in rats. *Biological Trace Element Research*, v. 158, n. 1, p. 73–80, 2014.
- IAKOVLEVA, E.; SILLANPÄÄ, M. The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 11, p. 7878–7899, 2013.
- IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2–3, p. 434–442, 2010.
- ISA, M. H.; EZECHI, E. H.; AHMED, Z.; MAGRAM, S. F.; KUTTY, S. R. M. Boron removal by electrocoagulation and recovery. *Water Research*, v. 51, n. 0, p. 113–123, 2014.
- ISAACS-PAEZ, E. D.; LEYVA-RAMOS, R.; JACOBO-AZUARA, A.; MARTINEZ-ROSALES, J. M.; FLORES-CANO, J. V. Adsorption of boron on calcined AlMg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal*, v. 245, p. 248–257, 2014.
- ITAKURA, T.; SASAI, R.; ITOH, H. Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization. *Water Research*, v. 39, n. 12, p. 2543–2548, 2005.
- JALALI, M.; RAJABI, F.; RANJBAR, F. The removal of boron from aqueous solutions using natural and chemically modified sorbents. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 18, p. 8278–8288, 14 abr. 2016.
- JIANG, J. Q.; XU, Y.; SIMON, J.; QUILL, K.; SHETTLE, K. Removal of boron (B) from waste liquors. *Water Science and Technology*, v. 53, n. 11, p. 73–79, 2006.
- KABAY, N.; BRYJAK, M.; HILAL, N. Boron Separation Processes. 1st. ed. Elsevier, Amsterdam, 2015.
- KABAY, N.; YILMAZ, I.; BRYJAK, M.; YÜKSEL, M. Removal of boron from aqueous solutions by a hybrid ion exchange-membrane process. *Desalination*, v. 198, n. 1–3, p. 158–165, 2006.
- KAMEDA, T.; OBA, J.; YOSHIOKA, T. Removal of boron and fluoride in wastewater using Mg-Al layered double hydroxide and Mg-Al oxide. *Journal of Environmental Management*, v. 188, p. 58–63, 2017.
- KARA, D. Removal of Boron from Aqueous Solution by 2,3-Dihydroxybenzaldehyde Modified Silica Gel. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 226, n. 7, 2015.
- KARADAGLI, E.; CICEK, B. Boron mining and enrichment waste: A promising raw material for porcelain tile production. *International Journal of Applied Ceramic*

Technology, v. 17, n. 2, p. 563–572, 2020.

- KARAHAN, S.; YURDAKOÇ, M.; SEKI, Y.; YURDAKOÇ, K. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 293, n. 1, p. 36–42, 2006.
- KEHAL, M.; REINERT, L.; DUCLAUX, L. Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H2O2 reaction and/or sonication. *Applied Clay Science*, v. 48, n. 4, p. 561–568, 2010.
- KLUCZKA, J.; GNUS, M.; KAZEK-KĘSIK, A.; DUDEK, G. Zirconium-chitosan hydrogel beads for removal of boron from aqueous solutions. *Polymer*, v. 150, p. 109–118, 2018a.
- KLUCZKA, J.; KOROLEWICZ, T.; ZOŁOTAJKIN, M.; ADAMEK, J. Boron removal from water and wastewater using new polystyrene-based resin grafted with glycidol. *Water Resources and Industry*, v. 11, 2015.
- KLUCZKA, J.; PUDŁO, W.; KRUKIEWICZ, K. Boron adsorption removal by commercial and modified activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019.
- KLUCZKA, J.; TÓRZ, A.; ŁĄCKA, D.; KAZEK-KĘSIK, A.; ADAMEK, J. Boron Removal by Adsorption on Cobalt(II) Doped Chitosan Bio-composite. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 5, p. 2039–2048, 2018b.
- KLUCZKA, J.; TROJANOWSKA, J.; ZOLOTAJKIN, M.; CIBA, J.; TUREK, M.; DYDO, P. Boron removal from wastewater using adsorbents. *Environmental Technology*, v. 28, n. 1, p. 105–113, 2007.
- KOCHKODAN, V.; DARWISH, N. BIN; HILAL, N. The Chemistry of Boron in Water. In: *Boron Separation Processes*. 1st. ed. Elsevier, Amsterdam, 2015. p. 35–63.
- KOT, F. S. Boron sources, speciation and its potential impact on health. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 8, n. 1, p. 3–28, 2009.
- KREBS, R. E. The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide. 2nd. ed. Greenwood Press, London, 2006.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, nov. 1916.
- LOFRANO, G.; CAROTENUTO, M.; LIBRALATO, G.; DOMINGOS, R. F.; MARKUS, A.; DINI, L.; GAUTAM, R. K.; BALDANTONI, D.; ROSSI, M.; SHARMA, S. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; GIUGNI, M.; MERIC, S. Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview. *Water Research*, v. 92, p. 22–37, 2016.
- LOPES, L. G. D. Fronteiras Equiespaçadas de Pareto para Funções Objetivo Correlacionadas. *Tese de Doutorado* - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, [s.l.] 2015.
- LOUGHLIN, K. F.; ABOUELNASR, D. Adsorption Henry constants calculated from the entire isotherm. *Adsorption*, v. 19, n. 6, p. 1189–1196, 2013.
- LYU, J.; LIU, H.; ZENG, Z.; ZHANG, J.; XIAO, Z.; BAI, P.; GUO, X. Metal-Organic

Framework UiO-66 as an Efficient Adsorbent for Boron Removal from Aqueous Solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 9, p. 2565–2572, 2017a.

- LYU, J.; ZHANG, N.; LIU, H.; ZENG, Z.; ZHANG, J.; BAI, P.; GUO, X. Adsorptive removal of boron by zeolitic imidazolate framework: kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanism and recycling. *Separation and Purification Technology*, v. 187, p. 67–75, 2017b.
- MAHL, C. R. A. Adsorção de íons cobre em esferas de quitosana modificada quimicamente e alginato na presença do peptídeo β-amilóide ou histidina. *Tede de Doutorado* -Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 5th. ed. McGraw-Hill Education, Singapore, 2004.
- MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; PADILLA-ORTEGA, E.; TOVAR-GARCÍA, L. D.; LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PÉREZ, R.; CARRASCO-MARÍN, F.; BERBER-MENDOZA, M. S. Removal of fluoride from aqueous solution using acid and thermally treated bone char. *Adsorption*, v. 22, n. 7, p. 951–961, 2016.
- MEILI, L.; LINS, P. V; ZANTA, C. L. P. S.; SOLETTI, J. I.; RIBEIRO, L. M. O.; DORNELAS, C. B.; SILVA, T. L.; VIEIRA, M. G. A. Applied Clay Science MgAl-LDH / Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Applied Clay Science*, v. 168, n. October 2018, p. 11–20, 2018.
- MELNIK, L. A.; BABAK, Y. V.; GONCHARUK, V. V.; CHEPURNAYA, I. K. Application potential of boron-selective sorbents of different nature for water conditioning in terms of the boron content. *Journal of Water Chemistry and Technology*, v. 37, n. 1, p. 25–31, 2015.
- MELO, D. H. A. Otimização do tratamento de lixiviado de aterro sanitário via ozonização em reator de leito giratório em escala de bancada. *Dissertação de Mestrado* - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, 2019.
- MENDES, K. F.; DE SOUSA, R. N.; TAKESHITA, V.; ALONSO, F. G.; RÉGO, A. P. J.; TORNISIELO, V. L. Cow bone char as a sorbent to increase sorption and decrease mobility of hexazinone, metribuzin, and quinclorac in soil. *Geoderma*, v. 343, n. February, p. 40–49, 2019.
- MESQUITA, P. L. Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodiálise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo. *Tese de Doutorado* - Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- MESQUITA, P. L.; CRUZ, M. A. P.; SOUZA, C. R.; SANTOS, N. T. G.; NUCCI, E. R.; ROCHA, S. D. F. Removal of refractory organics from saline concentrate produced by electrodialysis in petroleum industry using bone char. *Adsorption*, v. 23, n. 7–8, p. 983– 997, 2017a.
- MESQUITA, P. L.; MIHARA, H. Y.; ROCHA, S. D. F. Regeneração a vapor de carvão de ossos bovinos usado como adsorvente para remoção de orgânicos refratários de concentrado salino do tratamento de efluentes da indústria de petróleo. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Anais...Gramado - RS: 2018

- MESQUITA, P. L.; SOUZA, C. R.; SANTOS, N. T. G.; ROCHA, S. D. F. Fixed-bed study for bone char adsorptive removal of refractory organics from electrodialysis concentrate produced by petroleum refinery. *Environmental Technology*, v. 39, n. 12, p. 1544–1556, 18 jun. 2017b.
- METCALF & EDDY; TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. Fourth Edi ed. [s.l: s.n.].
- MILAGRES, K. A. Avaliação do processo de tratamento de petróleo/água por meio dos métodos de otimização Desirability e NBI para a construção de fronteira de Pareto em regiões não convexas. *Dissertação de Mestrado* - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, 2018.
- MINITAB INC. O que são experimentos de superfície de resposta, experimentos centrais compostos e experimentos Box-Behnken? Disponível em: . Acesso em: 12 jan. 2019.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. 6. ed. LTC, Arizona, 2017.
- MORAIS, D. DE. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário com extrato de flor de Musa sp. e otimização por meio do algoritmo de interseção normal de fronteira. *Dissertação de Mestrado* - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, 2019.
- MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. *Tese de Doutorado* -Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; CABRAL RAULINO, G. S. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa universitária, Fortaleza, 2014.
- NASEF, M. M.; NALLAPPAN, M.; UJANG, Z. Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review. *Reactive and Functional Polymers*, v. 85, p. 54–68, 2014.
- NAVES, F. L. Método de Intersecção Normal de Fronteira por Análise Fatorial Aplicado ao Tratamento de Efluentes. *Tese de Doutorado* - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.
- NAVES, F. L.; BALESTRASSI, P. P.; SAWHNEY, R. S.; DE PAIVA, A. P.; DE PAULA, T. I.; MOREIRA BRAGA, W. L. Multivariate Normal Boundary Intersection based on rotated factor scores: A multiobjective optimization method for methyl orange treatment. *Journal of Cleaner Production*, v. 143, n. January 2017, p. 413–439, 2016.
- NHMRC; NRMMC. Australian Drinking Water Guidelines 6 2011 Version 3.5National Water Quality Management Strategy Australian. Commonwealth of Australia, Canberra, 2018. Disponível em: https://www.nhmrc.gov.au/_files_nhmrc/file/publications/nhmrc_adwg_6_february_2 016.pdf>.
- NIGRI, E. M. Caracterização e estudo do mecanismo de sorção de fluoretos em carvão de osso. *Tese de Doutorado* Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

- NIGRI, E. M.; BHATNAGAR, A.; ROCHA, S. D. F. Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, p. 3558–3570, 2017.
- NIGRI, E. M.; CECHINEL, M. A. P.; MAYER, D. A.; MAZUR, L. P.; LOUREIRO, J. M.; ROCHA, S. D. F.; VILAR, V. J. P. Cow bones char as a green sorbent for fluorides removal from aqueous solutions: batch and fixed-bed studies. *Environmental Science* and Pollution Research, v. 24, n. 3, p. 2364–2380, 2017.
- NIGRI, E. M.; SANTOS, A. L. A.; MESQUITA, P. L.; VIANA, P. R. M.; ROCHA, S. D. F. Simultaneous removal of strontium and refractory organic compounds from electrodialysis effluents by modified bovine bone char. *Desalination and Water Treatment*, v. 145, p. 189–201, 2019.
- NISHIHAMA, S.; SUMIYOSHI, Y.; OOKUBO, T.; YOSHIZUKA, K. Adsorption of boron using glucamine-based chelate adsorbents. *Desalination*, v. 310, p. 81–86, 2013.
- OLADIPO, A. A. Fixed-bed column sorption of borate onto pomegranate seed powder-PVA beads: a response surface methodology approach. *Toxicological and Environmental Chemistry*, v. 96, n. 6, p. 837–848, 2014.
- OLADIPO, A. A.; GAZI, M. High boron removal by functionalized magnesium ferrite nanopowders. *Environmental Chemistry Letters*, v. 14, n. 3, p. 373–379, 2016a.
- OLADIPO, A. A.; GAZI, M. Efficient boron abstraction using honeycomb-like porous magnetic hybrids: Assessment of techno-economic recovery of boric acid. *Journal of Environmental Management*, v. 183, p. 917–924, 2016b.
- PAIXÃO, K.; ABREU, E.; LAMAS SAMANAMUD, G. R.; BOSCARO FRANÇA, A.; ALMEIDA LOURES, C. C.; PRADO BASTON, E.; LIMA REZENDE NAVES, L.; CANELLAS BOSCH, J.; NAVES, F. L. Normal boundary intersection applied in the scale-up for the treatment process of Eriochrome Black T through the UV/TiO2/O3 system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102801, fev. 2019.
- RASOOL, M. A.; TAVAKOLI, B.; CHAIBAKHSH, N.; PENDASHTEH, A. R.; MIRROSHANDEL, A. S. Use of a plant-based coagulant in coagulation-ozonation combined treatment of leachate from a waste dumping site. *Ecological Engineering*, v. 90, p. 431–437, 2016.
- REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, jun. 1959.
- REY, C.; COMBES, C.; DROUET, C.; GROSSIN, D. Bioactive ceramics: Physical chemistry. Elsevier Ltd., [s.l.] 2011. v. 1
- REYNEL-AVILA, H. E.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; BONILLA-PETRICIOLET, A. Relevance of anionic dye properties on water decolorization performance using bone char: Adsorption kinetics, isotherms and breakthrough curves. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 425–434, 2016.
- RHEIHEIMER, M. O. W. Remoção de Paracetamol por adsorção em carvão ativado: processo em batelada e coluna de leito fixo. *Trabalho de Graduação* - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- RIBEIRO, M. V. Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público. Universidade Federal de Minas Gerais, [s.l.] 2011.

- ROBERTO, J. A. Estudo da influência dos parâmetros pH, volume de coagulante e frequência de rotação na separação sólido-líquido do minério de ferro. *Dissertação de Mestrado* rograma de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, 2018.
- ROJAS-MAYORGA, C. K.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; SÁNCHEZ-RUIZ, F. J.; MORENO-PÉREZ, J.; REYNEL-ÁVILA, H. E.; AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I. Breakthrough curve modeling of liquid-phase adsorption of fluoride ions on aluminum-doped bone char using micro-columns: Effectiveness of data fitting approaches. *Journal of Molecular Liquids*, v. 208, p. 114– 121, 2015.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SACOMAN, M. A. R. *Otimização De Projetos Utilizando Grg*, *Solver E Excel*. XL Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. **Anais**...Belém: 2012
- SAIF, Y.; ALMANSOORI, A. Synthesis of reverse osmosis desalination network under boron specifications. *Desalination*, v. 371, p. 26–36, 2015.
- SAMATYA, S.; KÖSEOĞLU, P.; KABAY, N.; TUNCEL, A.; YÜKSEL, M. Utilization of geothermal water as irrigation water after boron removal by monodisperse nanoporous polymers containing NMDG in sorption-ultrafiltration hybrid process. *Desalination*, v. 364, p. 62–67, 2015.
- SAMATYA, S.; TUNCEL, S. A.; KABAY, N. Boron removal from RO permeate of geothermal water by monodisperse poly(vinylbenzyl chloride-co-divinylbenzene) beads containing N-methyl-d-glucamine. *Desalination*, v. 364, p. 75–81, 2015.
- SARI, M. A.; CHELLAM, S. Mechanisms of boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum electrocoagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 458, p. 103–111, 2015.
- SARRI, S.; MISAELIDES, P.; ZAMBOULIS, D.; WARCHOŁ, J. Boron removal from aqueous solutions by a polyethylenimine–epichlorohydrin resin. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 83, n. 2, p. 251–264, 2018.
- SASAKI, K.; TOSHIYUKI, K.; IDETA, K.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; MIYAWAKI, J.; MURAYAMA, M.; DABO, I. Removal mechanism of high concentration borate by coprecipitation with hydroxyapatite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 1092–1101, 2016.
- SILVA, M. DO S. P. DA; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A. DE; NASCIMENTO, R. F. DO. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. *Revista* DAE, v. 61, n. 193, p. 66–73, 2013.
- SILVA, J. C. Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo. *Dissertação de Mestrado* - Departamanento de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- SIMAB, M.; JAVADI, M. S.; NEZHAD, A. E. Multi-objective programming of pumpedhydro-thermal scheduling problem using normal boundary intersection and VIKOR. *Energy*, v. 143, p. 854–866, 2018.
- SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws

in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 300, p. 254–263, 2016.

- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.
- SUMALINOG, D. A. G.; CAPAREDA, S. C.; DE LUNA, M. D. G. Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes. *Journal of Environmental Management*, v. 210, p. 255–262, 2018.
- TANG, Y. P.; LUO, L.; THONG, Z.; CHUNG, T. S. Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal. *Journal of Membrane Science*, v. 541, n. July, p. 434–446, 2017.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quimica Nova*, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.
- TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physicochimica U.R.S.S*, v. 12, p. 327–356, 1940.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, 2015.
- TING, T. M.; NASEF, M. M. Modification of polyethylene-polypropylene fibers by emulsion and solvent radiation grafting systems for boron removal. *Fibers and Polymers*, v. 18, n. 6, p. 1048–1055, 2017.
- TU, K. L.; CHIVAS, A. R.; NGHIEM, L. D. Effects of chemical preservation on flux and solute rejection by reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 472, p. 202–209, 2014.
- TU, K. L.; NGHIEM, L. D.; CHIVAS, A. R. Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications. *Separation and Purification Technology*, v. 75, n. 2, p. 87–101, 2010.
- TÜRKER, O. C. Simultaneous boron (B) removal and electricity generation from domestic wastewater using duckweed-based wastewater treatment reactors coupled with microbial fuel cell. *Journal of Environmental Management*, v. 228, n. September, p. 20– 31, 2018.
- TÜRKER, O. C.; TÜRE, C.; YAKAR, A.; SAZ, Ç. Engineered wetland reactors with different media types to treat drinking water contaminated by boron (B). *Journal of Cleaner Production*, v. 168, p. 823–832, 2017.
- TÜRKER, O. C.; YAKAR, A.; GÜR, N. Bioaccumulation and toxicity assessment of irrigation water contaminated with boron (B) using duckweed (Lemna gibba L.) in a batch reactor system. *Journal of Hazardous Materials*, v. 324, p. 151–159, 2017.
- ULUISIK, I.; KARAKAYA, H. C.; KOC, A. The importance of boron in biological systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 45, p. 156–162, 2018.
- VALENCIA, C. A. V. Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola. *Dissertação de Mestrado* - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia,

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

- WAKAYAMA, H. Revision of Drinking Water Quality Standards in Japan. Ministry of Health, Labour and Welfare, Tokyo, 2004.
- WANG, B.; GUO, X.; BAI, P. Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions -A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 444, p. 338–344, 2014.
- WANG, L.; SHI, C.; PAN, L.; ZHANG, X.; ZOU, J. J. Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review. *Nanoscale*, v. 12, n. 8, p. 4790–4815, 2020.
- WANG, L.; ZHANG, J.; ZHAO, R.; LI, C.; LI, Y.; ZHANG, C. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *DES*, v. 254, n. 1–3, p. 68–74, 2010.
- WANG, S.; ZHOU, Y.; GAO, C. Novel high boron removal polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 554, n. March, p. 244–252, 2018.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.
- WEI, Y. T.; ZHENG, Y. M.; CHEN, J. P. Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal. *Water Research*, v. 45, n. 6, p. 2297–2305, 2011.
- WHO. Boron in drinking-water. World Health Organization, Geneva, 2009.
- WHO. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum (WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Ed.). WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Geneva, 2017.
- WOLSKA, J.; BRYJAK, M. Methods for boron removal from aqueous solutions A review. *Desalination*, v. 310, p. 18–24, 2013.
- WORCH, E. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. 2 Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, 2012.
- XIN, J.; HUANG, B. Effects of pH on boron accumulation in cattail (Typha latifolia) shoots, and evaluation of floating islands and upward flow mesocosms for the removal of boron from wastewater. *Plant and Soil*, v. 412, n. 1–2, p. 163–176, 2017.
- YILMAZ, A. E.; BONCUKCUOĞLU, R.; KOCAKERIM, M. M. A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boroncontaining solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, n. 2, p. 475–481, 2007.
- YOSHIKAWA, E.; SASAKI, A.; ENDO, M. Removal of boron from wastewater by the hydroxyapatite formation reaction using acceleration effect of ammonia. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237–238, p. 277–282, 2012.
- ZELMANOV, G.; SEMIAT, R. Boron removal from water and its recovery using iron (Fe+3) oxide/hydroxide-based nanoparticles (NanoFe) and NanoFe-impregnated granular activated carbon as adsorbent. *Desalination*, v. 333, n. 1, p. 107–117, jan. 2014.

8. ANEXOS

Anexo A: Comparação das capacidades adsortivas de boro em carvão ativado em um sistema de batelada.

Carvão	Impregnação	Temp.	pН	C ₀	Dosagem	Tempo	Capacidade
ativado		[°C]		[mg/dm ³]	adsorvente	[min]	adsortiva
					[g/dm ³]		[mg/g]
CAG F400	-	25	8	5	25	30	0,18
CAG K/81	-	22	9	10	4	120	0,78
CAP CWZ-30	-	20	6	30	20	120	0,294
CAP CWZ-30	Glucose	20	6	30	20	120	0,335
CAP CWZ-30	$CaCl_2$	20	6	30	20	120	0,568
CAP CWZ-30	Ácido Cítrico	20	6	30	20	120	0,671
CAP CWZ-30	H_3PO_4	20	6	30	20	120	0,384
CAP CWZ-30	Ác. Tartárico	20	6	30	20	120	0,648
CA	Ác. Salicílico	25	8	25	20	30	0,325
CAG	Curcumina	25	5,5	1000	40	120	$5,05^{*}$
CA (folha de	-	30	6	-	20	10	0,37
banana)							
CAG F400	-	25	7	60	20	120	0,85
CAG F400	Manitol	25	8,5	60	20	240	1,50
CAG F400	Xilitol	25	8,5	60	20	240	1,45
CAG F400	Gluconato de	25	8,5	60	20	240	1,04
	Sódio						

* Parâmetro q_{max} de Langmuir

Onde:

CA: Carvão ativado;

CAG: Carvão ativado granular;

CAP: Carvão ativado em pó.

Referência Bibliográfica:

KLUCZKA, J.; PUDŁO, W.; KRUKIEWICZ, K. Boron adsorption removal by commercial and modified activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019.