

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 ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO COM CLORETO DE CÁLCIO

JÉSSICA CAROLAINE VIEIRA DE AZEVEDO

OURO BRANCO - MG

2023

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

JÉSSICA CAROLAINE VIEIRA DE AZEVEDO

REMOÇÃO DE BORO DE AMOSTRA SINTÉTICA POR ADSORÇÃO EM ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO COM CLORETO DE CÁLCIO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São João Del-Rei como requisito da disciplina de Qualificação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química no curso de Mestrado em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves Coorientador interno: Prof. Dr. Eduardo Baston Coorientadora Externa: Profa. Dra. Ana Paula Urzedo

OURO BRANCO – MG 2023

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)

Azevedo, Jéssica Carolaine Vieira. A994r REMOÇÃO DE BORO DE AMOSTRA SINTÉTICA POR ADSORÇÃO EM ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO COM CLORETO DE CÁLCIO / Jéssica Carolaine Vieira Azevedo ; orientador Fabiano Luiz Naves; coorientador: Eduardo Prado Baston e Ana Paula Urzedo. -- Ouro Branco, 2023. 95 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2023.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 89 / 2023 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.050625/2023-36

Ouro Branco-MG, 22 de dezembro de 2023.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **JÉSSICA CAROLAINE VIEIRA DE AZEVEDO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 20 DE DEZEMBRO DE 2023.

BANCA EXAMINADORA:



Documento assinado digitalmente SERGIO FRANCISCO DE AQUINO Data: 15/01/2024 13:21:53-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Sérgio Francisco de Aquino UFOP - DEQUI

(Assinado digitalmente em 22/12/2023 16:23) ALEXANDRE BOSCARO FRANCA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1893854 (Assinado digitalmente em 22/12/2023 17:14) FABIANO LUIZ NAVES PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1985765

Visualize o documento original em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 89, ano: 2023, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 22/12/2023 e o código de verificação: ea96878077

"Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certeiro para o sucesso é sempre tentar mais de uma vez."

Thomas Edison

Agradecimentos

Com imensa alegria, expresso minha gratidão a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização desse sonho.

Agradeço, primeiramente, a Deus por conceder-me esta oportunidade, renovar minha fé, fortalecer-me a cada dia e iluminar-me nas decisões difíceis ao longo deste caminho.

À minha mãe, Nilcilene, que é meu maior exemplo de força, por todo o amor e dedicação a mim e por nunca medir esforços para a realização dos meus sonhos.

Ao meu padrasto, Valtério, pelo apoio e por sempre torcer por mim.

Aos meus queridos avós, Eurides e Sebastião, por serem o meu porto seguro e meus maiores exemplos de honestidade e coragem. Obrigada por acreditarem em mim.

À minha irmã, Geiciele, por sempre estar ao meu lado, independente da circunstância, pela amizade e companheirismo.

Ao meu marido Leandro, por todo o incentivo, cuidado, apoio e companheirismo em absolutamente todos os momentos.

A toda a minha família e amigos por todas as conversas, conselhos, pelo apoio e por sempre estarem ao meu lado.

Ao Professor Fabiano Luiz Naves, pela orientação na realização deste trabalho, pela atenção, dedicação, valiosos ensinamentos e por não medir esforços em ir ao laboratório para ajudar a solucionar os desafios desse trabalho.

À Professora Ana Paula Urzedo, pela co-orientação, por sua disponibilidade a ensinar, demonstrando estar sempre disposta a retirar minhas dúvidas.

Ao Professor Eduardo Baston, pela co-orientação, contribuições e por toda ajuda ao longo de todo esse trabalho.

À Professora Patrícia da Luz Mesquita, pelas contribuições a essa pesquisa, incentivo e por confiar na minha capacidade.

Ao aluno de Iniciação Científica Roberto, pela ajuda na realização dos experimentos e comprometimento.

A todo o corpo de professores do Programa de pós Graduação em Engenharia Química da UFSJ, que me possibilitaram ter a estrutura e ensino em todo meu mestrado com aulas e atendimento. Ao professor José Ezequiel, que possibilitou a realização dos vários testes de caracterização aqui presentes.

À UFSJ, pela oportunidade de concluir este curso e pela estrutura cedida aos meus experimentos e à CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

Os inúmeros estados de oxidação do elemento boro, traz grandes desafios em conter sua contaminação em corpos receptores. Este cenário aumenta significativamente nos últimos anos devido a ampla utilização dos compostos de boro em diversas indústrias. Por essa razão, a remoção desse contaminante está recebendo atenção mundial. Assim, este trabalho teve como principal objetivo realizar ensaios de adsorção em batelada para remoção de boro utilizando óxido de grafeno (OG) puro e impregnado com cloreto de cálcio (CaCl₂OG). O planejamento de experimentos foi realizado utilizando o método de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e permitiu a avaliação da influência do pH, massa de adsorvente e concentração de CaCl₂ na superfície do adsorvente. 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 de 8,03, massa de adsorvente de 0,650 g e concentração cloreto de cálcio de 255 mg. g⁻¹, foi possível atingir 90% de remoção de boro com variância de 2,43%. Os ensaios de adsorção em batelada para a determinação da cinética da adsorção, foram realizados avaliando-se a razões sólido/líquido otimizada de 59,95 g de CaCl2OG/kg de efluente e conduzidos em incubadora shaker, na temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C e 150 ± 1 rpm, por 48 horas. Enquanto os ensaios de adsorção em batelada para a obtenção das isotermas foram realizados avaliando-se diferentes razões sólido/líquido e conduzidos em incubadora shaker, a 25,0±0,1°C e 150±1 rpm, por 4 horas. Os ajustes aos modelos cinéticos foram efetuados, obtendo-se os melhores ajustes descritos pela equação cinética de pseudo-segunda ordem. Os dados experimentais do estudo da isoterma foram ajustados pelo modelo de Freundlich. O percentual de remoção de boro foi maior com o aumento da razão sólido/líquido, devido à maior disponibilidade de sítios ativos e maior oportunidade de contato adsorvente-adsorvato, chegando a 99±1% para a maior razão avaliada (40 g/kg). Os parâmetros das isotermas sugerem adsorção favorável, e a máxima capacidade de adsorção experimental foi de 17,38±0,03 mg. g ¹. Pode-se constatar que o OG mostrou um grande potencial de regeneração, podendo economizar recursos consideráveis. Após três ciclos, o percentual de remoção de boro e capacidade adsortiva atingiram 89% e 90% de seus valores iniciais, respectivamente, indicando um desempenho cíclico do adsorvente estudado.

Palavras chave: Remoção de Boro, Adsorção, otimização, óxido de grafeno.

Abstract

The numerous oxidation states of the boron element pose significant challenges in containing its contamination in receiving bodies. This scenario has increased significantly in recent years due to the widespread use of boron compounds in various industries. For this reason, the removal of this contaminant is receiving global attention. Thus, this study aimed to perform batch adsorption tests for boron removal using pure graphene oxide (GO) and graphene oxide impregnated with calcium chloride (CaCl₂@GO). The experimental design was carried out using the Central Composite Rotatable Design (CCRD) method and allowed the evaluation of the influence of pH, adsorbent mass, and CaCl2 concentration on the adsorbent surface. Boron removal results, as well as the associated process variance, were optimized using the multiobjective Intersection of Normalized Pareto Fronts method. The results of the optimized model showed that under pH conditions of 8.03, adsorbent mass of 0.650 g, and calcium chloride concentration of 255 mg.g⁻¹, it was possible to achieve 90% boron removal with a variance of 2.43%². Batch adsorption tests for the determination of adsorption kinetics were conducted, evaluating the optimized solid/liquid ratio of 59.95 g bone char/kg effluent and conducted in a shaker incubator at a temperature of 25.0 ± 0.1 °C and 150 ± 1 rpm for 48 hours. While batch adsorption tests for obtaining isotherms were conducted, evaluating different solid/liquid ratios and conducted in a shaker incubator at 25.0 ± 0.1 °C and 150 ± 1 rpm for 4 hours. Kinetic model adjustments were made, obtaining the best fits described by the pseudo-second-order kinetic equation. Experimental data from the isotherm study were fitted by the Freundlich model. The percentage of boron removal was higher with an increase in the solid/liquid ratio due to the greater availability of active sites and a greater opportunity for adsorbent-adsorbate contact, reaching 99 \pm 1% for the highest evaluated ratio (40 g/kg). Isotherm parameters suggest favorable adsorption, and the maximum adsorption capacity was 17,38±0,03 mg.g⁻¹. It can be observed that GO showed great regeneration potential, potentially saving considerable resources. After three cycles, the percentage of boron removal and adsorptive capacity reached 89% and 90% of their initial values, respectively, indicating a cyclic performance of the studied adsorbent.

Keywords: Boron removal, Adsorption, optimization, graphene oxide.

SUMÁRIO

LIS	TA DE FIGURAS	9
LIS	TA DE TABELAS	11
LIS	TA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	12
1.	INTRODUÇÃO	13
2. 0	DBJETIVOS	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.	1 Boro em meio aquoso	16
	3.1.1 Propriedades Físicas e Químicas	17
	3.1.3 Aplicação do boro na indústria	20
3.	2 Métodos de Remoção de boro	21
3.	3 ADSORÇÃO	22
	3.3.1 Processo de Adsorção	22
	3.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção	23
3.	4 Remoção de Boro por Adsorção	24
	3.4.1 Resinas de troca iônica	25
	3.4.2 Adsorventes à base de Polímeros	25
	3.4.3 Carvão ativado	28
	3.4.4 Adsorventes naturais e resíduos	29
	3.4.5 Adsorventes metálicos	32
3.	5 Comparação entre os adsorventes estudados	33
3.	6 Óxido de Grafeno	34
3.	7 Adsorção em Batelada	36
	3.7.1 Cinética de Adsorção	37
	3.7.2 Isotermas de Adsorção	39
3.	8 Planejamento de Experimentos e Otimização	42
	3.8.1 Métodos de Otimização	43
4	MATERIAL E MÉTODOS	46
4.	1. Obtenção de Materiais, Amostras para os Ensaios de precipitação e quantificação de boro	46
	4.1.3 Preparo do adsorvente óxido de grafeno	47
4.	2 Quantificação de boro	49
4.	3. Ensaios de adsorção de boro	49
	4.3.1. Ensaios de Adsorção em Batelada – DCCR	50
	4.3.2 Estudo cinético	50

4.3.3 Estudos de equilíbrio e isotermas de adsorção	
4.4 Caracterização do adsorvente	51
4.5 Regeneração do adsorvente	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Caracterização do adsorvente óxido de grafeno	52
5.1.1 Análise morfológica e composição química	
5.1.2 Avaliação de cristalinidade do adsorvente	53
5.1.3 Investigação dos grupos funcionais	55
5.1.4 Determinação do Ponto de carga zero (PCZ)	56
5.2 Testes preliminares de remoção de boro com Óxido de Grafeno	57
5.3 Planejamento de Experimentos e Otimização	60
5.3.1 Análise dos efeitos principais	63
5.3.2 Otimização	65
5.4 Cinética da remoção de boro por CaCl ₂ OG	70
5.5 Estudos de equilíbrio e isotermas de adsorção	73
5.6 Mecanismo de Remoção De Boro	77
5.7 Regeneração do adsorvente	
6. CONCLUSÃO	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
8. ANEXO I	
8.1 Testes de varredura	91
8.1.1 Preparo do bagaço cervejeiro e do alginato de cálcio	
8.1.2 Resultados dos testes de varredura	
8.1.3 Bagaço do Malte e Carvão do Malte	
8.1.4 Alginato de Cálcio	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fração de ácido bórico e íon borato em (a) ácido bórico 0,01 M, (b) ácido bórico 0,1 M,
(c) ácido bórico 0,2 M e (d) ácido bórico 0,4 M (LIN <i>et al.</i> , 2021)17
Figura 2. Nomenclatura básica do processo de adsorção (WORCH, 2012)22
Figura 3. Adsorventes empregados na remoção de boro
Figura 4. Estrutura do óxido de grafeno com grupos funcionais de oxigênio (DREYER <i>et al.</i> , 2010)
Figura 5. Tipos de isotermas de adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004)
Figura 6. Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC (Adaptado de THOMMES <i>et al.</i> , 2015)
Figura 7. Fronteira de Pareto para problemas bi-objetivos obtidos com o NBI (Adaptado de NAVES <i>et al.</i> , 2017)
Figura 8. Diagrama da realização da síntese do óxido de grafeno. (Figura do autor)48
Figura 8. Imagem microscopia eletrônica de varredura com diferentes taxas de ampliação49
Figura 9. Diagrama da realização da impregnação do OG com cloreto de cálcio e da neutralização do OG com NaOH. (Figura do autor)
Figura 10. Diagrama da realização dos ensaios do planejamento de experimentos, estudo cinético e isotérmico. (Figura do autor)
Figura 11. Imagem microscopia eletrônica de varredura com diferentes taxas de ampliação55
Figura 12. Difratogramas para o óxido de grafeno, óxido de grafeno regenerado, óxido de grafeno impregnado com CaCl ₂ e óxido de grafeno impregnado com CaCl ₂ saturado.
Figura 13. Fenômenos de esfoliação durante a adição do cálcio no GO55
Figura 14: Espectros de infravermelho obtidos para o óxido de grafeno, óxido de grafeno regenerado, óxido de grafeno impregnado com CaCl ₂ e óxido de grafeno impregnado com CaCl ₂ saturado
Figura 15. Ponto de carga zero (PCZ) do óxido de grafeno puro e do óxido de grafeno modificado com cloreto de cálcio
Figure 16 Dereentueie de remoção de horo e especidade adapativa para os diferentes condiçãos

Figura 16. Percentuais de remoção de boro e capacidade adsortiva para as diferentes condições avaliadas: 1: OG, 2: CaCl₂OG, 3: OG + NaOH (pH=8,5), 4: OG + NaOH (pH=2,5), 5: CaCl₂OG +

NaOH (pH=8,5), 6: CaCl ₂ OG + NaOH (pH+2,5) (T=25,0 \pm 0,1°C; rotação=150 \pm 1 rpm; tempo	=24h,
C=100mg. L ⁻¹ , m=0,650g)	59

Figura 17. (a) Gráfico de Pareto para efeitos padronizados e (b) análise de resíduos para a eficiência de remoção de boro por adsorção em OG ($C_0 = 100 \text{ mg}$. L⁻¹, 25,0±0,1 °C, 150 rpm......63

Figura 22. (a) Remoção percentual de boro e (b) Capacidade adsortiva em função do tempo a $25,0\pm0,1$ °C (m=0,650 g, pH=8,5±0,1, C0= 100±1 mg. L 1, 150±1 rpm).......71

Figura 24. Remoção percentual de boro e capacidades adsortivas para diferentes razões sólidolíquido (T=25,0±0,1 °C, pH=8,5±0,1, C0= 100±1 mg. L 1, 150±1 rpm)......75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Minerais de boro de importância comercial (BRIOCHE, 2021)
Tabela 2. Faixas típicas de boro em diferentes indústrias (Adaptado de LIN et al., 2021)21
Tabela 3. Vantagens e limitações das diferentes tecnologias utilizadas para o tratamento do boro
Tabela 4. Parâmetros de adsorção de boro em resinas de troca iônica
Tabela 5. Parâmetros de adsorção de boro em materiais poliméricos
Tabela 6. Parâmetros de adsorção de boro em carvão ativado
Tabela 7. Parâmetros de adsorção de boro em materiais naturais e resíduos
Tabela 8. Parâmetros de adsorção de boro em estruturas metal orgânicas
Tabela 9. Parâmetros de adsorção de boro em adsorventes metálicos
Tabela 10. Avaliação de processos para obtenção de grafeno. 1 (ruim), 2 (médio), 3 (bom). Adaptada de LOBATO <i>et al.</i> , 2018)
Tabela 11. Composição do óxido de grafeno obtida pela microscopia eletrônica de varredura 53
Tabela 12. Resultados dos testes de varredura para remoção de boro ($C_0=100$ mg. L ⁻¹)
Tabela 13. Arranjo experimental (DCCR) com resultados de eficiência de remoção de boro ($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}, 25,0\pm0,1 \text{ °C}, 150 \text{ rpm}$)
Tabela 14. Análise de variância do DCCR para eficiência de remoção de boro por óxido de grafeno $(C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}, 25,0\pm0,1 \text{ °C}, 150 \text{ rpm})61$
Tabela 15. Resultado da otimização da remoção de boro e variância pelo método NBI
Tabela 16. Parâmetros cinéticos para adsorção de boro por em óxido de grafeno modificado com
cloreto de cálcio a 25,0 \pm 0,1 °C (m=0,650 g, pH=8,5 \pm 0,1, C ₀ = 100 \pm 1 mg. L ⁻¹ , 150 \pm 1 rpm)72
Tabela 17. Parâmetros de isotermas de boro por CaCl ₂ OG (T=25,0±0,1 °C, pH=8,5±0,1, C ₀ = 100±1 mg. L 1, 150±1 rpm)
Tabela 18. Comparação das capacidades de adsorção de boro relatadas neste estudo e em outros
trabalhas antariaras

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

B – Boro;

BET – Método de Brunauer, Emmett e Teller;

 C_0 – Concentração inicial de adsorvato na fase fluida;

 C_e- Concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio;

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente;

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional;

DOE – Planejamento de Experimentos (Design of Experiments);

GRG - Método do Gradiente Reduzido Generalizado;

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*_{*di*} – Constante de difusão intrapartícula;

 K_f - Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção;

 K_L - Constante de Langmuir associada à capacidade de adsorção;

m – Massa de adsorvente;

n – Fator de heterogeneidade;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

NBI - Método Intersecção Normal de Fronteira (Normal Boundary Intersection);

OMS – Organização Mundial da Saúde;

OG – Óxido de grafeno

PCZ – Ponto de carga zero;

 \mathbf{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;

 R_L – Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio;

t – Tempo;

UFSJ – Universidade Federal de São João Del Rei;

V – Volume de solução;

 $Var[\hat{Y}(x)] - Variância;$

 \mathbf{ZIF} – Imidazolato zeolítico

1. INTRODUÇÃO

O boro (B) é um elemento que ocorre naturalmente, em concentrações de água doce, tipicamente inferiores a 1 mg. L⁻¹, na maioria das regiões do mundo (CHEN et al., 2020a). No entanto, nos últimos anos tem sido observado um aumento significativo da concentração de boro nas águas superficiais, uma vez que sua utilização tem sido amplamente utilizado em diversas indústrias (LUO, et al., 2020), incluindo materiais de isolamento, vidros de borossilicato (BAI et al., 2020), semicondutores (GOREN; OKTEN, 2021), catalisadores, detergentes (TAS; VASSEGHIAN, 2022), pesticidas, fertilizantes agrícolas (ABBASI et al., 2022) e refrigerantes de reatores nucleares (YAN et al., 2022).

Mesmo considerado um micronutriente essencial para metabolismo vegetal , elevadas concentrações de boro na água podem afetar adversamente a divisão celular, a fotossíntese e a respiração. Alguns pesquisadores acreditam que o excesso de boro pode comprometer a saúde humana, resultando em infertilidade e más formações fetais (LI et al., 2020). Em razão disso, as diretrizes da Organização Mundial de Saúde (OMS) para a qualidade de água potável recomendam como limite máximo admissível uma concentração de boro de 2,4 mg. L⁻¹ (WHO, 2017). No Brasil, a Resolução n° 430 (2011) do CONAMA estabelece uma concentração máxima de 5,0 mg. L⁻¹ de boro para o lançamento de efluentes em corpos hídricos (BRASIL, 2011).

Para diminuir o risco ambiental de contaminação por boro em corpos receptores, técnicas químicas associadas à engenharia de processos vêm desenvolvendo rotas para remover esse contaminante da água (GOREN; OKTEN, 2021), coagulação (LIN; MAHASTI; HUANG, 2021), troca iônica (WANG et al., 2021a), eletrocoagulação (GEDIK et al., 2021), osmose reversa (TANG et al., 2017) e membranas(LAN et al., 2021). No entanto, as técnicas atuais de remoção do boro em meio aquoso apresentam algumas limitações na aplicação prática, devido ao custo relativamente alto do processo a nível operacional, quando comparado com outros processos com desempenho de remoção insatisfatório e formação de grande quantidade de resíduo. Entre as várias técnicas físicas, químicas e biológicas, a adsorção é um dos métodos mais eficientes devido ao seu baixo custo, alta eficiência, reutilização e simplicidade de tratamento (HAYATI et al., 2018).

A adsorção é um processo de separação sólido-líquido ou sólido-gás aplicável a tratamento de efluentes, em que componentes presentes em baixas concentrações na fase fluida, chamados de adsorvato, são transferidos para a superfície sólida do adsorvente, mediante interações físicas ou químicas ou o conjunto delas(NASCIMENTO et al., 2014). Inúmeros adsorventes têm mostrado bom potencial para a remoção do boro em soluções aquosas como resinas de troca iônica (BAI *et al.*, 2020), polímeros (KLUCZKA; PUDŁO; KRUKIEWICZ, 2019a), carvão ativado (MELLITI *et al.*, 2020), resíduos industriais (GHOUTI *et al.*, 2018), adsorventes de metais (ABBA *et al.*, 2021) e entre outros. Esses materiais, no entanto, apresentam algumas limitações na aplicação prática,

devido ao seu custo relativamente alto e/ou desempenho de adsorção classificado como insatisfatório quando comparado com a concentração de boro no *overflow* através de resoluções do CONAMA como a 430/2011. Além disso, ainda há a necessidade de contrapor esses adsorventes de remoção de boro, comparando-se custos dos materiais, mecanismos de reação, viabilidade econômica e capacidade de regeneração.

Entre os diversos tipos de adsorventes pode-se destacar o óxido de grafeno (OG), sendo um derivado do grafite oxidado com uma grande área de superfície específica (~2630 m².g⁻¹) (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Além disso, o OG contém vários grupos funcionais contendo oxigênio, como hidroxila, epóxi e carboxila, que tornam a superfície do grafeno com propriedades mais ativas e podem fornecer sítios de adsorção ativos para uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos (WANG et al., 2022). Comparado com alguns materiais, o OG também possui as características de alta estabilidade coloidal e biocompatibilidade, espessura controlável, absortividade óptica superior e menor custo. Essas propriedades estruturais únicas tornam o OG e seus derivados um adsorvente com características peculiares para ser utilizado em processo adsortivo. Por exemplo, corantes (ANSARI; AZAMAT; KHATAEE, 2019), contaminantes emergentes (RAD et al., 2022) e metais pesados como arsênico e cromo (CHA-UMPONG et al., 2019) foram removidos da água usando grafeno, exibindo alta eficiência de adsorção.

Alguns autores aplicaram os derivados de OG na remoção de boro. Chen *et al.* (2017) usaram óxido de grafeno dopado com nitrogênio (N-GO) para remover boro da água do mar e encontraram uma capacidade máxima de adsorção de 6,55 mg. g^{-1} . Luo *et al.* (2022) desenvolveram adsorventes de magnetita com grafeno e a maior capacidade de adsorção foi de 23,9 mg. g^{-1} . Hu *et al.* (2020) prepararam um adsorvente de boro a partir da estrutura de imidazolato zeolítico com óxido de grafeno (GO/ZIF-67), que apresentou quantidade máxima de boro adsorvida de 66,65 mg. g^{-1} . No entanto, mesmo com trabalhos recentes utilizando o óxido de grafeno como adsorvente, ainda não foi relatada pela literatura a remoção de boro usando como adsorvente o OG puro e modificado com cloreto de cálcio, motivo desta dissertação ser alvo de duas patentes de produto e processo, sendo a de produto inclusive já depositada no Instituto Nacional de Proteção Intelectual (INPI).

Neste contexto, a partir deste trabalho foi possível propor o estudo do processo de adsorção de boro com o adsorvente óxido de grafeno (melhor dentre os testados) visando avaliar o potencial de utilização deste material em processos industriais. A pesquisa foi conduzida seguindo as seguintes etapas: a preparação do material adsorvente, caracterização pré/pós-processo, avaliação dos parâmetros de eficiência de remoção, transferência de massa no processo de adsorção.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve por objetivo principal avaliar a remoção de boro em meio aquoso por adsorção em óxido de grafeno modificado com cloreto de cálcio.

Para tal, podem-se elencar os objetivos específicos:

- Determinar a capacidade de adsorção do óxido de grafeno para remoção de boro;
- Avaliar os efeitos do pH, massa de adsorvente e concentração de cloreto de cálcio na adsorção de boro em óxido de grafeno;
- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio para ajuste de isotermas, modelos cinéticos e determinação dos parâmetros de adsorção.
- Realizar estudo de regeneração do adsorvente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica, abordando tópicos relacionados à pesquisa, como propriedades físicas e químicas do boro, a toxicidade, descrição de suas características e aplicações na indústria; adsorção de soluções contaminadas com boro; modelos cinéticos e de equilíbrio em sistema estático. Também está descrita a fundamentação teórica sobre o adsorvente óxido de grafeno.

3.1 Boro em meio aquoso

O boro é um elemento não metálico, amplamente distribuído na hidrosfera e litosfera da Terra. O boro não é originário da natureza em sua forma elementar; em vez disso, existe na forma de ácido bórico e seus sais, bem como o boro-silicato (GOREN *et al.*, 2022). Originado de fontes naturais, como lixiviação de rochas, solos contendo boratos e borossilicatos ou antropogênicas, o boro está presente em águas superficiais, subterrâneas e oceanos com uma ampla faixa de concentrações. No entanto, a maior parte do boro é encontrada na água do mar com uma concentração média de 4,5 mg. L⁻¹ (ALI *et al.*, 2019; GOREN *et al.*, 2021).

O boro está presente na água como uma mistura de ácido bórico (H_3BO_3) e íon borato (BO_3^{-3}) , com as quantidades relativas de cada espécie dependendo do pH, conforme descrito pela reação de dissociação e constante de equilíbrio a 25 °C mostrada na Equação 1 (CHEN et al., 2020a).

$$H_3BO_3 + H_2O = BO_3^{-3} + H^+ \qquad pK_a = 9,2 \tag{1}$$

A espécie principal é a molécula H_3BO_3 não carregada quando presente em soluções com pH inferior a 9,2, enquanto para valores de pH superiores a 9,2, ocorre aparecimento do ânion (BO_3^{-3}) totalmente hidratado, como a espécie principal (CHANG et al., 2020). O ácido bórico e o borato normalmente existem como monômeros em solução em baixas concentrações (abaixo de 0,025 M), mas em concentrações mais altas íons poliborato podem fazer parte do meio aquoso (LIU et al., 2009), como mostrado na **Figura 1**. A interação do ácido bórico com íons borato em solução causa a produção desses íons polinucleares com base nas Equações de 2-5 (EYRING; WHITTAKER, 1963).

$$3B(0H)_3 = B_3 O_3 (0H)_4^- + 2H_2 O + H^+ \qquad K_{P1} = 10^{-7,29}$$
(2)

$$5B(OH)_3 = B_5 O_6 (OH)_4^- + 5H_2 O + H^+ \qquad K_{P2} = 10^{-6,77}$$
(3)

$$4B(OH)_3 = B_4 O_5 (OH)_4^{2-} + 3H_2 O + 2H^+ \qquad K_{P3} = 10^{-14,5}$$
⁽⁴⁾

$$3B(OH)_3 = B_3 O_3 (OH)_5^{2-} + H_2 O + 2H^+ \qquad K_{P4} = 10^{-16,3}$$
(5)

Conforme apresentado na **Figura 1**, apenas espécies mononucleares estão presentes em concentrações baixas de boro (0,01M) enquanto os poliboratos prevalecem em pH 6-11 à medida

que a concentração de boro aumenta. Destaca-se que o pH desempenha um fator na determinação da eficácia da remoção de boro, uma vez que um pH mais básico pode facilitar a formação de íons borato, que possuem diâmetros moleculares maiores e são carregados negativamente (LAN et al., 2021).



Figura 1. Fração de ácido bórico e íon borato em (a) ácido bórico 0,01 M, (b) ácido bórico 0,1 M, (c) ácido bórico 0,2 M e (d) ácido bórico 0,4 M (LIN *et al.*, 2021).

3.1.1 Propriedades Físicas e Químicas

O boro é o único não-metal do Grupo 13 da Tabela Periódica. Elementos desse tipo geralmente adotam ligações metálicas, mas o tamanho pequeno e as altas energias de ionização do boro resultam em ligações covalentes em vez de metálicas (KABAY *et al.*, 2015). A estrutura eletrônica do boro é $1s^2 2s^2 2p^1$ e, portanto, esse elemento pode formar três ou quatro ligações de valência. Em seus compostos mais comuns, o boro utiliza três elétrons de valência para combinar com outros elementos para formar compostos trigonais planos do tipo BR₃ com ligações covalentes, onde R é hidroxi, alcoxi, ariloxi, alquil, halogênio, e entre outros. Nestes compostos as ligações são coplanares, com ângulos de interligação de 120° (HILAL *et al.*, 2015; SCHUBERT, 2003).

A natureza química do boro é influenciada principalmente por seu pequeno tamanho (raio covalente do boro de 0,8 e 1,01 Å) e alta energia de ionização (344,2 kJ/mol). A alta afinidade pela

molécula de oxigênio é outra característica dominante do boro, que forma a base da extensa química dos boratos e oxocomplexos relacionados (KABAY *et al.*, 2015). A eletrofilicidade do boro desempenha um papel importante em toda a química boro-oxigênio, levando a uma complexa interação de unidades estruturais trigonais planares e tetraédricas. Essa eletrofilicidade, juntamente com uma tendência para produzir rapidamente e reversivelmente ésteres e anidridos por condensação com compostos que carregam grupos hidroxi, incluindo compostos B-OH, são responsáveis por praticamente todas as aplicações industriais em larga escala de boro, bem como seus papéis biológicos essenciais em vegetais (SCHUBERT, 2003).

As propriedades químicas do elemento boro dependem também de sua morfologia e tamanho de partícula. O boro amorfo possui dimensão de 1 mícron, reage facilmente enquanto o boro cristalino é quimicamente mais inerte e resistente ao ataque mesmo por ebulição de ácido fluorídrico ou clorídrico (PARKS; EDWARDS, 2005). O boro é difícil de preparar em um estado de alta pureza devido ao seu ponto de fusão muito alto de 2079 °C. O ponto de ebulição do boro é 2250 °C e sua densidade é 2,37 g.m⁻³ (HILAL *et al.*, 2015).

3.1.2 Toxicidade

O boro é um micronutriente essencial para plantas, humanos e animais. Para as plantas, desempenha um papel importante na estabilidade estrutural e relaciona-se com a formação e lignificação da parede celular. A germinação do pólen, as respostas enzimáticas, os processos fenólicos e de carboidratos, a síntese de ácidos nucléicos e o transporte de membranas também são afetados pelo boro (GOREN *et al.*, 2022). A concentração desejada de boro no solo para muitas espécies de plantas está entre 0,5 e 2 partes por milhão (ppm). Concentrações abaixo de 0,5 ppm geralmente indica deficiência desse micronutriente no solo e requer a adição de boro suplementar com fertilizantes (YILDIRIM; KASIM, 2018). Se ocorrer deficiência de boro no crescimento da planta, isso levará a folhas grossas, galhos excessivos e má germinação (WANG *et al.*, 2014).

Para humanos e animais, relaciona-se com a função imunológica do organismo, e afeta a ação hormonal e o metabolismo ósseo. A deficiência de boro impede a absorção de elementos como cálcio, magnésio e fósforo e desorganiza o desenvolvimento embrionário para vertebrados (PARKS, 2015; WANG et al., 2014).

Embora o boro seja um componente indispensável para o crescimento das plantas e consumo humano, as quantidades atuais de boro no meio ambiente ultrapassaram seus limites permitidos devido aos inúmeros usos industriais desse elemento (GA et al., 2019). Portanto, a toxicidade do boro nos solos e águas tornou-se um problema ambiental generalizado e leva a uma série de problemas ambientais e de saúde (LAN et al., 2021). Os fatores que mais contribuem para a poluição

de boro nas águas e solos é a alta solubilidade de minerais de boro na água e sua fácil mobilização durante as interações água-rocha (YILDIRIM; KASIM, 2018).

Nas plantas, os indicadores de envenenamento por boro incluem manchas nas frutas, pontas de folhas amarelas, desfolha, decomposição e queda de frutas imaturas. Esses efeitos prejudiciais levam à degradação das plantas, que podem eventualmente perecer (KABAY et al., 2013). Quando os níveis de boro na água de irrigação excedem 0,3 ppm, as plantas mais sensíveis ao boro, como abacate e árvores cítricas, sofrem perda significativa de folhas. Por exemplo, deve ser mantido entre 0,75 e 1,0 ppm na água do solo para o bom crescimento do trigo (TANG et al., 2017). O boro também pode ser tóxico quando sua concentração está acima de 2 ppm no solo, dependendo da sensibilidade da planta (YILDIRIM et al., 2018; CHEN et al., 2020).

Para humanos e animais, os efeitos adversos do boro não podem ser ignorados. Embora o boro seja um micronutriente essencial, a ingestão excessiva de boro é tóxica para os seres humanos e pode causar uma série de impactos prejudiciais, como retardo do crescimento, alteração da composição do sangue, danos aos sistemas nervoso e reprodutivo (LI et al., 2022). Os sintomas de efeitos agudos incluem depressão da circulação, vômitos persistentes e diarreia (KABAY et al., 2013). O boro é encontrado em frutas, legumes, nozes e vinho. Os humanos podem absorver boro suficiente da dieta normal sem qualquer outro alimento especial (ALI et al., 2019).

Portanto, é muito importante controlar o teor de boro nas fontes de água e produzir água com baixo teor de boro para vários usos. Em razão da toxicidade do boro, as autoridades ambientais limitaram os níveis permitidos de boro nas águas residuais na tentativa de reduzir a quantidade de boro emitida para o meio ambiente por atividades antropogênicas. As diretrizes da Organização Mundial de Saúde (OMS) para a qualidade de água potável recomendam como limite máximo admissível uma concentração de boro de 2,4 mg. L⁻¹ (WHO, 2017). No Brasil, a Resolução n° 430 (2011) do 3 CONAMA estabelece uma concentração máxima de 5,0 mg. L⁻¹ de boro para o lançamento de efluentes em corpos hídricos (BRASIL, 2011).

Esses padrões de qualidade da água despertaram o interesse crescente entre os pesquisadores em remediar a água contaminada por boro nos últimos anos. Na literatura foram relatados vários métodos para remover boro da água, incluindo várias técnicas baseadas em membranas, adsorção, eletrocoagulação e precipitação química. Em comparação com outros métodos, a técnica de adsorção é um dos métodos mais promissores para a remoção de boro devido à sua simplicidade, design fácil, baixo custo e consumo de energia (BAI et al., 2022). Sendo assim, a utilização desse elemento como constituinte principal para plantas, torna-se de fácil acesso a corpos receptores a partir do processo de lixiviação, seja de forma natural pela chuva ou por processos forçados designados pela própria irrigação.

3.1.3 Aplicação do boro na indústria

Compostos que possuem em sua estrutura o boro, principalmente boratos, são comercialmente disponíveis no mercado sendo ela realizada com base em seu teor de óxido bórico (B₂O₃) (SURVEY, 2022). A **Tabela 1** apresenta os compostos de boro. Embora mais de 200 minerais de boro ocorram naturalmente, apenas 4 representam 90% dos boratos utilizados pela indústria em todo o mundo: os boratos de sódio tincal e quernita, o borato de cálcio colemanita e o borato de sódio-cálcio ulexita (BRIOCHE, 2021). O bórax, um dos compostos de boro mais importantes para uso industrial, é uma substância cristalina branca quimicamente conhecido como tetraborato de sódio decahidratado e é encontrado na natureza como o mineral tincal (BRIOCHE, 2021).

	1 1	
Mineral	Composição Química	Porcentagem de Óxido Bórico (B2O3)
Boracite	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2
Colemanita	$Ca_2B_6O_{11.}5H_2O$	50,8
Datólito	CaBSiO ₄ OH	24,9
Hidroboracita	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5
Kernita (rasorita)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51,0
Priceite (pandermite)	$Ca_4B_{10}O_{19.}7H_2O$	49,8
Probertita (kramerita)	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6
Sassolite (ácido bórico natural)	H_3BO_3	56,3
Szaibelyite (ascharite)	Mg BO ₂ OH	41,4
Tincal (bórax natural)	Na2B4O5(OH)4.8H2O	36,5
Tincalconita (mohavita)	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8
Ulexita (boronatrocalcita)	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0

Tabela 1. Minerais de boro de importância comercial (Adaptada de BRIOCHE, 2021)

Devido às suas propriedades especiais, como leveza, retardante de chama, resistência ao calor, alta dureza, alta resistência, resistência à abrasão e propriedades catalíticas, os compostos de boro desempenham um papel importante no desenvolvimento da ciência e tecnologia modernas (LUO et al., 2020). Dentre suas inúmeras aplicações em processos industriais, concentrações expressivas são destinadas ao meio ambiente (KLUCZKA; PUDŁO; KRUKIEWICZ, 2019b).

Entre os anos de 2002 e 2016, as emissões antrópicas de boro em águas superficiais cresceram de 0,44 para 0,65 toneladas por ano, representando 80 % do fluxo total de boro lançado no mar pelos rios (GOREN et al., 2022), sendo uma contribuição antrópica com mais de 90 % do fluxo de entrada da crosta terrestre para aplicação industrial, sendo 2,3 toneladas de boro/ano em 2016 (LIN;

MAHASTI; HUANG, 2021). Conforme apresentado na **Tabela 2**, uma variedade de indústrias produz efluentes contendo boro, sendo que as maiores concentrações são provenientes da mineração de boro e semicondutores. Outras fontes antropogênicas de boro são água gerada a partir da exploração e produção de gás e petróleo, usinas de energia a carvão, água geotérmica e processamento de metal (KLUCZKA; PUDŁO; KRUKIEWICZ, 2019a; SCHLESINGER; VENGOSH, 2016).

Concentração de Boro (mg. L ⁻¹)
100-400
30-400
20-600
2000-7000
10-100
600-5000

Tabela 2. Faixas típicas de boro em efluentes industriais de diferentes indústrias (Adaptado de LIN et al., 2021).

3.2 Métodos de Remoção de boro

As tecnologias de remoção de boro na literatura incluem precipitação-coagulação (LIN *et al.*, 2021), adsorção (WANG *et al.*, 2022), troca iônica (RECEPOGLU *et al.*, 2017), osmose reversa (NAJID et al., 2021), métodos eletroquímicos (CHEN et al., 2020b) entre outros. Em resumo, selecionar uma abordagem técnica apropriada no tratamento e disposição do boro não é simples. Portanto, a seleção de um método é significativamente dependente de variáveis específicas como (temperatura, densidade populacional, quantidade de precipitação, etc.) e considera os impactos ambientais e a eficiência potencial na remoção. As vantagens e limitações das tecnologias de remoção de boro discutidas nesta seção são relatadas na **Tabela 3**.

Tabela 3. ^v	Vantagens e	limitações o	das diferentes	tecnologias uti	lizadas para o	tratamento do boro.
------------------------	-------------	--------------	----------------	-----------------	----------------	---------------------

Método Vantagens		Limitações I	Referências
Adsorção	Alta eficiência de remoção de boro; Facilidade de operação e manutenção; Eficiente para operações de pequena escala; Baixos custos de manutenção	Necessidade de regeneração de adsorção regular; Eficiente apenas para água contaminada com baixos níveis de boro	Wang <i>et</i> <i>al.</i> (2022)
Coagulação- floculação	De fácil operação;	Alta formação de lodo; Altos custos de eliminação;	Lin <i>et</i> <i>al</i> . (2021)

Continua na próxima página.

	Aplicável em operações de pequena escala:	Requer produtos químicos adicionais para ajuste de	
	Baixos custos de manutenção e operação:	pH; Requer uma etapa de pós-filtração	
Troca iônica	Eficiente na remoção de baixos teores de boro em águas contaminadas; Alta seletividade; Eficiência de remoção rápida	Formação de resíduos secundários; Altos custos de regeneração e eliminação; Incrustação de trocadores de íons	Recepoglu <i>et al.</i> (2017)
Osmose Inversa	Alta eficiência de remoção; Alta seletividade; Não há necessidade de produtos químicos adicionais;	Necessidade de ajuste de pH; Alto consumo de energia; Descamação e incrustação da membrana; Altos custos operacionais e de manutenção; Produção de água concentrada	Najid <i>et</i> al. (2021b)
Eletrocoagulação	Não há necessidade de ajustes de pH; Menor formação de lodo; Propriedades desinfetantes; Remoção eficiente de boro	Resíduos de alumínio e ferro; Substituição regular de materiais de ânodo; Consumo de energia alto; Alto custo de materiais de eletrodo	Chen <i>et</i> <i>al.</i> (2020)

3.3 ADSORÇÃO

3.3.1 Processo de Adsorção

A adsorção é um processo de separação sólido-líquido ou sólido-gás aplicável a tratamento de efluentes, em que componentes presentes em baixas concentrações na fase fluida, chamados de adsorvato, são transferidos para a superfície sólida do adsorvente, mediante interações físicas, químicas ou conjunto destas, com intuito de remoção dos contaminantes presentes nesta fase (NASCIMENTO et al., 2014). O processo inverso é denominado dessorção, em que ao alterar as propriedades da fase líquida, as espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície do adsorvente e transferidas novamente para a fase líquida (WORCH, 2012). Na **Figura 2** são ilustrados esses processos.



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

No tratamento de efluentes, a adsorção é considerada uma etapa de polimento final, utilizada quando há necessidade de tratamento com sensibilidade maior na qualidade, após tratamento biológico ou tratamento físico-químico (ALARDHI; ALBAYATI; ALRUBAYE, 2020). A adsorção ocorre em quatro etapas. Inicialmente a substância de interesse é transportada do fluido para a camada de filme líquido que envolve o adsorvente, em seguida, ocorre o transporte do filme para os poros do sólido. Na terceira etapa, a substância é adsorvida nos poros, por difusão molecular e/ou difusão ao longo da superfície e, por fim, ocorre o transporte dentro da partícula de adsorvente, nos sítios disponíveis (FREITAS; ALMEIDA; VAZ, 2018).

As forças envolvidas neste processo podem ser classificadas em fisissorção e quimissorção. Segundo Prausnitz *et al.* (1986), a adsorção física tem diferentes aspectos, como: forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanentes, forças de indução entre um dipolo permanente (ou quadrupolo) e um dipolo induzido, forças de atração (também chamadas de forças de dispersão) e forças de repulsão de curto alcance.

Na quimissorção há transferência de elétrons entre sólidos e a molécula adsorvida, resultando na formação de um novo componente químico. Portanto, por se tratar de forças "químicas" específicas pode-se dizer que são de maior interação, obtendo-se a formação de complexos, para formação de ligações químicas livres, através de ligação de hidrogênio (NASCIMENTO, 2014).

3.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Alguns fatores relacionados a natureza do adsorvente, do adorvato e as condições de operação (como pH e temperatura) podem influenciar o processo de adsorção. A natureza físico-química do material adsorvente é fator determinante, pois a capacidade de adsorção é dependente da área específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (GAO et al., 2021).

A polaridade está entre as propriedades do adsorvato que influenciam o processo de adsorção, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a sua polaridade (MORENO-CASTILLA, 2004). A solubilidade também interfere na adsorção, visto que grupos polares têm alta afinidade com a água, diminuindo a adsorção a partir de soluções aquosas. Além disso, o tamanho da espécie molecular é um fator importante na propriedade do adsorvato, já que compostos com diâmetros moleculares menores possuem maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido (WORCH, 2012).

O pH da solução é um fator que influencia altamente o processo de adsorção, pois os valores de pH afetam a morfologia da superfície de materiais adsorventes e contaminantes, como os efeitos sobre o grau de ionização e estrutura dos poluentes, bem como os grupos funcionais de superfície,

cargas de superfície e sítios ativos do adsorvente (LUO et al., 2021a). Nesse sentido, é necessário identificar o ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente. O pH_{pcz} pode ser definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. A tendência de uma superfície estar positiva ou negativamente carregada, depende do pH do meio aquoso. Para valores de pH inferiores ao pH_{pcz} , a carga superficial é positiva, favorecendo a adsorção de ânions. E para valores superiores ao ponto de carga zero, a adsorção catiônica é favorecida (SCHIMMEL et al., 2008).

O efeito da temperatura sobre o sistema influencia, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Analisando microscopicamente, a temperatura afeta a agitação molecular do sistema, interferindo nas forças atrativas entre as moléculas do fluido e entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO, 2014). A temperatura é um parâmetro importante, porque além de afetar o processo de adsorção, também é utilizada para indicar qual o mecanismo predominante no processo de adsorção, a partir da obtenção das propriedades termodinâmicas (Δ G, Δ H, Δ S) em diferentes temperaturas no estado de equilíbrio de adsorção (LUO *et al.*, 2021).

3.4 Remoção de Boro por Adsorção

Para que um adsorvente possa ser considerado eficaz e posteriormente ser selecionado para fins de tratamento de efluentes contendo boro, tanto as características técnicas de compatibilidade quanto as econômicas são essenciais, principalmente a possibilidade de reutilização do adsorvente, resistência mecânica e química, área superficial (LIN; MAHASTI; HUANG, 2021). Diversos adsorventes têm sido testados e utilizados para a remoção de boro em soluções aquosas, como resinas de troca iônica, polímeros, carvão ativado, materiais naturais, resíduos industriais, estruturas metalorgânicas, adsorventes metálicos e entre outros. A **Figura 3** apresenta os adsorventes que serão abordados nessa revisão.



Figura 3. Adsorventes empregados na remoção de boro. (Figura do autor)

3.4.1 Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são frequentemente utilizadas na remoção de boro devido à sua alta seletividade ao boro. A **Tabela 4** apresenta o desempenho dos adsorventes à base de resinas de troca iônica relatados recentemente. (BAI et al., 2020) sintetizaram um adsorvente do tipo diol (resina T) por enxerto de tiron (4,5-dihidroxi-1,3-benzenodissulfonato dissódico) em uma resina de troca iônica (Amberlite IRA 402) para separar boro de uma solução. A adsorção de boro foi efetivamente descrita pela isoterma de Langmuir, e a capacidade máxima de adsorção de boro foi de 21,25 mg. g⁻¹. A capacidade de adsorção de boro após quatro ciclos estava acima de 2,22 mg. g⁻¹ para boro, ou seja, 84 % das quantidades do primeiro ciclo de adsorção de boro.

Korkmaz *et al.* (2020) investigaram o desempenho da resina Purolite S108 na remoção de boro de soluções e efluentes de mina de boro em um reator de coluna e a capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 10,67 mg. g⁻¹ na concentração de 1.000 mg. L⁻¹. Vale ressaltar que a capacidade de troca de boro da resina não mudou significativamente até o quinto uso da resina, o que é atrativo economicamente. Sarri *et al.* (2018) usaram uma resina de polietileniminaepicloridrina para a remoção de boro de soluções aquosas e encontraram uma capacidade máxima de adsorção de boro de 55 mg. g⁻¹. Além disso, os autores relataram que a resina superou a maioria de outros adsorventes comerciais em relação a capacidade adsortiva, no entanto é necessário levar em conta a concentração inicial trabalhada. Em maiores concentrações, a capacidade adsortiva é maior, o que pode ser explicado pela lei de Fick.

Material adsorvente	Impregnação	Q _{max} (mg. g ⁻ ¹)	Concentração Inicial (mg. L ⁻¹)	рН	Número de ciclos	Referência
Amberlite IRA 402	4,5-dihidroxi-1,3- benzenodissulfonato dissódico	21,25	120,00	8	4	Bai <i>et al.</i> (2020)
Purolite S 108	-	10,67	1000	9,5	5	Korkmaz <i>et al.</i> (2020)
Polietilenimina -epicloridrina	-	55	5000	9	-	Sarri <i>et al</i> . (2018)

Tabela 4. Parâmetros de adsorção de boro em resinas de troca iônica.

Foi possível constatar que as resinas quelantes modificadas por grupo funcional apresentaram maior seletividade para o boro. Em contrapartida, essa tecnologia é pretensiosa visto possuir alto custo operacional de regeneração e baixa resistência mecânica.

3.4.2 Adsorventes à base de Polímeros

Devido ao custo elevado das resinas, a exploração de novos adsorventes com características quelantes em relação à seletividade do boro torna-se necessário. Nos últimos anos, os polímeros e biopolímeros vêm recebendo destaque com relação a sua aplicação na remoção de boro de efluentes, devido a sua alta eficiência e custo operacional baixo. A **Tabela 5** apresenta o desempenho dos adsorventes à base polímeros relatados recentemente.

Material adsorvente	Impregnação	Q _{max} (mg. g ⁻ ¹)	Concentração Inicial (mg. L ⁻¹)	pН	Número de ciclos	Referência
Alginato de cálcio	-	48.64	500	9.5	2	Demey <i>et al</i> .
Alginato de cálcio	Alumina	56.21	500	9.5	2	(2019) Demey <i>et al.</i> (2019)
Quitosana e manganês (Mn- CTS)	-	187	5000	7	3	Kluczca <i>et al.</i> (2021)
Quitosana	Cobalto	2.5	200	8.0- 8.5	3	Kluczca <i>et al.</i> (2018)
Quitosana	Ácido acético	62.06	98.77	5.46	-	Tasci et al. (2022)
Polímero de enxofre	NMDG	7.186	100	9	5	Abbasi <i>et al.</i> (2022)
Polímero poroso	NMDG	27.45	100	9	10	Wang <i>et al.</i> (2021)
Poli(acrilonitrila- <i>c</i> <i>o</i> -ácido acrílico)	Amidoxina	15.25	40	8	5	Adeyi et al. (2022)

Tabela 5. Parâmetros de adsorção de boro em materiais poliméricos

O alginato de cálcio, um polímero rico em grupos hidroxila, que reagem com compostos de boro para formar ésteres. Esse processo está relacionado à formação de poliboratos, que envolve o ataque nucleofílico do oxigênio (OH) sobre o ácido bórico B(OH)₃, seguido pela eliminação da água do intermediário tetraédrico (RUIZ *et al.*, 2013). A modificação da superfície de substratos poliméricos tem sido frequentemente usada para desenvolver quelantes seletivos de boro com propriedades químicas e estruturais aprimoradas. Demey *et al.* (2019) relataram que o alginato de cálcio modificado com alumina apresenta capacidade máxima de adsorção de 56,21 mg. g⁻¹, enquanto o alginato puro presentou capacidade máxima de adsorção de boro de 48,64 mg. g⁻¹.

Outro polímero aplicado na adsorção de boro é a quitosana, pois é um polímero natural renovável e não tóxico. Além disso apresenta-se muito abundante e ao mesmo tempo relativamente

barato na comparação com outros adsorventes (TAS; VASSEGHIAN, 2022). A adsorção de espécies de boro na quitosana é limitada devido à fisiossorção (KLUCZKA; PUDŁO; KRUKIEWICZ, 2019a). O aumento da capacidade adsortiva da quitosana, tem sido estudada por pesquisadores, principalmente através da funcionalização deste adsorvente com grupos quelantes ao boro. Kluczca *et al.* (2021) relataram que em esferas biossorventes híbridas de quitosana e manganês (Mn-CTS) a capacidade máxima de adsorção de boro foi de 187 mg. g⁻¹, na concentração inicial de 5000 mg. L⁻. Comparando-se as capacidades máximas de adsorção de boro em compostos de quitosana encontradas na literatura, foi possível constatar que o valor da capacidade de adsorção encontrada foi bem maior, cerca de setenta vezes, por exemplo, comparativamente ao estudo de Kluczka *et al.* (2018), que encontraram a capacidade de adsorção do boro em biocompósito de quitosana dopada com cobalto (II) em torno de 2,5 mg. g⁻¹. Essa diferença da capacidade adsortiva pode estar relacionada a concentração inicial de boro em solução. Desta forma, é necessário avaliar o cenário em que se encontra de concentração para a escolha do adsorvente adequado.

Tas e Vasseghian (2022) também desenvolveram um nanocompósito de quitosana funcionalizado com ácido acético e encontraram uma capacidade ótima de adsorção de 62,06 mg. g^{-1} na concentração inicial de 98,77 mg. L^{-1} . Esse adsorvente demonstrou um melhor desempenho de capacidade adsortiva em concentrações moderadas de boro em relação aos demais compósitos de quitosana relatados. Os autores estudaram otimização dos parâmetros pela técnica *Simulated Annealing (SA)* que é uma ferramenta relevante, no entanto deram margem a críticas quando não avaliaram a capacidade de regeneração do adsorvente.

O ácido bórico é conhecido por ter grande afinidade com polióis por meio de mecanismo quelante. Por isso, a N-metil-D-glucosamina (NMDG) é rico em diois vicinais capazes de complexarem com o boro, por isso, tem sido o grupo funcional mais aplicado nas resinas e fibras seletivas ao boro comercializadas (SUN et al., 2022). Vários polímeros já puderam ser funcionalizados por NMDG para a remoção de boro. Wang *et al.* (2021) sintetizaram um polímero com elevado grau de porosidade enxertado por NMDG sendo possível obter a capacidade máxima de adsorção de 27,45 mg. g⁻¹ em uma concentração de boro em solução aquosa de 100 mg. L⁻¹. Esses autores relataram uma eficiência de regeneração do adsorvente de 100 % mesmo após ser aplicado no processo de remoção de boro por 10 ciclos, o que torna sua aplicação possível em larga escala.

Abbasi *et al.* (2022) também desenvolveram um polímero à base de enxofre funcionalizado por NMDG para a remoção de boro e encontraram uma capacidade adsortiva máxima de 7,186 mg. g⁻¹. Os autores reforçaram os pontos positivos da aplicação desse adsorvente para remoção de boro, como um custo mais baixo. No entanto, é necessário analisar cuidadosamente a aplicação desse

polímero em grande escala, diferentemente da quitosana que é um material atóxico, o enxofre pode ser prejudicial se manuseado de forma inadequada.

Adeyi *et al.* (2022) produziram o polímero poli(acrilonitrila- *co* -ácido acrílico) modificado com amidoxima na adsorção de íons boro e encontraram a capacidade máxima de adsorção de 15,25 mg. g⁻¹ na concentração de 40 mg. L⁻¹. Os autores revelaram que os experimentos consecutivos de sorção-dessorção indicaram que o adsorvente pode ser usado várias vezes com ligeira redução na capacidade de adsorção. Pode-se constatar que o adsorvente exibiu alta capacidade de adsorção em concentrações baixas e pode ser potencialmente explorado como uma alternativa à resina comercial na remoção de boro de águas residuais com baixas concentrações de boro.

3.4.3 Carvão ativado

O carvão ativado é um adsorvente que possui elevada área específica aparente, grande volume específico de poros, distribuição de tamanho de poro relativamente estreita o que o caracteriza como bom adsorvente para boro em solução aquosa. A Tabela 6 apresenta o desempenho dos adsorventes à base de carvão relatados recentemente aplicados por diversos pesquisadores. Valverde et al. (2022) investigaram a adsorção de boro em carvão de ossos bovinos, como um material de baixo custo produzido a partir de resíduos de ossos bovinos, e estabeleceram as condições ótimas para maximizar a adsorção de boro da água e, simultaneamente, minimizar a variação do processo, visando futuras aplicações industriais. Esses autores encontraram uma capacidade máxima de remoção de 0,24 mg. g⁻¹. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de boro em carvão ativado pode estar diretamente associada à dificuldade do boro em formar um complexo na superfície desse adsorvente. Em contrapartida, devido ao seu custo mais acessível em relação a outros polímeros, está sendo cada vez mais empregado a modificação desses adsorventes por grupos funcionais capazes de se complexarem com o boro. Kluczka et al. (2019b) estudaram a remoção de boro utilizando carvão ativado comercial Filtrasorb 400 (F400) puro e modificados com xilitol. Esses autores encontraram uma capacidade adsortiva de 0,319 mg. g⁻¹ utilizando o carvão puro, que comparado com modificação com xilitol houve um aumento de quase 80%. Este aumento pode estar associado com um ganho substancial de grupos hidroxil na superfície do carvão favorecendo a remoção do boro. A modificação da superfície do adsorvente com polióis resulta na promoção da adsorção física, bem como adsorção química (através da maior concentração de grupos hidroxila na superfície do carbono que tem afinidade pelo tetrahidroxiborato, principalmente na posição cis), levando ao aumento da eficiência de remoção de boro.

Outros pesquisadores também evidenciaram que a melhoria na adsorção de boro pode ser realizada por impregnação de carvão ativado com vários compostos. Mellite *et al.* (2020) prepararam carvão ativado a partir da casca da palmeira e encontraram uma capacidade adsortiva

de 2,37 mg. g⁻¹. Os dados de equilíbrio foram melhor descritos pelas isotermas de Langmuir e Sips. Constatou-se que mesmo modificando a superfície do carvão, a capacidade de adsorver boro ainda é baixa quando comparado a outros adsorventes, portanto o carvão não é um adsorvente indicado para remoção de boro em escala industrial.

Material adsorvente	Impregnação	Q _{max} (mg. g ⁻¹)	Concentração Inicial (mg. L ⁻ ¹)	рН	Número de ciclos	Referência
Filtrasorb 400						Kluczka <i>et al</i> .
(F400)	Natural	0.32	30	8.5	-	(2019)
Filtrasorb 400						Kluczka <i>et al</i> .
(F400)	Xilitol	1.5	30	8.5	-	(2019)
Casca da						Mellite et al
palmeira	-	2.37	100	5.5	-	(2020)
Carvão de ossos						Valverde et al.
bovinos	-	0.24	18.63	7.7	-	(2022)

Tabela 6. Parâmetros de adsorção de boro em carvão ativado.

3.4.4 Adsorventes naturais e resíduos

Os adsorventes produzidos a partir de resíduos de outras atividades estão atraindo grande interesse em aplicações como matriz para ancorar grupos funcionais com potencial para a adsorção de boro. Esse emprego é vantajoso visto que são materiais de baixo custo, abundantes e sustentáveis em comparação com outros materiais citados, como resinas e polímeros. A **Tabela 7** apresenta o desempenho dos adsorventes à base de materiais naturais e resíduos relatados recentemente.

Adsorventes derivados de celulose também apresentam bom desempenho na remoção de boro. Yetgin *et al.* (2022) desenvolveram um adsorvente de celulose modificado com N-metilglucamina para remoção de boro e verificaram que a capacidade máxima de sorção foi de 4,7 mg. g^{-1} . Hong *et al.* (2021) relataram uma adsorção rápida de boro usando polióis derivados de celulose com uma capacidade adsortiva de 34 mg. g^{-1} dentro de 10 minutos. A maior capacidade adsortiva de materiais à base de celulose foi relatada por Wahib *et al.* (2021), em que esses autores sintetizaram um adsorvente contendo nanocristais de celulose (CNC) isolados de caroços de tâmara (DP) funcionalizados por líquido iônico (LI) e encontraram uma capacidade de adsorção de 97 mg. g^{-1} . Entretanto, uma desvantagem para aplicação industrial é que o adsorvente não pode ser efetivamente reutilizado novamente, já que a eficiência de dessorção obtida foi próxima de zero.

Sun *et al.* (2018) utilizaram o aerogel derivado da casca da melancia como matriz para carregar o grupo NMDG devido aos abundantes grupos hidroxila superficiais e à estrutura porosa retida, resultando em capacidade de adsorção de 15 mg. g⁻¹. O adsorvente também mostrou excelente reutilização por cinco ciclos de adsorção-dessorção. Capacidade adsortiva semelhante, de 13,42 mg. g⁻¹, foi encontrada por Ahmad *et al.* (2022) usando como adsorvente caroços de tâmaras.

Os autores relataram os benefícios ambientais e econômicos desse resíduo agrícola, no entanto não estudaram a capacidade de regeneração do adsorvente.

Pinnoti *et al.* (2022) prepararam um compósito magnético a partir de precursores de CoFe e MgO, que foram produzidos pelo método sol-gel utilizando resíduos de suco de laranja para aplicação na remoção de compostos de boro de efluentes sintéticos e o valor máximo da capacidade de adsorção foi de 0,172 mg. g⁻¹. A baixa capacidade adsortiva encontrada pelos autores pode estar relacionada a baixa concentração inicial usada no presente trabalho, uma vez que 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 ao trabalhar com concentrações baixas. Esses autores analisaram o resíduo sólido industrial lama vermelha (RM) para remover o boro da solução aquosa e o valor experimental da capacidade adsortiva foi de 0,882 mg. g⁻¹na concentração de 30 mg. g⁻¹.

É possível verificar que os resíduos de processo tem sido alvo de pesquisadores como matrizes para adsorção de boro, principalmente pelo baixo custo e gestão ambiental associada ao reaproveitamento e reciclagem.

Tubera 7. Farametros de acistição de boro em materiais naturais e residuos.						
Material adsorvente	Impregnação	Q _{max} (mg. g ⁻¹)	Concentração Inicial (mg. L ⁻ ¹)	рН	Número de ciclos	Referência
Celulose	NMDG	4,7	400	4	5	Yetgin <i>et al</i> . (2022)
Poliois de celulose	NMDG	34	300	9,3	6	Hong <i>et al</i> . (2021)
Nanocristais de celulose isolados de caroços de tâmara	Líquido iônico	97	100	6	1	Wahib <i>et al</i> . (2021)
Casca Melancia	NMDG	15	1000	9	5	Sun <i>et al.</i> (2018)
Caroço de tâmara	Ácido mercaptoacético	13,42	100	6	-	Ahmad <i>et al.</i> (2022)

Tabela 7. Parâmetros de adsorção de boro em materiais naturais e resíduos.

Lama vermelha	-	0,882	20	8	-	Subhadarsini
(RM)			30			et al. (2022)
Resíduos de suco	CoFe e MgO	0,17	20	7	3	Pinotti et al.
de laranja			20			(2021)

Estruturas Metalorgânicas

As estruturas metalorgânicas (MOFs) são materiais porosos compostos de vários íons metálicos e ligantes orgânicos oferecem muitas possibilidades para o design de materiais adsorventes de boro. No entanto é necessário avaliar as aplicações industriais desses materiais, uma vez que é um processo de alto custo e trabalha em faixas de pH baixas (MENG et al., 2022). A **Tabela 8** apresenta o desempenho dos adsorventes à base de estruturas metalorgânicas relatados recentemente. Meng *et al.* (2022) avaliaram o desempenho e mecanismo de adsorção de boro na estrutura metal-orgânica derivada de materiais isomórficos MIL-100(M) com espécies metálicas do terceiro grupo principal (Al, Ga e In) e do quarto grupo (Sc, Cr e Fe) e encontraram capacidade adsortiva de 8,74 g.mol⁻¹.

O óxido de grafeno (GO) possui grupos hidrofílicos abundantes (por exemplo, grupos hidroxila e grupos carboxila epóxido) em sua superfície, o que lhe confere potencial para ser usado como adsorvente de boro. Wang *et al.* (2022) desenvolveram um novo tipo de adsorvente magnético à base de estrutura metálica orgânica UiO-66-NH₂/óxido de grafeno/Fe₃O₄ na remoção de boro na dessalinização da água do mar e encontraram a capacidade máxima de adsorção de 22,46 mg. g⁻¹. Wang *et al.* (2021) prepararam um adsorvente compósito denominado UiO-66-NH₂ /GO e encontraram uma capacidade adsortiva de 26,45 mg. g⁻¹.

Capacidade adsortiva superior foi encontrada por Hu *et al.* (2020), que prepararam um adsorvente de boro a partir da estrutura de imidazolato zeolítico (ZIF-67) embutido com óxido de grafeno (GO/ZIF-67). A quantidade máxima de boro adsorvida por ZIF-67 e GO/ZIF-67 é de 26,31 mg. g⁻¹ e 66,65 mg. g⁻¹, respectivamente, o que indica que a modificação do adsorvente com o óxido de grafeno contribuiu positivamente para o processo de remoção de boro. Os autores relataram que a capacidade de adsorção de boro pelo GO/ZIF-67 não diminuiu significativamente após quatro ciclos, o que indica que o adsorvente sintetizado possui grande potencial para aplicações industriais.

Zhang *et al.* (2019) relataram a maior capacidade adsortiva de boro em MOF's usando um nanocristal ZIF-67 à base de cobalto para remoção de boro. Em pH 4 e temperatura de 25 °C, ZIF-67 exibiu uma capacidade de adsorção de boro alta de 579,80 mg. g⁻¹ na concentração inicial de boro de 5000 mg. L⁻¹. Apesar dos resultados promissores, esse trabalho apresenta duas desvantagens, o pH ácido e alta concentração inicial.

Material adsorvente	Q _{max} (mg. g ⁻ ¹)	Concentração Inicial (mg. L ⁻¹)	рН	Número de ciclos	Referência	
Materiais isomórficos	8 74	5000	13		Mong at al. (2022)	
MIL-100(M)	0,74	5000	4,5	-	Wielig <i>et ut</i> . (2022)	
UiO-66-NH ₂ /óxido de	22.46	100	2 20	5	Wong at al. (2022)	
grafeno/Fe ₃ O ₄	22,40	100	3,30	3	wang <i>et al</i> . (2022)	
UiO-66-NH ₂ /GO	26,45	9700	5	5	Wang <i>et al.</i> (2021)	
Imidazolato zeolítico/	(((5	200	11	4	Un et al. 2020	
Óxido de grafeno	00,03	200	11	4	Hu et al., 2020	
Nanocristal ZIF-67	579,8	5000	4	5	Zhang et al. (2019)	

Tabela 8. Parâmetros de adsorção de boro em estruturas metal orgânicas.

3.4.5 Adsorventes metálicos

Os grupos hidroxilas presentes nas superfícies hidratadas de óxidos e hidróxidos metálicos são capazes de formar ésteres de borato como grupos funcionais quelantes. A **Tabela 9** apresenta o desempenho dos adsorventes à base de metais relatados recentemente. Kameda *et al.* (2018) usaram óxido de magnésio para adsorver boro e o valor da adsorção máxima foi de 232,41 mg. g⁻¹. Andia *et al.* (2018) investigaram a remoção de boro de soluções aquosas pela adsorção em pó comercial de óxido de magnésio e a capacidade máxima de adsorção monocamada de MgO foi de 36,11 mg. g⁻¹.

A magnetita tem sido empregada na composição dos adsorventes para remoção de boro devido a propriedades multifuncionais, incluindo superparamagnetismo superior, caracterizado por aglomerados microporosos, área de superfície mais ampla e não toxicidade. Estas propriedades únicas o tornam um precursor adequado e robusto para a remoção adsortiva de boro. Abba *et al.* (2021) sintetizaram nanomagnetita (Fe₃O₄) a partir de cavacos de aço fresados e a maior capacidade de adsorção de 8,44 mg. g⁻¹ com eficiência de remoção de 84 % foi alcançada em pH 8. Chen *et al.* (2021a) relataram a rápida remoção de boro em nanopartícula de magnetita magnética (MMN). A capacidade de adsorção maximizada foi de 49,40 mg. g⁻¹, alcançada em pH neutro.

Luo *et al.* (2022) desenvolveram adsorventes de magnetita revestido com sílica funcionalizada com glicose e sílica funcionalizada com glicose no embutida com grafeno. Os grupos funcionais grafeno e poli-hidroxilo melhoraram as propriedades de adsorção do boro. A maior capacidade de adsorção foi de 23,9 mg. g⁻¹. Além disso, os adsorventes podem ser extraídos da solução por ímãs externos.

Recentemente, Sun *et al.* (2022) relataram a rápida remoção de boro em um novo material de adsorção magnética pela combinação de nanopartículas magnéticas (MNPs) de Fe₃O₄ com

NMDG com alta seletividade ao boro. O adsorvente apresentou capacidade de adsorção de boro de 9,21 mg. g⁻¹. Entretanto, os autores não avaliaram a regeneração do adsorvente, um fator importante para a indústria.

Material adsorvente	Impregnação	Qmax (mg. g ⁻ ¹)	Concentração Inicial (mg. L ⁻ ¹)	рН	Número de ciclos	Referência
Nanomagnetita (Fe ₃ O ₄)	NMDG	8,44	50	8	5	Abba <i>et al</i> . (2021)
Nanomagnetita magnética (Fe ₃ O ₄)	-	49,4	7000	7	3	Chen <i>et al</i> . (2021)
Nanopartículas magnéticas (MNPs) de Fe ₃ O ₄	NMDG	9,21	25	9	-	Sun <i>et al.</i> (2022)
MgO	-	232,41	100	12	2	Kameda <i>et al</i> . (2018)
MgO	Glicose/grafeno	36,11	350	10	2	Andia <i>et al</i> . (2018)
Adsorvente magnético de grafeno	Sílica e glicose	23,9	750	9	5	Luo <i>et al</i> . (2022)

Tabela 9. Parâmetros de adsorção de boro em adsorventes metálicos.

3.5 Comparação entre os adsorventes estudados

A capacidade adsortiva é um parâmetro a ser considerado na escolha de um adsorvente, no entanto é necessário levar em consideração as condições de operação, principalmente a concentração inicial de boro em solução. Conforme pode ser observado nessa revisão, o pH é um fator notável em influenciar no mecanismo de adsorção de boro. Os valores de pH variaram de 3,38 a 12, no entanto não é desejável trabalhar com valores de pH extremos. Valores de pH próximos a neutralidade são mais atrativos para aplicação industrial, representando economia de produtos químicos.

Além da capacidade adsortiva e pH, a regeneração do adsorvente também é avaliada por meio do processo de dessorção. É desejável que o adsorvente seja facilmente regenerado para reduzir a quantidade de adsorvente necessária e produtos químicos, diminuindo, portanto, o custo do

tratamento de águas residuais. Considerando essa importância da reciclabilidade do adsorvente, a maioria das pesquisas fizeram estudos de regeneração do adsorvente. Por exemplo, Luo *et al.* (2020) estimaram que seus dois adsorventes de boro derivados de ciclodextrina mostraram 87,3 e 77,8 % de sua capacidade inicial de adsorção de boro após seis ciclos de sorção-regeneração. Em outro estudo, a resina modificada desenvolvida por Bai *et al.* (2020) demonstraram 84 % de sua capacidade inicial de adsorção de boro após quatro ciclos de sorção-regeneração. Além disso, as estruturas aromáticas porosas (PAFs) modificadas por Kamcev *et al.* (2019) foram regeneradas e mantiveram a sua capacidade adsortiva inicial por 10 ciclos.

No entanto, os estudos relatados são principalmente em escala de laboratório e não há relato de uso de adsorventes para remover boro de águas residuais contaminadas para aplicação industrial. Em efluentes reais, diferentes contaminantes podem coexistir com outros poluentes, havendo assim competição por sítios de sorção. Portanto, pesquisas futuras devem abordar fatores relacionados à eficiência de remoção de boro, como taxa de aplicação, dosagem e abordagens de recuperação e regeneração e descarte de dos adsorventes em escala piloto, com a finalidade de extrapolação para escala industrial.

Levando em consideração os fatores acima, entre todos os materiais adsorventes relatados, os adsorventes derivados de óxido de grafeno são mais atraentes para a remoção eficaz de boro de águas residuais e tem recebido atenção crescente durante a última década. Pode-se destacar inúmeras vantagens desses adsorventes quando comparados aos demais. São materiais de baixo custo e inovadores. Esses materiais apresentaram resultados promissores na remoção de boro.

3.6 Óxido de Grafeno

A descoberta do grafeno por Andre Geim e Konstantin Novoselov na Universidade de Manchester em 2004 levou à atribuição do Prêmio Nobel de Física 2010 "para experimentos inovadores sobre o material bidimensional grafeno" (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Desde então, tem havido um grande interesse da academia, indústrias e instituições governamentais na exploração das propriedades do grafeno, métodos de produção e aplicações potenciais (LOBATO et al., 2018).

O principal interesse na pesquisa com este novo material se deve às suas excelentes propriedades, tais como: grande área superficial específica ($\sim 2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), alta condutividade elétrica ($107-108 \text{ S.m}^{-1}$) e elevada condutividade térmica ($\sim 5000 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$), a qual é superior àquelas exibidas pelo diamante ($\sim 2300 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) e pelos nanotubos de carbono ($\sim 3500 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Além disso, é leve, 40 vezes mais duro que o diamante e cerca de 300 vezes mais forte que o aço (HSAN et al., 2019). Considerando estas propriedades, o grafeno apresenta aplicações potenciais
em nano eletrônica, materiais compostos avançados, supercapacitores, células solares, baterias, displays flexíveis, dessalinização de água, adsorventes e sensores (PENG et al., 2016).

O grafeno possui uma estrutura bidimensional com carbonos arranjados na forma de hexágonos, o que faz com que a estrutura seja popularmente conhecida como favo de mel ou ainda colmeia (LOBATO *et al.*, 2018). De acordo com Dreyer *et al.* (2010), o GO nada mais é do que o grafeno com grupos funcionais de oxigênio ligados fora do plano basal, como ilustrado na **Figura 4**. É possível observar a presença de diversos grupos funcionais fora do plano basal, tais como: hidroxila, diversos grupos alcenos e grupos epóxi (1,2-éter). Além disso, há hidrogênio entre álcoois e éteres que mantém a estabilidade eletrônica dos carbonos do plano basal.



Figura 4. Estrutura do óxido de grafeno com grupos funcionais de oxigênio (DREYER et al., 2010).

Um dos grandes desafios da produção de grafeno é encontrar um método que obtenha um alto grau de pureza, e também seja aplicável em larga escala (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Dentre os métodos descritos na literatura estão a esfoliação mecânica, a esfoliação química e a deposição química em fase vapor (CVD). A esfoliação mecânica é um método antigo e o mais popular, uma vez que foi o processo que levou à descoberta do grafeno. Já a esfoliação química é um método no qual envolve a intercalação entre o grafite com um oxidante. E por fim, a deposição química em fase vapor é um método no qual obtêm-se o grafeno em forma de filmes finos (PENG *et al.*, 2016).

A oxidação química do grafite é um dos métodos mais utilizados atualmente para produção de grafeno em escala laboratorial e industrial. Alguns autores tornaram-se conhecidos na comunidade científica pelas rotas de síntese que desenvolveram e que hoje são utilizadas como base em diversas pesquisas da área. Dentre as principais, é importante destacar o método de Hofmann (Hummers) (LOBATO *et al.*, 2018). Esse método tem como material precursor o grafite e baseiase na utilização de agentes oxidantes, os quais promovem a formação de grupos químicos entre as camadas de grafeno que constituem o grafite. Dessa forma, o espaçamento interplanar das folhas de grafeno é aumentado e isso permite posterior esfoliação das camadas por meio de processos simples, como, por exemplo, o ultrassom. O material resultante da esfoliação é chamado de óxido de grafeno, uma vez que contém grupos funcionais de oxigênio ligados ao plano basal da estrutura hexagonal do grafeno (FONSECA et al., 2020).

O método de esfoliação química tornou-se bastante popular, principalmente devido ao seu bom custo x benefício, como é possível observar na **Tabela 10**. Além disso, esse método é interessante para a indústria, pois permite a produção de grafeno de qualidade satisfatória em larga escala. Outros métodos não possuem viabilidade econômica, como a esfoliação mecânica, por causa de sua limitação de produção em massa, e o CVD, por apresentar limitação na questão da aplicação do grafeno (LOBATO *et al.*, 2018).

Parâmetros	Esfoliação Mecânica	Esfoliação Química	CVD
Larga escala	1	3	3
Qualidade do grafeno	3	2	3
Custo/Benefício	1	3	2
Condições de processo	3	1	2
Aplicações do grafeno	3	3	1
Total	11	12	11

 Tabela 10. Avaliação de processos para obtenção de grafeno. 1 (ruim), 2 (médio), 3 (bom). Adaptada de LOBATO *et al.*, 2018).

3.7 Adsorção em Batelada

A utilização de um estudo batelada se torna importante para compreensão dos mecanismos de adsorção, de forma a fornecer características de processo. O planejamento de experimentos e a otimização permitem o aprimoramento do processo e redução da variabilidade de resultados. Já a avaliação das propriedades de equilíbrio e de cinética de adsorção são fundamentais para compreender adequadamente um processo de adsorção. Modelos matemáticos são importantes para auxiliar na identificação dos mecanismos envolvidos no processo, na interpretação de dados experimentais, na predição de respostas a mudanças de condições operacionais.

3.7.1 Cinética de Adsorção

Quando se trata de adsorção, aspectos cinéticos devem ser envolvidos para conhecer mais detalhes sobre seu funcionamento e mecanismos. Com exceção da capacidade de adsorção, o desempenho cinético de um determinado adsorvente também é de grande importância para a aplicação piloto. A partir da análise cinética, pode-se estabelecer a taxa de adsorção de soluto, que determina o tempo de residência necessário para completar a reação de adsorção (NASCIMENTO, 2014). Outra informação importante é que o estudo cinético auxilia na definição do sistema dinâmico, ou seja, determina se é viável o processo em leito fixo ou a utilização de outro sistema dinâmico (QIU et al., 2009).

Existem três etapas em um processo de adsorção. Primeiro, a transferência de massa externa do adsorvato da solução a granel para a superfície externa do adsorvente, seguida pela difusão interna do adsorvato para os locais de adsorção e, finalmente, a própria adsorção (Worch, 2012). Alguns modelos são baseados no fato de que a sorção é a etapa limitante da velocidade no processo de adsorção, outros supõem que a difusão é a etapa limitante da velocidade. Assim, o ajuste aos modelos permite a elucidação do mecanismo de adsorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Nas últimas décadas, vários modelos matemáticos foram propostos para descrever dados de adsorção, que geralmente podem ser classificados como modelos de reação de adsorção e modelos de difusão de adsorção. Dentre esses modelos, destacam-se os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem é aplicado quando há resistência à camada limite do sólido por parte do soluto. Para este caso a taxa de sorção do soluto é dada pela Equação 6 (LAGERGREN, 1898)

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

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 7:

$$ln(q_e - q_t) = ln(q_e) - k_1 t$$
(7)

Modelo de pseudo-segunda ordem

Baseado na capacidade de adsorção da fase sólida o modelo cinético de pseudo-segunda ordem considera a quimissorção como o mecanismo limitante da taxa de adsorção. Este modelo é representado pela Equação 8 (HO E MCKAY, 1998).

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

em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹). A Equação 9, pode ser obtida ao se integrar a Equação 8:

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

Modelo de difusão intrapartícula

O modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado quando o mecanismo do processo de adsorção definitivo não for obtido pelos modelos cinéticos supracitados. Este modelo considera que a agitação é suficientemente alta de modo que a difusão é controlada apenas pela transferência de massa intrapartícula. O modelo de Weber e Morris (1962) assume que a adsorção é controlada por três etapas: a primeira é linear e referente à resistência externa e adsorção na superfície; a segunda, a difusão intrapartícula, onde a difusão tem uma razão limitada; e a terceira, a difusão diminui devido à baixa concentração de adsorbato na solução e locais de adsorção menos disponíveis. Este modelo tem como etapa controladora a difusão interna e pode ser expresso pela Equação 10.

$$q_t = K_{di} \cdot t^{0,5} + C_{di} \tag{10}$$

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 et al., 2018).

Modelo 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).

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} . \ln(\alpha \beta_e) + \frac{1}{\beta_e} . \ln(t)$$
(11)

38

3.7.2 Isotermas de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever esse acúmulo é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução a uma temperatura constante (BABIKER et al., 2019).Uma expressão desse tipo é denominada de isoterma de adsorção e pode ser calculada de acordo com a Equação 12.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{12}$$

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 a massa de adsorvente.

As isotermas podem ser apresentadas de diferentes formas, e cada uma pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. A **Figura 5** apresenta o comportamento de alguns tipos de isotermas de adsorção. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (MCCABE, SMITH E HARRIOTT, 2005).



Concentração de equilíbrio

Figura 5. Tipos de isotermas de adsorção (MCCABE, SMITH E HARRIOTT, 2005).

Outra divisão dos tipos de isotermas possíveis foi proposta para a adsorção física, separandoas em seis classes e com laços de histereses associados, conforme a **Figura 6**. O comportamento das isotermas é influenciado pela característica física ao tipo de adsorvente empregado. A isoterma do tipo I (a) é dada por materiais microporosos possuindo principalmente microporos estreitos (de largura < ~1nm), a do tipo I (b) é encontrada em materiais que têm distribuição de tamanho de poros ao longo de um intervalo mais amplo incluindo microporos largos e possivelmente mesoporos estreitos (< ~ 2,5 nm). Já as isotermas do Tipo II são obtidas normalmente para adsorventes não porosos ou macroporosos. A isoterma do Tipo III é raramente obtida e revela casos em que as interações adsorvente-adsorbato são bastante importantes. As isotermas do Tipo IV (na qual se observa histerese) são dadas por adsorventes mesoporosos. Uma característica típica dessas isotermas é um patamar constante 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 de poro excede uma determinada largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura. Com adsorventes possuindo mesoporos de menor largura, completamente reversível são observadas isotermas do Tipo IV (b). As isotermas do tipo V, assim como a III, também são incomuns, e com interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Por último, a isoterma VI apresenta degraus que dependem do sistema e da temperatura representando adsorção em multicamada em uma superfície uniforme não porosa (THOMMES et al., 2015).



Figura 6. Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC (Adaptado de THOMMES et al., 2015).

Dentre os diversos modelos de isotermas de adsorção existentes, os mais comumente empregados para adsorção monocomponente são os modelos de Langmuir e Freundlich, descritos a seguir. No entanto, se os modelos de Langmuir e de Freundlich não descreverem de maneira satisfatória o processo de adsorção, serão aplicados outros modelos.

Modelo de Langmuir

A construção teórica mais simples para o processo de adsorção é o modelo matemático de Langmuir (RUTHVEN, 1984). Esse modelo considera as seguintes hipóteses:

- A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais os contaminantes são adsorvidos;
- Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva e
- Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Obedecendo a estas condições, se pode deduzir matematicamente pela termodinâmica estatística as isotermas de Langmuir, sendo o modelo representado pela Equação 13.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \tag{13}$$

Em que: q_e : quantidade de soluto adsorvida (mg. g⁻¹), 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_e : a concentração de soluto na solução aquosa após o equilíbrio atingido (mg. L⁻¹).

O parâmetro K_L tem significado físico sendo que valores elevados deste indicam uma afinidade forte entre o adsorvente e o adsorvato em estudo, pois esta constante representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção para um monocomponente (LANGMUIR, 1918). As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio (R_L), definido pela Equação 14.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$
(14)

Em que C_0 é a Concentração mais alta de adsorvato (mg. L⁻¹).

Quando $R_L > 1$ o equilíbrio é desfavorável, quando $R_L = 1$ o equilíbrio é linear, quando $0 < R_L < 1$ o equilíbrio é favorável e quando $R_L = 0$ o equilíbrio é irreversível.

Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich foi desenvolvido com o objetivo de suprir as limitações do modelo de Langmuir na qual se assume que o processo de adsorção ocorra de forma idealizada. Este modelo foi umas das primeiras equações empíricas utilizadas para o ajuste do dado do equilíbrio. A isoterma de Freundlich foi desenvolvida para adsorção em monocomponente, superfícies heterogêneas e em multicamadas (FREUNDLICH E HATFIELD, 1926). Para construção deste modelo, algumas questões são levantadas:

- Não presume uma saturação do adsorvente no sítio ativo;
- Existência de uma cobertura superficial infinita;
- Os sítios ativos possuem diferentes energias adsortivas.

Partindo deste ponto, o modelo de Freundlich pode ser descrito pela Equação 15.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \tag{15}$$

Em que: q_e : quantidade de soluto adsorvida (mg. g⁻¹), C_e : a concentração de soluto na solução aquosa após o equilíbrio atingido (mg. L⁻¹); K_f : Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (L.mg⁻¹); n: fator de heterogeneidade.

A intensidade do expoente n fornece informação relativa à condição favorável sobre o processo, em que valores de n inferiores a 1 indicam adsorção favorável (TREYBAL, 1988).

Modelo de Temkin

Por fim, a isoterma de Temkin, representada pela Equação 16, 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 (SHARAFEE et al., 2022).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln \left(K_T \cdot C_e \right) \tag{16}$$

Em que: *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).

3.8 Planejamento de Experimentos e Otimização

O planejamento de experimentos (DOE) como método estatístico tem sido amplamente aplicado em diferentes campos da ciência e da indústria, especialmente para apoiar o projeto,

desenvolvimento, e otimização de produtos e processos (NAVES et al., 2017). O projeto de experimentos inclui uma série de ferramentas estatísticas aplicadas usadas para classificar e quantificar sistematicamente as relações de causa e efeito entre variáveis e saídas no processo ou fenômeno estudado, o que pode resultar em encontrar as configurações e condições sob o qual o processo se torna otimizado (JANKOVIC; CHAUDHARY; GOIA, 2021). Entre os métodos existentes destacam-se o Planejamento Fatorial e a metodologia de Superfície de Resposta.

A fim de examinar o impacto de vários fatores e interações entre eles na quantidade de resposta, os experimentos precisam ser realizados sistematicamente usando experimentos fatoriais, onde vários fatores são alterados durante cada experimento (FAROOQ et al., 2016). No entanto, o planejamento fatorial não constitui um modelo passível de otimização. Assim, além dos experimentos fatoriais 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) (NAVES *et al.*, 2017). O DCCR oferece uma compreensão do comportamento do sistema (revelam um tipo de conexão entre fator e resposta) e sua otimização ao mesmo tempo (JANKOVIC *et al.*, 2021).

Cada DOE pode ser visto como sendo composto por uma série de etapas. Inicialmente é selecionado o sistema/processo e reconhecido o problema de investigação. A declaração do problema leva ao estabelecimento dos objetivos com base nos quais o indicador de desempenho (variável de resposta) precisa ser definido. A variável de resposta deve representar uma medida quantitativa do comportamento do sistema. Como uma etapa essencial em todo o processo, os fatores que afetam o indicador de desempenho e como eles são discretizados, o número de execuções experimentais e uma matriz adequada precisam ser definidos na segunda etapa (MONTGOMERY, 2015). A terceira etapa abrange o desempenho do experimento de acordo com a matriz projetada e a coleta de dados. A última etapa inclui a análise de dados usando ferramentas estatísticas (ANOVA e métodos estatísticos associados) e interpretação dos resultados, levando a melhor compreensão do comportamento do sistema ou sua otimização (JANKOVIC *et al.*, 2021).

3.8.1 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. Dentre os diversos métodos de otimização multiobjetivo capazes de construir fronteiras de Pareto, o Intersecção Normal de Fronteira (NBI) destaca-se como um dos mais promissores. O NBI tem sido usado recentemente para otimização multiobjetivo de várias aplicações de engenharia (NAVES *et al.*, 2017).

O Método da Interseção Normal à Fronteira (NBI), permite a construção de fronteiras contínuas e uniformes distribuídas (Fronteiras de Pareto), garantindo a obtenção de soluções viáveis, mesmo nas regiões não conexas da fronteira. Este método, quando utilizado para avaliar diferentes respostas de um mesmo experimento, conduz os resultados ótimos para pontos inadequados pois este método não considera a correlação entre as respostas. Em casos bidimensionais, o método NBI pode ser escrito conforme Equação 17 (PINTO et al., 2019):

$$Min \ \bar{f_1}(x) \tag{17}$$

$$Sujeito \ a: \ \bar{f_1}(x) - \ \bar{f_2}(x) + 2w - 1 = 0$$

$$g_j(x) \ge 0$$

$$0 \le w \le 1$$

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

Na **Figura 7** está representado a fronteira de Pareto para problemas biobjetivos obtidos com NBI. O ponto de interseção desta normal com a fronteira na região de origem viável mais próxima corresponderá à maximização da distância entre a linha da utopia e a Fronteira de Pareto (NAVES *et al.*, 2017).





Determinação da Variância

O método de Mínimos Quadrados Ordinários (MQO) é usado para estimar os parâmetros (β) do modelo, os quais, quando são estimados com um erro padrão elevado pode levar a modelos não fidedignos, mesmo em regiões específicas (ZUORRO; FIDALEO; LAVECCHIA, 2013). Para estimar esses erros usa-se os resíduos de cada um dos resultados atribuídos aos coeficientes do modelo. Os resíduos podem ser conceituados como a diferença entre os valores calculados e o alvo.

Matematicamente podemos descreve-los como a Equação 18, tomando o somatório do quadrado dos valores.

$$L = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i}^{2} = \sum_{i=1}^{n} \left(Y_{i} - \beta_{0} + \sum_{i=1}^{k} \beta_{i} x_{i} + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_{i}^{2} + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_{i} x_{j} \right)^{2}$$
(18)

Tomando a derivada de *L* (Equações 19 e 20) em termos do vector de coeficientes β , faz-se determinação das estimativas dos coeficientes reais. Este método é chamado Mínimos Quadrados Ordinários, do *Inglês Ordinary Least Squares (OLS)* e pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \boldsymbol{\beta}} = \frac{\partial \left(\mathbf{y}^{\mathrm{T}} \mathbf{y} - \boldsymbol{\beta}^{\mathrm{T}} \mathbf{X}^{\mathrm{T}} \mathbf{y} - \mathbf{y}^{\mathrm{T}} \mathbf{X} \boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\beta}^{\mathrm{T}} \mathbf{X}^{\mathrm{T}} \mathbf{X} \boldsymbol{\beta} \right)}{\partial \boldsymbol{\beta}} = \frac{\partial \left(\mathbf{y}^{\mathrm{T}} \mathbf{y} - 2 \boldsymbol{\beta}^{\mathrm{T}} \mathbf{X}^{\mathrm{T}} \mathbf{y} + \boldsymbol{\beta}^{\mathrm{T}} \mathbf{X}^{\mathrm{T}} \mathbf{X} \boldsymbol{\beta} \right)}{\partial \boldsymbol{\beta}} = 0$$
(19)
$$\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \boldsymbol{\beta}} = -2 \mathbf{X}^{\mathrm{T}} \mathbf{y} + 2 \mathbf{X}^{\mathrm{T}} \mathbf{X} \hat{\boldsymbol{\beta}} = 0 \therefore \hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}^{\mathrm{T}} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^{\mathrm{T}} \mathbf{y}$$
(20)

Desde que $\hat{\beta}$ depende dos dados, tais coeficientes estimados podem ser consideradas variáveis aleatórias com valor esperado $E(\beta) = \hat{\beta}$ e $Cov(\hat{\beta}) = \sigma^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ onde X é a matriz experimental e σ^2 é o erro quadrático médio. Portanto pode ser mostrado que:

$$Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = E\left\{ \left[\hat{\boldsymbol{\beta}} - E(\hat{\boldsymbol{\beta}}) \right]^{\mathrm{r}} \left[\hat{\boldsymbol{\beta}} - E(\hat{\boldsymbol{\beta}}) \right] \right\} = E\left[\left(\hat{\boldsymbol{\beta}} - \boldsymbol{\beta} \right) \left(\hat{\boldsymbol{\beta}} - \boldsymbol{\beta} \right) \right]$$
(21)

$$Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = E\left\{ \left[(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\varepsilon}) \right] \left[(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\varepsilon}) \right] \right\} = E\left\{ \left[(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\varepsilon}) \right] \left[(\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{T}}\mathbf{X}) (\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})^{-1} \right] \right\}$$
(22)

$$Cov(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = E\left\{\left[(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})\right]\left[(\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})^{-1}\right]\right\} = E(\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})^{-1} = \sigma^{2}(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})^{-1}$$
(23)

A matriz de covariância dos coeficientes estimados $\left[Cov(\hat{\beta})\right]$ é geralmente usado para a construção da (1- α) intervalos de confiança para novas observações

$$CI_{(1-\alpha)} = \hat{y}_0 \pm t_{\alpha/2, n-p} \sqrt{\hat{\sigma}^2 \left[\mathbf{l} + \mathbf{x}_0^{\mathsf{T}} \left(\mathbf{X}^{\mathsf{T}} \mathbf{X} \right)^{-1} \mathbf{x}_0 \right]} .$$
(24)

É possível observar que:

$$E\left[\hat{Y}(\mathbf{x})|\mathbf{x}_{0}\right] = \mathbf{x}_{0}^{(m)\mathrm{T}}\left[\left(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X}\right)^{-1}\left(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y}\right)\right]$$
(25)

$$Var\left[\hat{Y}(\mathbf{X})|\mathbf{X}_{0}\right] = \sigma^{2}\left[\mathbf{X}_{0}^{(m)T}(\mathbf{X}^{T}\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}_{0}^{(m)}\right]$$
(26)

No caso optimização, isto significa que o ótimo pode apresentar uma capacidade de previsão ruim dependendo da sua localização no espaço experimental. Assim, se uma estimativa é ótima espera-se que o valor desejado da $Var[\hat{Y}(\mathbf{x})]$ seja minimizado. Na forma algébrica, $Var[\hat{Y}(\mathbf{x})]$ pode ser escrita como Equação 27:

$$Var[\hat{Y}(\mathbf{x})] = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{i}} \right\}_{\hat{\beta}_{i}}^{2} \sigma_{\beta_{i}}^{2} + 2 \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{i}} \right\}_{\hat{\beta}_{i}} \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{j}} \right\}_{\hat{\beta}_{j}} \times r_{\beta_{i}\beta_{j}} \times \sqrt{\sigma_{\beta_{i}}^{2} \sigma_{\beta_{j}}^{2}} \right\}$$
(27)

Uma vez que as colunas em matrizes *DOE* são independentes, pode ocorrer a simplificação da Equação 28, visto não existir correlação entre essas colunas:

$$Var[\hat{Y}(\mathbf{x})] = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{i}} \right\}_{\hat{\beta}_{i}}^{2} \sigma_{\beta_{i}}^{2}$$
(28)

Para uma superfície de resposta com três fatores (k=3) $Var[\hat{Y}(\mathbf{x})]$ pode ser resumida representar a variância integrada a partir da Equação 29.

$$Var[\hat{Y}(\mathbf{x})] = \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_0} \right\}_{\hat{\beta}_0}^2 \sigma_{\beta_0}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_1} \right\}_{\hat{\beta}_1}^2 \sigma_{\beta_1}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_2} \right\}_{\hat{\beta}_2}^2 \sigma_{\beta_2}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{11}} \right\}_{\hat{\beta}_{11}}^2 \sigma_{\beta_{11}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{22}} \right\}_{\hat{\beta}_{22}}^2 \sigma_{\beta_{22}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{33}} \right\}_{\hat{\beta}_{33}}^2 \sigma_{\beta_{33}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{12}} \right\}_{\hat{\beta}_{12}}^2 \sigma_{\beta_{12}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{13}} \right\}_{\hat{\beta}_{13}}^2 \sigma_{\beta_{13}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{12}} \right\}_{\hat{\beta}_{12}}^2 \sigma_{\beta_{12}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{13}} \right\}_{\hat{\beta}_{13}}^2 \sigma_{\beta_{13}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{23}} \right\}_{\hat{\beta}_{23}}^2 \sigma_{\beta_{23}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{23}} \right\}_{\hat{\beta}_{23}}^2 + \left\{ \frac{\partial [\hat{Y}(\mathbf{x})]}{\partial \beta_{23}} \right\}_{\hat{\beta}_{$$

Resolvendo as derivadas parciais da equação 2.36 $Var[\hat{Y}(\mathbf{x})]$ pode ser reescrita como Equação (30).

$$Var[\hat{Y}(\mathbf{x})] = \sigma_{\beta_0}^2 + x_1^2 \sigma_{\beta_1}^2 + x_2^2 \sigma_{\beta_2}^2 + x_3^2 \sigma_{\beta_3}^2 + x_1^4 \sigma_{\beta_{11}}^2 + x_2^4 \sigma_{\beta_{22}}^2 + x_3^4 \sigma_{\beta_{33}}^2 + x_1^2 x_2^2 \sigma_{\beta_{12}}^2 + x_1^2 x_3^2 \sigma_{\beta_{13}}^2 + x_2^2 x_3^2 \sigma_{\beta_{23}}^2$$
(30)

Desde que $Var[\hat{Y}(\mathbf{x})]$ seja uma função convexa, o valor mínimo de variância prevista irá ocorrer sempre no centro do arranjo experimental, estabelecido nos níveis dos pontos centrais.

No entanto, muitas vezes o ponto de central não será um valor adequado para a resposta principal definida por $E[\hat{Y}(\mathbf{x})]$. Neste contexto sempre o uso de superfície de resposta para criação de modelos, levará a instituição de uma solução de compromisso, do *Inglês (Tradeoff)*, o que sempre é desejado, minimizar a variância em função da resposta principal.

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, amostras para os ensaios de adsorção e quantificação de boro

A solução aquosa com concentração de 100 mg. L⁻¹ de boro, para os ensaios em laboratório, foi sintetizada a partir da dissolução do desoxidante ROLLIT EZ 505, fabricado pela empresa Budenheim México S.A., que contém de 50 a 70% de tetraborato de sódio pentahidratado, em água destilada. O pH da solução foi medido utilizando um pHmetro (Digimed - 22) e ajustado em todos

os ensaios para as condições estabelecidas utilizando-se solução de ácido clorídrico a 0,1 mol.L⁻¹ ou solução de NaOH a 0,1 mol.L⁻¹.

4.1.3 Preparo do adsorvente óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) foi produzido a partir da oxidação do grafite (fornecida pela Nacional Grafite) pelo método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Inicialmente, adicionou-se 140 ml de ácido sulfúrico em um béquer de 1L com agitação magnética. Em seguida, foram adicionados 6g de grafite (325 mesh) e manteve-se em agitação até homogeneização. O béquer foi coberto com filme plástico mantido em banho de gelo até atingir 0° C. Com a mistura a 0° C, adicionou-se 3g de nitrato de sódio NaNO₃. Após 10 minutos de agitação, adicionou-se lentamente 18g de permanganato de potássio KMnO₄ e a mistura foi mantida em agitação por 2 h a uma temperatura inferior a 10 °C. Após esse período de tempo, o béquer foi retirado do banho de gelo e aquecido até 40°C por 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente 250 ml de água destilada a mistura e manteve-se a temperatura a 95°C por 20 min nessa temperatura com o auxílio de uma chapa de aquecimento. A reação foi encerrada pela adição de 450 mL de água gelada 50 mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% para neutralizar o KMnO₄, a mistura foi mantida em agitação por 30minutos. Finalmente a agitação foi interrompida e a mistura ficou no processo de decantação por 12h. Decorrido esse tempo, descartou-se o sobrenadante e lavou-se o precipitado com 1L solução de ácido clorídrico 5%. Esse processo de lavagem foi repetido com água destilada por mais 2 vezes. O indicativo foi quando a solução ficou marrom ao invés de amarelo. O sobrenadante foi descartado e o óxido de grafeno foi colocado em banho ultrassônico por 1h. Logo após, o óxido de grafeno foi seco em estufa a 120°C por 2 horas. A Figura 8 ilustra as etapas seguidas na síntese do OG.

Para obtenção do óxido de grafeno com CaCl₂ foi utilizado o método de impregnação incipiente. Foram pesadas 12 gramas de óxido de grafeno e 5 gramas de CaCl₂. A impregnação foi realizada a partir de uma solução aquosa de CaCl₂ (5 mL de água destilada) que foram cuidadosamente gotejadas em OG. Após esta etapa, o adsorvente impregnado foi seco em estufa a 120°C por 2 horas.

Para a modificação da superfície do óxido de grafeno com NaOH 1 grama do adsorvente foi colocado em contato com 20 mL de água destilada e mantido em agitação. O pH dessa solução foi ajustado para 7. Após o ajuste do pH, o adsorvente foi seco em estufa a 110°C por 2 horas. A **Figura 9** apresenta as etapas para a impregnação e de neutralização do adsorvente.



Figura 8. Diagrama da realização da síntese do óxido de grafeno. (Figura do autor)



Figura 9. Diagrama da realização da impregnação do OG com cloreto de cálcio e da neutralização do OG com NaOH.

(Figura do autor)

4.2 Quantificação de boro

A quantificação do processo de remoção percentual foi feita por análise do teor de boro, segundo o Método Carmine (4500-B) do "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" (APHA, 2017). Inicialmente, a solução padrão de boro foi preparada a partir da dissolução de 571,6 mg de ácido bórico anidro em 1000 mL de água destilada e o reagente carmim foi preparado a partir da dissolução de 920 mg de ácido carmínico em 1 L de H₂SO₄ concentrado. Logo após, a curva de analítica foi construída a partir de uma série de soluções padrão de boro (100, 250, 500, 750 e1000 μ g) em 100 mL com água destilada. Em seguida, foram pipetados 2,00 mL de cada solução padrão em um tubo de ensaio de 30 mL. Logo após, foram adicionados 2 gotas (0,1 mL) de HCl concentrado, 10,0 mL de H₂SO₄ concentrado e as amostras foram misturadas. Após 45 minutos, adicionou-se 10,0 mL de reagente carmim, misturou-se bem e, após 45 a 60 min, mediuse a absorbância em 585 nm. Cada amostra analisada foi tratada exatamente como os padrões descritos.

4.3. Ensaios de adsorção de boro

Em todos os ensaios de adsorção, as massas de adsorvente foram medidas em balança analítica (Shimadzu - AY220) e adicionadas a 30 ml de solução aquosa em Erlenmeyer de 250 ml. As amostras coletadas nos ensaios foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa azul (8 μm), de forma que as partículas sólidas em suspensão superiores a este tamanho sejam eliminadas e apenas o boro em solução fosse quantificado. A **Figura 10** ilustra os passos que foram seguidos nos experimentos de adsorção em batelada para remoção de boro.



Figura 10. Diagrama da realização dos ensaios do planejamento de experimentos, estudo cinético e isotérmico. (Figura do autor)

4.3.1. Ensaios de Adsorção em Batelada – DCCR

Buscando encontrar os possíveis efeitos de variáveis operacionais na remoção de boro, suas possíveis interações e um modelo capaz de representar este processo, os ensaios de remoção de boro foram realizados mediante um planejamento experimental, que foi baseado na construção de uma superfície de resposta com delineamento composto central rotacional (DCCR). As variáveis de resposta analisadas, foram pH, massa de adsorvente e concentração de cloreto de cálcio na superfície do adsorvente.

A otimização do percentual de remoção de boro foi realizada por meio 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 no algoritmo de Intersecção Normal de Fronteira (Normal Boundary Intersection - NBI) (PINTO et al., 2019).

4.3.2 Estudo cinético

Os ensaios de adsorção em batelada para determinar a cinética da adsorção e o tempo de equilíbrio foram realizados na temperatura de 25,0±0,1 °C e conduzidos em incubadora shaker (Nova Técnica - 712) à rotação de 150±1 rpm, por 48 horas. Foi utilizada a dose de adsorvente otimizada por meio do algoritmo NBI nos ensaios. Após a quantificação, modelos cinéticos de

pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula foram avaliados quanto ao ajuste não linear aos dados experimentais.

4.3.3 Estudos de equilíbrio e isotermas de adsorção

Os ensaios de adsorção em batelada para os estudos de equilíbrio foram realizados avaliando-se diferentes razões sólido/líquido (óxido de grafeno/kg de solução aquosa) e conduzidos em incubadora shaker (Nova Técnica - 712) à temperatura controlada de 25,0±0,1°C e rotação de 150±1 rpm, pelo tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos. Após a quantificação, os modelos não lineares de isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin foram avaliados quanto ao ajuste aos dados experimentais.

4.4 Caracterização do adsorvente

Foram obtidos difratogramas por meio da técnica de 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). A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o acoplamento de EDS (Detector de Energia Dispersiva), em um microscópio da marca Bruker.

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi necessária para qualificar os grupos funcionais e avaliar o comportamento estrutural dos constituintes presentes nas partículas do adsorvente. Para essa análise foi utilizado o equipamento da marca Brunker Alpha II. A faixa trabalhada do espectro foi entre 500 a 4000 cm⁻¹.

O pH dos pontos de carga zero (PZC) do OG foi realizado de acordo com a metodologia "experimento de 11 pontos", descrita por Regalbuto e Robles (2004), 50 mg do adsorvente e 50 mL de solução aquosa foram misturados sob 11 condições iniciais diferentes de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), corrigidas com soluções de HCl ou NaOH, 0,1 mol L ⁻¹ e o pH, após 24 horas de equilíbrio, foi medido novamente. O pH PZC foi obtido a partir da média aritmética dos pontos que tendem ao mesmo valor.

4.5 Regeneração do adsorvente

Para investigar a estabilidade cíclica do OG, os experimentos de adsorção-dessorção foram conduzidos em agitação por 24 horas, onde ácido clorídrico 0,1 M foi empregado para dessorver o boro do OG. O adsorvente regenerado foi lavado com água destilada e neutralizado com NaOH 0,1 M respectivamente, para remover o ácido restante e foi submetido a outros experimentos de adsorção de boro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente óxido de grafeno 5.1.1 Análise morfológica e composição química

A estrutura morfológica do óxido de grafeno foi caracterizada pela microscopia eletrônica de varredura com diferentes faixas de ampliação conforme mostrada na **Figura 11**. Foi possível constatar o aspecto de folhas com rugas e dobras na superfície, conforme relatado na literatura (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Esta aparência ocorre devido às interações entre grupos funcionais oxigenados epóxi, hidroxil e carbonil, presentes entre as folhas. Além disso, observouse que o óxido de grafeno se apresenta na forma de agregados de diferentes dimensões e mostra que a morfologia do óxido de grafeno se apresenta na forma de folhas ou camadas de tamanho heterogêneo superpostas paralelamente umas às outras.



Figura 11. Imagem microscopia eletrônica de varredura com diferentes faixas de ampliação.

A análise elementar de GO por MEV/EDS revelou a presença de carbono (C) e oxigênio (O) como elementos básicos. No entanto, um pequeno percentual de cloro e enxofre pode ser observado nas amostras, o que pode estar relacionado aos reagentes usados na síntese do OG. A **Tabela 11** lista os resultados da análise de elementos. A razão atômica encontrada de C/O foi de 1,91 e está

em conformidade com os resultados encontrados na literatura, que são próximos de 2,00 (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

Elemento	Massa (%)
Carbono	65
Oxigênio	34
Enxofre	0,33
Cloro	0,21

Tabela 11. Composição do óxido de grafeno obtida pela microscopia eletrônica de varredura.

5.1.2 Avaliação de cristalinidade do adsorvente

As análises de difração de raios-X (DRX) de amostras de grafeno, grafeno impregnado com cloreto de cálcio, grafeno saturado (após ensaio de adsorção) e grafeno regenerado são mostrados na **Figura 12**. Nota-se que OG é um material de estrutura cristalina, com carbonos altamente orientados, pois apresentou picos finos e pouco ruído, no entanto pode-se constatar que OG tem picos de difração diferentes do óxido de grafeno impregnado com CaCl₂, o que significa que a fase cristalina do grafeno pode ter sido diluída após a impregnação. Os picos de óxido de grafeno são observados em torno de $2\theta = 11^{\circ}$ e $2\theta = 26^{\circ}$ que são atribuídos à natureza cristalina do óxido de grafeno (HSAN et al., 2019). O pico de difração do grafite e a presença deste pico de difração sugere alguns empilhamentos entre as folhas (FONSECA et al., 2020). A adsorção de boro ocasionou diminuição de intensidade desse pico, indicando que materiais amorfos são intercalados entre as folhas de GO.

Os difratogramas do CaCl₂OG e CaCl₂OG saturado com boro possuem dificuldades observacionais pois a impregnação, em geral, resulta em material ainda mais esfoliado, em sua maioria monocamadas, dificultando a difração (FONSECA et al., 2020). Adicionalmente, observase outros picos, sugerindo a formação de uma nova estrutura cristalina anteriormente não observada. Os fenômenos de esfoliação durante a adição do cálcio no OG observados através do DRX são apresentados de maneira esquemática na **Figura 13**. Portanto, a adição do cloreto de cálcio ocasionou diminuição de intensidade do pico de difração, resultando em material ainda mais esfoliado. Com essa esfoliação das folhas do grafeno, a acessibilidade química é aumentada e consequentemente o boro tem o maior contato interfacial possível com o adsorvente, o que explica os melhores resultados alcançados.

Resultados semelhantes foram relatados por Fonseca *et al.* (2020) que adicionaram de nanopartículas de sílica à superfície do óxido de grafeno. Esses autores também constataram uma diminuição na intensidade de pico de difração devido a introdução de nanopartículas de sílica no

óxido de grafeno e relataram uma melhora no processo de esfoliação. Phiri *et al.* (2017) também relataram que quando materiais em camadas, como o grafeno, são usados como nanocargas em compósitos à base de polímeros, três tipos de fases são possíveis: empilhadas, intercaladas ou esfoliadas. Na estrutura esfoliada, os flocos de grafeno esfoliados têm o maior contato interfacial possível com a matriz polimérica e as propriedades mecânicas dos compósitos são aumentadas.

Para o adsorvente regenerado constatou-se o reaparecimento do pico em torno de $2\theta = 11^{\circ}$ e $2\theta = 26^{\circ}$. Isso pode estar relacionado à natureza cristalina do óxido de grafeno. Esse pico só pôde ser observado novamente porque após o processo de regeneração o CaCl₂ que havia sido impregnado na superfície do adsorvente, foi removido.



Figura 12. Difratogramas para o óxido de grafeno, óxido de grafeno regenerado, óxido de grafeno impregnado com CaCl₂ e óxido de grafeno impregnado com CaCl₂ saturado.



Figura 13. Fenômenos de esfoliação durante a adição do cálcio no GO (Elaborado pelo autor).

5.1.3 Investigação dos grupos funcionais

A análise de Infravermelho por Transformada de Fourrier (FTIR) é utilizada para verificar como as frequências vibracionais (bandas) variam (DENG et al., 2007). Esta técnica fornece informação sobre a natureza das bandas presentes e permite a identificação de diferentes funcionalidades na superfície do adsorvente. A **Figura 14** apresenta os espectros de FTIR obtidos para o adsorvente óxido de grafeno puro e modificado com cloreto de cálcio. Bem como, o adsorvente pós processo de adsorção e regenerado.



Figura 14: Espectros de infravermelho obtidos para o óxido de grafeno, óxido de grafeno regenerado, óxido de grafeno impregnado com CaCl₂ e óxido de grafeno impregnado com CaCl₂ saturado.

Na curva referente ao OG da **Figura 14**, a banda larga em 3175 cm⁻¹ refere-se à deformação axial do grupo hidroxila e mostra a presença do grupo -OH nas superfícies do adsorvente. A

frequência de estiramento da ligação dupla carbono-oxigênio (C=O) apresenta um pico em 1715 cm⁻¹ e indica a existência dos ácidos carboxílicos. As bandas de estiramento do grupo epóxi (C – O – C) foi identificada em 1167 cm⁻¹, 1224 cm⁻¹ e 1043 cm⁻¹. A banda que aparece em 1630 cm⁻¹ relaciona-se ao estiramento ou deformação axial das ligações C=C (HU et al., 2020).

Verificou-se que as bandas presentes no adsorvente regenerado exibiram estruturas semelhantes às faixas do adsorvente original (OG), indicando, assim, um promissor potencial regenerativo do adsorvente. Contudo, observou-se que o processo de regeneração com ácido clorídrico não apenas eliminou o boro adsorvido, mas também provocou a remoção do cloreto de cálcio previamente impregnado na estrutura do material adsorvente.

Pode-se observar que as bandas referentes ao grupo epóxi, visíveis no OG, não aparecem nitidamente após a neutralização e impregnação do adsorvente. Isso está relacionado a abertura dos anéis epóxi (KLEIN, 2016) presentes na superfície do OG com a adição da base forte NaOH. Após o processo de adsorção de boro, observou-se uma redução na intensidade da banda de certos grupos funcionais, sugerindo uma possível interação entre os sítios ativos do boro e o CaCl₂ OG. É importante notar, no entanto, que o FTIR é uma técnica qualitativa, limitando a precisão na caracterização das interações.

Outra observação importante é a ausência da banda referente à carbonila no adsorvente neutro e impregnado (CaCl₂ OG), em contraste com sua presença no OG. Essa discrepância pode ser atribuída à interação do adsorvente com o cloreto de cálcio, resultando na conversão do ácido carboxílico em seu sal correspondente, o sal de ácido carboxílico.

5.1.4 Determinação do Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é uma propriedade importante a ser considerada, o que corresponde ao valor em que as cargas de superfície de um sólido em suspensão é zero. A **Figura 15** exibe o ponto de carga zero (PCZ) do óxido de grafeno puro e do óxido de grafeno modificado com cloreto de cálcio. É relevante salientar que a superfície do óxido de grafeno, obtido por meio do processo de oxidação, apresenta natureza ácida em decorrência dos procedimentos empregados na fabricação do adsorvente. O ponto de carga zero (PCZ) para o óxido de grafeno foi de 2,1. Após a impregnação do óxido de grafeno com CaCl₂, houve também uma neutralização na superfície do óxido de grafeno com NaOH, resultando em um pH de 5,2.

A alteração do ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente revelou-se fundamental para a obtenção de resultados mais eficazes na adsorção de boro. Isso se deve ao fato de que, com um PCZ de 2,1, ocorre uma considerável repulsão eletrostática entre o adsorvente com superfície ácida e os íons H^+ presentes na solução. É relevante destacar que, nessas condições, a introdução do

adsorvente na solução provoca uma redução instantânea do pH para 2. Isso ressalta a importância dessa modificação para otimizar o processo de adsorção de boro.



Figura 15. Ponto de carga zero (PCZ) do óxido de grafeno puro e do óxido de grafeno modificado com cloreto de cálcio.

5.2 Testes preliminares de remoção de boro com Óxido de Grafeno

Comparativamente aos demais materiais adsorventes testados para remoção de boro (Anexo1), pôde-se observar que os maiores percentuais de remoção de boro e de capacidade adsortiva, foram alcançados para o óxido de grafeno. Isto pode ser explicado pela composição diferenciada desse material, comparativamente aos demais. Alguns fatores relacionados a natureza do adsorvente, do adorvato e as condições de operação (como pH e temperatura) podem influenciar o mecanismo de adsorção de boro em OG. Com a finalidade de definir algumas condições para executar o planejamento de experimentos, foram realizados alguns testes preliminares avaliando principalmente o pH da superfície do adsorvente e a impregnação com cloreto de cálcio. Na **Tabela 12** são apresentados os resultados dos testes de varredura e a **Figura 11** apresenta os percentuais de remoção de boro e capacidade adsortiva para as diferentes condições avaliadas.

Adsorvente	pН	Remoção	Capacidade
		(%)	adsortiva (mg. g ⁻¹)
Óxido de Grafeno	8,5	46	2,38
Óxido de Grafeno + CaCl ₂	8,5	49	2,5
Óxido de Grafeno + NaOH	8,5	90	3,96
Óxido de Grafeno + NaOH	2,5	80	3,43
Óxido de Grafeno + CaCl ₂ + NaOH	8,5	94	4,11
Óxido de Grafeno + CaCl ₂ + NaOH	2,5	81	3,44

Tabela 12. Resultados dos testes de varredura para remoção de boro em óxido de grafeno (T=25,0±0,1°C; rotação=150±1 rpm; tempo=24h, C=100mg. L⁻¹, m=0,650g).



Figura 16. Percentuais de remoção de boro e capacidade adsortiva para as diferentes condições avaliadas: 1: OG, 2: CaCl₂OG, 3: OG + NaOH (pH=8,5), 4: OG + NaOH (pH=2,5), 5: CaCl₂OG + NaOH (pH=8,5), 6: CaCl₂OG + NaOH (pH=2,5) (T=25,0 \pm 0,1°C; rotação=150 \pm 1 rpm; tempo=24h, C=100mg. L⁻¹, m=0,650g).

Constatou-se que o pH inicial da superfície do adsorvente foi considerado um fator notável em influenciar a quantidade de íons de boro sendo adsorvidos pelo óxido de grafeno puro e modificado com cloreto de cálcio, uma vez que a adsorção de boro dependente do pH está principalmente relacionada aos grupos funcionais de superfície do adsorvente. Convém destacar que a superfície do óxido de grafeno produzido pelo método de oxidação é ácida devido aos processos envolvidos na produção do adsorvente. O percentual de remoção de boro foi aumentado cerca de 100% quando o pH da superfície do grafeno foi neutralizada com hidróxido de sódio. Um possível mecanismo para justificar esse aumento é que ao neutralizar a superfície do adsorvente, provavelmente o hidróxido de sódio reage com algumas hidroxilas que estão presentes na estrutura do OG, liberando alguns grupos para complexarem com o boro. Bem como, pode ocorrer a abertura dos anéis epóxi (KLEIN, 2016) presentes na superfície do OG, aumentando os sítios de complexação do boro.

Portanto, pode-se constatar que essa mudança de pH da superfície do adsorvente foi determinante no processo de remoção de boro. Por outro lado, observou-se que o processo de adsorção de boro em OG pode ocorrer em ampla faixa de pH da solução de boro, o que é vantajoso em nível industrial devido as variações de seus efluentes reais. Em pH 2,5 o percentual de remoção de boro e capacidade adsortiva foi de 80% 3,43 mg. g⁻¹ e em pH de 8,5 foi de 90% e 3,96 mg. g⁻¹, respectivamente. Com isso, o mecanismo de atração eletrostática foi descartado, uma vez que houve uma pequena diferença no percentual de remoção de boro (10%) em ambiente ácido (pH= 2,5) onde a espécie principal é a molécula de ácido bórico ($B(OH)_3$) não carregada, para ambiente básico (pH= 8,5) onde há predominância do ânion borato ($B(OH)_4^-$) (CHANG et al., 2020). Portanto, o possível mecanismo de adsorção é complexação.

Essa diferença de remoção do ácido bórico para o íon borato pode estar relacionada a maior estabilidade formada pelos complexos com o íon borato. Resultados semelhantes foram relatados por Chen *et al.* (2019). Esses autores afirmaram que o processo de adsorção pode ocorrer em ampla faixa de pH, mas a capacidade de adsorção de boro em pH baixo é pequena, o que indica o pH mais alto favoreceu a formação do íon borato e aumentou a capacidade de adsorção. Além disso, Bai *et al.*, (2020) também relataram que o boro adsorvido na resina Amberlite IRA 402 como um complexo tetraédrico é mais estável, já que a proporção do complexo tetraédrico é significativamente maior do que a do complexo triangular plano.

Convém ressaltar que a impregnação do cloreto de cálcio na superfície do grafeno contribuiu para o processo de adsorção, já que houve uma melhora no percentual de remoção de boro (94%) e na capacidade adsortiva (4,11 mg. g⁻¹). Nesse caso, o mecanismo proposto além da complexação do boro nos grupos hidroxilas do OG, acrescenta-se ainda a melhora na interação entre o boro com o adsorvente impregnado c om cálcio.

Portanto, o OG impregnado com CaCl₂ é um adsorvente alternativo para a remoção de boro em batelada e é uma contribuição para a literatura, visto que é um adsorvente inovador que foi testado pela primeira vez nesse trabalho. Por isso, no planejamento de experimentos foi testado diferentes concentrações CaCl₂ no OG.

5.3 Planejamento de Experimentos e Otimização

A partir da análise de hipóteses do planejamento fatorial completo com 3 fatores e 6 pontos centrais verificou-se a presença de curvatura a resposta eficiência de remoção do processo de adsorção de boro (p-valor=0,002), o que indica que os níveis escolhidos estão adequados para construção de uma superfície de resposta e obtenção de um modelo quadrático para avaliar as respostas. A **Tabela 13** mostra as condições experimentais utilizadas no DCCR e os resultados da eficiência de remoção de boro obtido em cada experimento.

Tabela 13. Arranjo experimental (DCCR) com resultados de eficiência de remoção de boro	$(C_0 = 100 \text{ mg. } L^{-1})$
25,0±0,1 °C, 150 rpm).	

Experimento	Massa de	pН	Concentração de	Remoção
	adsorvente (g)		cloreto de cálcio	de Boro
			(mg. g ⁻¹)	(%)
1	0,8000	6,5000	255,000	95,0000
2	0,4250	6,5000	255,000	66,7640
3	0,6479	4,4189	400,678	84,8943
4	0,4250	10,0000	255,000	87,2143
5	0,4250	6,5000	255,000	66,2485
6	0,6479	8,5811	109,322	93,9165
7	0,4250	6,5000	255,000	68,3107
8	0,4250	6,5000	255,000	66,4203
9	0,2020	4,4189	400,678	37,4635
10	0,4250	6,5000	255,000	68,4826
11	0,2020	4,4189	109,322	40,8146
12	0,6479	8,5811	400,678	94,5180
13	0,4250	6,5000	500,000	68,8500
14	0,4250	6,5000	255,000	66,5063
15	0,4250	6,5000	10,000	75,1847
16	0,2020	8,5811	400,678	55,2500
17	0,2020	8,5811	109,322	56,3671
18	0,0500	6,5000	255,000	18,6000
19	0,4250	3,0000	255,000	66,6781
20	0,6479	4,4189	109,322	87,2143

A **Tabela 14** apresenta a análise de variância (ANOVA), realizada para identificar os fatores significativos para as respostas de eficiência de remoção de boro.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	9	7584,48	842,72	540,46	0,000
Linear	3	7092,15	2364,05	1516,12	0,000
Massa	1	6552,23	6552,23	4202,09	0,000
рН	1	519,16	519,16	332,95	0,000
Concentração de cloreto	1	20,77	20,77	13,32	0,004
Quadrado	3	451,88	150,63	96,60	0,000
Massa * Massa	1	189,10	189,10	121,27	0,000
pH*pH	1	176,58	176,58	113,24	0,000
Concentração de	1	44,53	44,53	28,56	0,000
CaCl ₂ *Concentração de					
CaCl ₂					
Interação com 2 Fatores	3	40,45	13,48	8,65	0,004
Massa *pH	1	36,18	36,18	23,20	0,001
Massa * Concentração de	1	0,95	0,95	0,61	0,454
CaCl ₂					
pH* Concentração de	1	3,32	3,32	2,13	0,175
CaCl ₂					
Erro	10	15,59	1,56		
Falta de Ajuste	5	10,57	2,11	2,10	0,217
Erro Puro	5	5,03	1,01		
Total	19	7600,07			
Modelo	\mathbb{R}^2	99,79%	R ² _{Ajust} :	99,61%	

Tabela 14. Análise de variância do DCCR para eficiência de remoção de boro por óxido de grafeno ($C_0 = 100$ mg. L⁻¹,25,0±0,1 °C, 150 rpm).

Em que GL: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio e F: valor da estatística F. Fonte: Elaborada pelos autores.

Por meio da análise da **Tabelas 14**, pôde-se constatar que o modelo predito apresentou elevado valor do coeficiente de determinação (R^2_{Ajus}), indicando que o modelo de regressão pode

reproduzir cerca de 99,61% da variabilidade da eficiência de remoção de boro. Conforme Franco *et al.* (2018), na análise estatística, valores de p <0,05 indicam que o fator ou a interação tem influência significativa no processo, com 95% de nível de confiança e quanto maior o valor de F, melhor é a certeza de que os fatores explicam adequadamente a variação nos dados sobre sua média e que os efeitos estimados dos fatores são reais. Dessa forma, a qualidade do ajuste dos modelos foram ainda verificadas pelos valores de F e do p-valor para falta de ajuste do modelo, onde os valores de F igual a 2,10 implica que a falta de ajuste não é significativa em relação ao erro, além disso o p-valor de 0,217 está superior ao nível de significância de 5%. A falta de ajuste não significativa é desejável se o modelo é adequado, portanto isso indica que o modelo matemático é confiável para a previsão da eficiência de remoção de boro (DANIEL et al., 2018).

A partir da análise dos valores de p, foi possível verificar que a massa de adsorvente, pH e concentração de cloreto de cálcio na superfície do adsorvente foram significativos na adsorção de boro. Além disso, termo quadrático desses fatores e o efeito combinado entre massa e pH também são termos significativos do modelo para um nível de confiança de 95%. O percentual de remoção de boro pode estar relacionado às variáveis (pH, massa de adsorvente e concentração de cloreto de cálcio) e suas interações por meio da Equação 20. Esse modelo empírico estatístico é válido para a faixa de trabalho de condições operacionais desse estudo.

 $\% R = 26,65 + 187,25.A - 6,14.B - 0,0690.C - 72,86.A^{2} + 0,8080.B^{2} + 0,000083.C^{2} - 4,583.A.B + 0,0106.A.C + 0,00213.B.C$ (20)

onde % R é o percentual de remoção de boro, A é a massa de adsorvente e B é o pH da solução e C é a concentração de cloreto de cálcio na superfície do adsorvente

A Figura 17 mostra o gráfico de Pareto para os efeitos padronizados dos fatores sobre a variável de resposta (percentual de remoção de boro) (a) e a análise dos resíduos padronizados (b).



Figura 17. (a) Gráfico de Pareto para efeitos padronizados e (b) análise de resíduos para a eficiência de remoção de boro por adsorção em OG ($C_0 = 100$ mg. L⁻¹, 25,0±0,1 °C, 150 rpm.

A análise do gráfico de Pareto revelou que, comparado a outros fatores, o efeito massa de adsorvente impôs o maior impacto na eficiência de remoção de boro. Além disso, foi possível observar 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 (NAVES et al., 2017).

5.3.1 Análise dos efeitos principais

A Figura 18 mostra o comportamento da análise dos efeitos principais em cada um dos fatores das respostas analisadas.



Figura 18. Efeitos principais e interações do planejamento de experimentos DCCR para eficiência de remoção de boro por OG ($C_0 = 100$ mg. L⁻¹, 25,0±0,1 °C, 150 rpm).

Conforme observado, um aumento na dosagem de adsorvente afetou a adsorção de boro por CaCl₂OG. Esse aumento dos parâmetros está relacionado à presença de mais sítios de adsorção

disponíveis para a adsorção de boro (LIN *et al.*, 2017). O efeito do pH foi estudado da faixa de 4 a 10. Como mencionado anteriormente, o PCZ do CaCl₂OG foi em torno de 5,1. Portanto, em pH <5,1, a superfície do adsorvente fica carregada positivamente. Pelo contrário, em pH >5,1, a superfície ficaria carregada negativamente, resultando numa repulsão eletrostática na adsorção de boro. No entanto, Os resultados indicaram que a adsorção de boro é maior em valores de pH superiores a 5. Quando o pH é ácido, a presença abundante de íons H+ em solução, além do boro, resulta na adsorção simultânea de H+, o que dificulta a adsorção efetiva do boro. À medida que o pH aumenta, a concentração de íons H+ diminui, e ocorre um aumento progressivo das espécies OH–, favorecendo a formação de íons borato e a adsorção.

A variação da massa oscilou entre 20% e 95%, acompanhando as mudanças na dosagem do adsorvente, enquanto a alteração no pH apresentou uma variação moderada, de 68% a 87% apenas. Assim, é possível concluir que as variações no pH da solução não exercem uma influência tão significativa na eficiência da remoção de boro. Com isso, conforme pode ser observado também nos testes preliminares, a atração eletrostática não é o mecanismo dominante na remoção de boro.

O efeito referente à concentração de cloreto de cálcio na superfície do adsorvente não mostrou-se relevante para essa faixa de valor aplicada. Porém, isso não anula o fato de que a presença de CaCl₂ não seja um fator importante. Convém ressaltar a importância operacional do adsorvente impregnado com cloreto de cálcio que é a facilidade da separação do adsorvente da solução após a adsorção. A facilidade de filtração de um adsorvente é vantajosa, uma vez que podem resultar em menor consumo de energia, menos desgaste dos equipamentos de filtração e menos necessidade de manutenção, reduzindo, assim, os custos operacionais. Além disso, uma filtração eficiente significa menos tempo de inatividade do equipamento e menos interrupções no processo. Isso pode aumentar a produtividade global do sistema e melhorar a taxa de produção.

Foi detectado que existe uma intensa interação entre alguns fatores analisados, conforme apresentado na tabela de análise de variância e ilustrado na **Figura 18**. O percentual de remoção de boro é maior em condições de maiores dosagens de adsorvente e maiores valores de pH. Nessas condições, o boro teve contato com um número maior de sítios disponíveis para a adsorção.

As melhores respostas de eficiência de remoção de boro foram encontradas no ensaio 10, onde a concentração de cloreto de cálcio na superfície do adsorvente foi de 255 mg. g⁻¹, considerando um valor admissível de boro para o lançamento de efluentes em corpos hídricos, conforme recomendado pela Resolução n° 430 (2011) do CONAMA, de 5 mg. L⁻¹. O que significa que 0,8 g de CaCl₂OG foram capazes de tratar aproximadamente 30 mL de solução aquosa contendo boro até uma concentração inferior a 5 mg. L⁻¹ de boro, com eficiência de remoção de 98%.

5.3.2 Otimização

Ao empregar o método de Intersecção Normal de Fronteira (NBI) e variar iterativamente os pesos de 0 a 1 no modelo principal de otimização de média do percentual de remoção de boro e variância, foram obtidos resultados significativos, conforme apresentado na Tabela 15. A Figura 19 apresenta a Fronteira de Pareto, visualizando a relação entre a variância do processo e a remoção de boro. A distribuição equilibrada na fronteira destaca soluções não dominadas, proporcionando uma visão abrangente dos pontos ótimos.

Remoção de Boro	Variância	Massa de adsorvente	рН	Concentração CaCl ₂
(%)	(% ²)	(g)		(mg.g ⁻¹)
91,13	2,48	0,65	8,03	255,00
90,85	2,43	0,65	7,99	255,00
90,55	2,38	0,65	7,95	255,00
90,26	2,32	0,65	7,90	255,00
89,96	2,27	0,64	7,86	255,00
89,66	2,21	0,64	7,82	255,00
89,36	2,16	0,64	7,77	255,00
89,05	2,11	0,64	7,73	255,00
88,74	2,05	0,64	7,69	255,00
88,42	2,00	0,63	7,65	255,00
88,10	1,95	0,63	7,61	255,00
87,78	1,90	0,63	7,57	255,00
87,45	1,84	0,62	7,53	255,00
87,11	1,79	0,62	7,49	255,00
86,77	1,74	0,62	7,46	255,00
86,43	1,69	0,62	7,42	255,00
86,08	1,64	0,61	7,38	255,00
85,72	1,59	0,61	7,35	255,00
85,35	1,55	0,61	7,31	255,00
84,98	1,50	0,60	7,28	255,00
84,60	1,45	0,60	7,25	255,00
84,22	1,40	0,59	7,22	255,00
83,82	1,36	0,59	7,19	255,00
82,59	1,22	0,58	7,10	255,00
82,16	1,18	0,57	7,07	255,00
81,73	1,14	0,57	7,04	255,00
81,28	1,09	0,56	7,01	255,00
80,82	1,05	0,56	6,99	255,00
79,86	0,97	0,55	6,94	255,00
79,37	0,94	0,54	6,91	255,00
78,34	0,86	0,53	6,86	255,00
77,80	0,83	0,53	6,84	255,00
77,25	0,80	0,52	6,82	255,00
76,68	0,76	0,52	6,79	255,00

Tabela 15. Resultado da otimização da remoção de boro e variância pelo método NBI.

75,49	0,70	0,51	6,75	255,00
74,86	0,68	0,50	6,72	255,00
73,55	0,63	0,49	6,68	255,00
72,13	0,59	0,47	6,63	255,00
71,39	0,57	0,46	6,61	255,00
70,61	0,55	0,46	6,59	255,00
69,79	0,54	0,45	6,57	255,00
68,94	0,53	0,44	6,55	255,00
68,05	0,53	0,43	6,52	255,00



Figura 19. Fronteira de Pareto obtida pela otimização NBI. Condições do ponto destacado de pH de 0,03, massa de 0,650 g e concentração de cloreto de cálcio de 255 mg/g (T=25,0±0,1 °C; rotação=150±1 rpm; tempo=24h).

Dentre os pontos ótimos apresentados na Figura 19 e na Tabela 15, uma escolha estratégica foi realizada destacando o ponto que atende a razões práticas fundamentais do ponto de vista do processo. O ponto escolhido foi de pH=8,03, massa de adsorvente de 0,650 g, concentração de cloreto de cálcio de 255 mg/g e variância de 2,43 %. A opção por pH levemente básico, como adotado em pH 8 é vantajosa, pois se aproxima consideravelmente do pH original do efluente sintético. Esta proximidade representa uma economia substancial de produtos químicos, já que se evita a necessidade de correções significativas no pH do meio.

A massa de adsorvente selecionada, 0,650 g, demonstrou ser altamente eficaz na remoção de boro, atingindo cerca de 90% de eficiência. Esta eficiência de remoção é vantajosa em cenários industriais, destacando a capacidade do processo em alcançar resultados significativos. A eficácia na remoção de boro é crucial para garantir a conformidade com padrões regulatórios do Conama. A

concentração de cloreto de cálcio utilizada na preparação do adsorvente, fixada em 255 mg/g, destaca-se como uma das melhores concentrações, visto que, esta concentração contribui para a eficiência do processo de filtragem durante preparação do adsorvente, simplificando as operações e com isso, redução de custos associados ao processo.

Um detalhe relacionado a variância do processo associada a fronteira de Pareto, se encontra na possibilidade de utilizar de menores variâncias em processos com menor percentuais de adsorção, que possivelmente podem não atender a demanda de descarte dos órgãos de regulamentação ambientais. No entanto, há uma possibilidade da implementação de módulos de adsorção em série, que com menor variância podem chegar a remoções muito mais elevadas de boro. Um outro detalhe importante, é que como o processo foi inicialmente desenvolvido em escalas de bancada, um aumento de escala deveria manter a mesma variância associada ao processo nessa condição, possibilitando o uso de escalas piloto e com reduções consideráveis no custo do processo final. A menor variabilidade promove uma operação mais consistente e confiável, reduzindo riscos e aumentando a previsibilidade (NAVES et al., 2017).

A análise da carta de controle de valores individuais é uma ferramenta fundamental para monitorar a estabilidade do processo ao longo do tempo. Essa carta é comumente usada em controle estatístico de processos e fornece uma maneira eficaz de identificar padrões ou tendências que possam indicar variações não aleatórias no processo (PIMENTA et al., 2021). A **Figura 20** apresenta a carta de controle para valores individuais em relação aos resultados de remoção de boro obtidos com os experimentos do DCCR (a) e NBI (b). Nota-se uma oscilação significativa nos dados provenientes dos experimentos de remoção de boro para a superfície de resposta (**Figura 20-a**). Nesse cenário, a variabilidade é alta, e os limites de controle apresentam uma amplitude considerável de 120,5%. No entanto, ao utilizar os pontos determinados pelo NBI (**Figura 20-b**), observa-se uma notável redução na variabilidade, refletida na amplitude dos limites de controle, que agora é de 2,5%. Portanto, a modelagem e otimização utilizando o algoritmo NBI resultou em uma solução para o problema de otimização, de forma que a variância determinada a partir do erro padrão calculado pelo método dos mínimos quadrados ordinários foi minimizada e a remoção de boro foi maximizada (NAVES, 2018).



Figura 20. Carta de controle para valores individuais em relação aos resultados de remoção de boro obtidos com: (a) experimentos do DCCR e (b) NBI.

Para avaliar a consistência e eficiência das condições otimizadas pelo NBI, recorreu-se ao teste *Onde-Sample-T*. Após realizar 6 experimentos de validação do método, obteve-se uma média de remoção de 89,47%, com um desvio padrão de 0,7%. Em comparação com o valor predito pelo modelo (90,85%), fica evidente que a otimização foi eficaz. Esse resultado é corroborado pelo p-valor de 0,002, obtido no teste de hipótese. Esses achados reforçam a confiabilidade das condições otimizadas pelo NBI, indicando que a metodologia aplicada resultou em uma significativa melhoria no processo de remoção de boro.

Além disso, pelo gráfico de distribuição de probabilidade dos valores de remoção de Boro determinados a partir das diferentes condições experimentais no arranjo de superfície de resposta, é possível verificar que a distribuição é normal, indicando como já discorrido anteriormente que o

erro tipo I não afetou diretamente as respostas finais, demonstrado principalmente pelo valor de pvalue de 0,088, ou seja, maior que 0,05 que representa o nível de significância. O desvio padrão apresentado na **Figura 21** (a) é de 20, valor esse que quando o processo for aplicado em maiores escalas, pode conduzir a instabilidades no processo, e consequentemente, variações abruptas na concentração de boro descartadas ao final do processo de adsorção. A partir da otimização há uma grande redução na variabilidade do processo conforme apresenta **Figura 21** (b), facilmente observável com desvio padrão de 0,92. Sendo assim, após aplicação da otimização de média e variancia do processo, há uma redução de aproximadamente 95,2%.



Figura 21. Gráfico de distribuição de probabilidade dos valores de remoção de Boro determinado (a) a partir das diferentes condições experimentais no arranjo de superfície de resposta e (b) após a otimização.

5.4 Cinética da remoção de boro por CaCl₂OG

O estudo cinético de adsorção de boro em óxido de grafeno modificado com cloreto de cálcio foi realizado nas condições otimizadas no planejamento experimental. Dessa forma, as condições experimentais foram: soluções aquosas diluídas de boro na concentração inicial de 100 mg. L⁻¹, pH 8,5 e temperatura ambiente (25 °C). Os resultados para a remoção percentual de boro e capacidades de adsorção em função do tempo estão apresentados na **Figura 22**.



Figura 22. (a) Remoção percentual de boro e (b) Capacidade adsortiva em função do tempo a 25,0±0,1 °C (m=0,650 g, pH=8,5±0,1, C₀= 100±1 mg. L⁻¹, 150±1 rpm).

A partir da **Figura 22**, observa-se uma rápida taxa de remoção de boro e o equilíbrio é atingido em aproximadamente 4 horas, com capacidade adsortiva de 4,32 mg. g⁻¹ e 91% de remoção de boro. No entanto, é possível constatar que aproximadamente 75% da capacidade de adsorção no equilíbrio ocorre nos primeiros 30 minutos. Esse comportamento é atribuído à maior disponibilidade de sítios ativos no início da adsorção(BABIKER et al., 2019).

Para obter a modelagem cinética aplicável ao sistema e elucidar acerca da taxa de adsorção do boro em CaCl₂OG, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais. A **Figura 23** apresenta os ajustes aos modelos cinéticos e a **Tabela 16** lista os parâmetros cinéticos obtidos na modelagem cinética não linear e os coeficientes de correlação R², onde os valores experimentais de q_e também são listadas.


Figura 23. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (a) e ajuste linear do modelo cinético de difusão intrapartícula (b) para adsorção de boro em óxido de grafeno modificado com cloreto de cálcio a $25,0\pm0,1$ °C (m=0,650 g, pH=8,5±0,1, C₀= 100 ± 1 mg. L⁻¹, 150 ± 1 rpm).

Tabela	16.	Parâmetros	cinéticos	para	adsorção	de b	oro	por em	óxido	de	grafeno	modificado	o com	cloreto	de	cálcio a
25,0±0,	1 °C	(m=0,650	g, pH=8,5	±0,1,	$C_0 = 100$	±1 m	g. L [.]	⁻¹ , 150±	1 rpm)).						

	Р	arâmetros de pdeu	do-segunda ordem	
(g.mg	k_2 g^{-1} . min $^{-1}$)	(m	Parâmetro Estatístico	
Valor 1,23	Erro padrão 0,09	Valor 4,37	R ² 0,98	
	Pa	arâmetros de pdeuc	lo-primeira ordem	
(g.mg	k_1 g^{-1} . min $^{-1}$)	(m	$q_e g g^{-1}$)	Parâmetro Estatístico
Valor 3,44	Erro padrão 0,004	Valor 4,12	R ² 0,89	
		Parâmetros	de Elovich	
(mg	a g^{-1} .min $^{-1}$)	(g	Parâmetro Estatístico	
Valor 998,93	Erro padrão 1,56	Valor 2,31	Erro padrão 0,035	R ² 0,78
	P	arâmetros de Difus	ão Intrapartícula	
(mg g	$K_{g^{-1}.min^{-1}})$		С	Parâmetro Estatístico
Valor 2,73	Erro padrão 0,08	Valor 0,80	Erro padrão 0,02	R ² 0,99

Pode-se observar, por meio da **Figura 23**, que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve um mecanismo de adsorção relativamente rápido no início e próximo ao final, há um distanciamento entre o modelo e os dados experimentais, ocasionando um bom ajuste apenas para os dados iniciais do processo de adsorção. Dessa forma, para o processo de adsorção de boro, o modelo de pseudoprimeira ordem não é adequado para todo o intervalo avaliado. Esse mesmo mecanismo, pode ser melhor descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, na qual descreve-se um processo de adsorção que tenha uma etapa final mais lenta, ocasionada por ligações químicas que ocorrem em uma velocidade mais lenta.

De fato, conforme os dados apresentados na **Tabela 16**, constatou-se que os modelos de pseudo-primeira ordem e Elovich apresentaram coeficientes de correlação R² baixos, portanto estes modelos não se ajustam aos dados experimentais da adsorção de boro usando o CaCl₂OG. Em contraste, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um bom ajuste (R²=0,98) e boa concordância entre os valores calculados e os valores experimentais de q_e.

O modelo de pseudo-segunda-ordem é frequentemente aplicado quando o processo de adsorção envolve interações químicas, como a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato. De fato, conforme pode ser observado nas caracterizações do adsorvente, a superfície do adsorvente é heterogênea. Além disso, a transferência de elétrons entre as moléculas de boro e CaCl₂OG pode ocorrer e a taxa de adsorção depende em grande parte dos grupos funcionais hidroxilas e epóxi disponíveis na superfície do adsorvente.

Babiker et al. (2019) também relataram melhores ajustes aos modelos de pseudo-segunda ordem para a adsorção de boro usando como adsorvente borracha residual de pneus. Os autores relataram um rápido aumento do percentual de remoção de boro até 30 min, e o tempo de equilíbrio foi de 65 min. Sheng et al. (2021) desenvolveram um polímero modificado com grupos m-diol de pequeno tamanho no polímero poli(VBC-DVB) unidimensional e encontraram uma capacidade de adsorção de 8,99 mg. g⁻¹ em soluções fracamente alcalinas e um tempo de equilíbrio de 120min. Conforme os autores, o modelo de pseudo-segunda ordem também ajustou-se melhor do que o modelo de pseudo-primeira ordem, demonstrando que o processo de adsorção pertence à reação química e o boro foi removido reagindo com os grupos m-diol do adsorvente. Além disso, no trabalho desenvolvido por Luo et al. (2021) partículas de poliacrilonitrila enxertadas com glicose e glicidol por síntese hidrotérmica foram sintetizadas para produzir adsorventes para remover boro, os autores relataram uma capacidade adsortiva de 20,91 m.g⁻¹ e um tempo de equilíbrio de 120 min. Neste trabalho, a adsorção de boro foi efetivamente descrita pela isoterma de Langmuir e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor.

Os resultados cinéticos também foram ajustados ao modelo de difusão intrapartícula para avaliar se o mecanismo de difusão estava envolvido no processo de adsorção de boro no CaCl₂OG. Conforme apresentado na **Figura 23** (b) foi possível obter um gráfico com mais de uma região linear, indicando que mais de uma etapa está presente na adsorção. A primeira etapa é representada pela difusão da solução de boro para a superfície externa dos CaCl₂OG ou adsorção

instantânea, conforme pode ser observado na **Figura 23 b-I** os resultados mostraram que o a cinética inicialmente foi rápida, pois a adsorção, para esse caso, ocorre, preferencialmente, na superfície do material adsorvente. Já a segunda é o estágio de adsorção gradual onde a difusão intrapartícula é limitante. Por fim, a última fase é a de equilíbrio com a diminuição da difusão intrapartícula causada pela baixa concentração de boro na solução e menor disponibilidade de sítios de adsorção. O gráfico não passa pela origem, constante C diferente de zero, o que mostra ainda que a difusão intrapartícula não é a única etapa de controle da taxa e outros processos podem controlar a taxa de adsorção (WEBER; MORRIS, 1962).

Lyu et al., (2017) estudaram o processo de adsorção de boro pela estrutura zeolítica de imidazolato, e utilizaram o modelo cinético de difusão intrapartícula, a fim de se determinar qual etapa limita a adsorção. Esses autores também constataram que o mecanismo de difusão intrapartícula não foi a etapa determinante da velocidade de adsorção.

5.5 Estudos de equilíbrio e isotermas de adsorção

Os testes de adsorção para obtenção das isotermas na temperatura de $25,0\pm0,1^{\circ}$ C foram realizados em diferentes razões sólido-líquido, sob agitação constante em *shaker* a 150 ± 1 rpm por 4 horas, tempo suficiente para se atingir o equilíbrio, conforme o estudo cinético. A **Figura 24** apresenta os percentuais de remoção de boro em função da razão sólido/líquido e da capacidade adsortiva, utilizando o CaCl₂OG como adsorvente.



Figura 24. Remoção percentual de boro e capacidades adsortivas para diferentes razões sólido-líquido (T=25,0±0,1 °C, pH=8,5±0,1, C0= 100±1 mg. L 1, 150±1 rpm).

A partir da **Figura 24**, nota-se que a remoção é favorecida com o aumento da dose, chegando a 99±1% de remoção para a maior razão sólido líquido (40 g/kg), comprovando o resultado obtido

a partir do planejamento experimental, em que, maiores massas de adsorvente acarretaria em um aumento da remoção de boro. Isto ocorreu devido ao aumento da quantidade do adsorvente, o que resultou em uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorver o contaminante. Pode-se observar que a remoção percentual do poluente aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente, no entanto, a capacidade adsortiva diminui. Isto pode ser devido ao fato de que os poros do adsorvente não são totalmente utilizados em doses mais altas de adsorvente (Babiker et al. 2019). Babiker et al. (2019) também relataram a correlação positiva de percentagem de remoção de boro com dosagem adsorvente em seu trabalho, usando como adsorvente resíduos de borracha de pneu.

Para estudar a ligação entre a capacidade adsortiva de boro (q_e) e a concentração de equilíbrio na solução (C_e), os modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin foram utilizados para descrever os dados experimentais. Os valores dos parâmetros obtidos para cada modelo, o valor do coeficiente de determinação R^2 e o valor do erro padrão de cada parâmetro, para a adsorção de boro por CaCl₂OG, que indicam a adequação do modelo aos dados experimentais estão resumidos na **Tabela 17** e os ajustes não lineares aos dados experimentais são mostrados na **Figura 25.**



Figura 25: Isotermas de adsorção para remoção de boro em $CaCl_2OG$ (T=25,0±0,1 °C, pH=8,5±0,1, C0= 100±1 mg. L 1, 150±1 rpm).

Tabela 17. Parâmetros de isotermas de boro por CaCl₂OG (T=25,0±0,1 °C, pH=8,5±0,1, C0= 100±1 mg. L 1, 150±1 rpm).

		Freun	dlich	
K _f	(L.mg ⁻¹)		n	Parâmetro Estatístico
Valor	Erro padrão	ValorErro padrão1,340,015		\mathbb{R}^2
0,92	0,004			0,98
		Lang	nuir	
q _{max}	$(mg. g^{-1})$	K (L.mg ⁻¹)	Parâmetro Estatístico
Valor	Erro padrão Valor		Erro padrão	\mathbb{R}^2
30,00	0,21	0,02	0,0003	0,96
		Tem	kin	
Kt	(L.mg ⁻¹)		n _t	Parâmetro Estatístico
Valor	Erro padrão	Valor	Erro padrão	\mathbb{R}^2
0,07	0,0040	10	0,013	0,95

Analisando-se a **Figura 25**, pode-se constatar que o formato da curva indica um equilíbrio favorável com isoterma do tipo I (b), indicando que a capacidade de adsorção do CaCl₂OG é alta, mesmo quando a concentração de boro na solução for baixa (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 2005). Por meio da avaliação do elevado valor do coeficiente de determinação (R^2 =0,98) apresentado na **Tabela 17**, pode-se constatar que o modelo de Freundlich foi o mais eficiente em descrever o sistema. Esse modelo é amplamente utilizado para descrever o processo de adsorção em superfícies heterogêneas causado pela presença de diferentes grupos funcionais na superfície e diversas interações adsorvente-adsorvato. O modelo de Freundlich indicou, por meio do parâmetro n, uma boa afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente e adsorção favorável, uma vez que na adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10 (NASCIMENTO, 2014). Na **Tabela 17**, o valor de n obtido foi de 1,34, o que indica a adsorção benéfica de boro pelo CaCl₂OG.

Além disso, pode-se constatar que o valor entre a capacidade máxima teórica da isoterma de Langmuir ($q_m=30\pm0,21$ mg. g⁻¹) não se correlacionou bem com a capacidade de adsorção experimental ($q_e=17,38\pm0,03$ mg. g⁻¹). Segundo Alatalo *et al.* (2013) o desvio entre as capacidade máximas de adsorção teórica e experimental está provavelmente relacionado à heterogeneidade do adsorvente.

De maneira geral, os resultados da capacidade máxima de adsorção, utilizando como adsorvente o óxido de grafeno modificado com cloreto de cálcio, foram bastante promissores, apresentando uma alta capacidade de adsorção experimental ($q_e=17,38\pm0,03$ mg. g⁻¹). Quando comparado com os adsorventes que são mais difíceis de serem produzidos reportados na literatura, conforme apresentado na **Tabela 18**, na maioria das vezes possui valores maiores de capacidade adsortiva. Além disso, o CaCl₂OG tem a vantagem de ser facilmente removido da solução por filtração simples, facilitando seu reaproveitamento e reduzindo a poluição secundária.

Material adsorvente	Impregnação	Q _{max} (mg. g ⁻ ¹)	Concentração Inicial (mg. L ⁻¹)	рН	Referência
Amberlite IRA 402	4,5-dihidroxi-1,3- benzenodissulfonato dissódico	21,25	120	8	Bai <i>et al</i> . (2020)
Nanomagnetita (Fe3O4)	NMDG	8,44	50	8	Abba <i>et al.</i> (2021)
Nanocristal ZIF-67	-	579,8	5000	4	Zhang <i>et al.</i> (2019)
Quitosana	Lantânio (III)	11.1	100	5	Kluczca et al. (2019)
Carvão de ossos bovinos	-	0.24	19	7.7	Valverde <i>et</i> <i>al.</i> (2022)
Óxido de grafeno	Cloreto de cálcio	17,38	100	8,5	Este estudo

Tabela 18. Comparação das capacidades de adsorção de boro relatadas neste estudo e em outros trabalhos anteriores.

Conforme pode-se observar na **Tabela 18**, as capacidades adsortivas dos trabalhos para a remoção de boro encontrados na literatura variam de 0,24 a 579,8 mg. g⁻¹. Essa diferença pode ser devido ao tipo de adsorvente, grupo funcional, composição do adsorvente e principalmente a concentração inicial de trabalho. Por exemplo, no trabalho de Valverde *et al.* (2022) relataram a capacidade de adsorção de boro em carvão de ossos bovinos de 0,24 mg. g⁻¹ na condição de concentração inicial de 19 mg. L⁻¹. No entanto, Zhang *et al.* (2019) relataram a maior capacidade de adsorção de boro já encontrada, de 579,80 mg. g⁻¹ na concentração inicial de boro de 5000 mg. L⁻¹ usando um nanocristal ZIF-67 à base de cobalto. Essa diferença entre as capacidades adsortivas está relacionada a diferença de concentração desses trabalhos, que é de aproximadamente 268 vezes. 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).

Abba *et al.* (2021) sintetizaram nanomagnetita (Fe₃O₄) a partir de cavacos de aço fresados e a maior capacidade de adsorção de 8,44 mg. g^{-1} com eficiência de remoção de 84% foi alcançada em pH 8. Segundo os autores, o modelo de Freundlich modelo ajustou melhor os dados de adsorção, indicando que a adsorção de boro pode ser um adsorção de superfícies irregulares. Kluczka et al.(Kluczka et al., 2019) também investigaram a remoção de boro por adsorção e encontraram a capacidade de adsorção de boro em compósitos de quitosana modificados com íons de lantânio (III) de 11,1 mg. g^{-1} em pH 5. É importante destacar que o pH é um fator notável em influenciar no mecanismo de adsorção de boro e os valores de pH variam muito, no entanto não é desejável trabalhar com valores de pH extremos. Valores de pH próximos a neutralidade são mais atrativos para aplicação industrial, representando economia de produtos químicos.

5.6 Mecanismo de Remoção De Boro

Com base na literatura estudada e nos resultados obtidos no presente trabalho um mecanismo foi proposto para a remoção de boro de solução aquosa para o óxido de grafeno impregnado com cloreto de cálcio. A **Figura 13** apresenta uma ilustração conceitual do mecanismo de adsorção proposto.

O pH da solução é um fator que influencia altamente o processo de adsorção de boro, pois os valores de pH afetam a morfologia da superfície de materiais adsorventes e contaminantes, como os efeitos sobre o grau de ionização e estrutura dos poluentes, bem como os grupos funcionais de superfície, cargas de superfície e sítios ativos do adsorvente (Luo et al., 2021). Portanto, para a compreensão do mecanismo do boro em óxido de grafeno é necessário abordar o comportamento do boro com as mudanças de pH.

Constatou-se que o pH inicial da superfície do adsorvente foi considerado um fator notável em influenciar a quantidade de íons de boro sendo adsorvidos pelo óxido de grafeno puro e modificado com cloreto de cálcio, uma vez que a adsorção de boro dependente do pH está principalmente relacionada aos grupos funcionais de superfície do adsorvente.

Conforme pode ser observado, com o aumento do pH (de condições ácidas para básicas) a remoção de boro aumenta. Isso pode ser explicado da seguinte maneira. O PCZ do OGCaCl₂ é cerca de 5,1 (apresentado anteriormente). Portanto, sua carga superficial é positiva em pH <5,1 e negativa em pH> 5,1. Por outro lado, o boro está presente na água como uma mistura de ácido bórico $(B(OH)_3)$ e borato $(B(OH)_4^-)$, com as quantidades relativas de cada espécie dependendo do pH. A espécie principal é a molécula $(B(OH)_3)$ não carregada para pH inferior a 9,2, enquanto para valores de pH superiores a 9,2, o ânion $(B(OH)_4^-)$ totalmente hidratado é a espécie principal (CHANG et al., 2020). O aumento do pH provoca a diminuição da concentração de $(B(OH)_3)$ e o aumento da concentração de $(B(OH)_4^-)$ (Fig. 1). Apesar da carga superficial negativa do adsorvente em pH> 5,1, tanto o ácido bórico quanto o íon borato reagem com grupos hidroxila na superfície do OGCaCl₂. Portanto, a ligação de hidrogênio entre as moléculas de oxigênio e hidrogênio é a razão significativa para a adsorção do ácido bórico em meio ácido e básico resultando no éster de ácido bórico e no monoéster de borato. Além da formação dos ésteres, o boro também pode formar

complexos com o cálcio que foi impregnado ao adsorvente. A Figura 26 ilustra os mecanismos mencionados.



Figura 26. Ilustração conceitual de mecanismos de adsorção de boro em óxido de grafeno.

5.7 Regeneração do adsorvente

Os resultados da adsorção de reciclagem são exibidos na **Figura 27**. Após três ciclos, o percentual de remoção de boro e capacidade adsortiva atingiram 89% e 90% de seus valores iniciais, respectivamente, indicando um desempenho cíclico do adsorvente estudado. Convém ressaltar que o ácido clorídrico 1M também foi empregado para regenerar o adsorvente, no entanto não apresentou uma diferença significativa na recuperação do adsorvente em relação ao HCl 0,1M. Embora ambas as soluções ácidas pudessem efetivamente regenerar o adsorvente, foi definido o HCl 0,1M como eluente pela questão de economia de reagentes químicos.

Muitos trabalhos que estudaram a remoção de boro por adsorção também fizeram um estudo de regeneração do adsorvente. Por exemplo, a resina modificada desenvolvida por Bai *et al.* (2020) demonstrou 84% de sua capacidade inicial de adsorção de boro após quatro ciclos de adsorção-regeneração. No entanto, nem todos os adsorventes tem uma boa capacidade de reciclabilidade, Wahib *et al.* (2021) sintetizaram um adsorvente contendo nanocristais de celulose (CNC) isolados de caroços de tâmara (DP) funcionalizados por líquido iônico (LI) e apresar de terem encontrado uma alta capacidade adsortiva, relataram que o adsorvente não pode ser efetivamente reutilizado novamente, já que a eficiência de dessorção obtida pelos autores foi próxima de zero.

Em suma, pode-se constatar que o CaCl₂OG mostrou um grande potencial de regeneração, podendo economizar recursos consideráveis. Isso é especialmente relevante em processos industriais nos quais o adsorvente é caro ou difícil de substituir. Além disso, a regeneração evita a necessidade de descarte frequente do adsorvente, reduzindo os custos de operação.



Figura 27. Resultados para a remoção de boro e capacidade adsortiva na regeneração do adsorvente por 3ciclos.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo investigar a remoção de boro de solução aquosa. A partir dos resultados obtidos nos ensaios de varredura, pôde-se observar que os maiores percentuais de remoção de boro e de capacidade adsortiva, foram alcançados para o óxido de grafeno impregnado com cloreto de cálcio. Isto pode ser explicado pela composição diferenciada desse material, comparativamente aos demais.

Com a análise de DRX foi possível observar o OG é um material de estrutura cristalina, com carbonos altamente orientados, pois apresentou picos finos e pouco ruído. No entanto pode-se constatar que o difratograma do óxido de grafeno impregnado com cloreto de cálcio possui dificuldades observacionais pois a impregnação, em geral, resulta em material ainda mais esfoliado. A partir do estudo da microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se o aspecto de folhas parcialmente transparentes, com rugas e dobras na superfície que ocorre devido às interações entre grupos funcionais oxigenados epóxi, hidroxila e carbonil, presentes entre as folhas. O pH inicial da amostra, a concentração de cloreto de cálcio e a massa de adsorvente demonstraram que são variáveis significativas no processo de adsorção de boro. O modelo predito pela superfície de resposta apresentou um ajuste satisfatório ($R^2_{Ajust} = 98\%$) para representar a remoção percentual de boro por CaCl₂OG nas condições adotadas (T=25,0±0,1 °C; rotação=150±1 rpm; tempo=24h). Entre os pontos ótimos apresentados na fronteira de Pareto escolheu-se o que apresentou como respostas 90% de remoção de boro e variância de 2,43%². Para esse ponto, as condições foram: pH inicial da amostra de 8,03, massa de adsorvente de 0,650 g e concentração de cloreto de cálcio de 255 mg. g⁻

¹. Observou-se uma rápida taxa de remoção de boro e o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 4 horas, com capacidade adsortiva de 4,32 mg. g⁻¹ e 91% de remoção de boro. O modelo de pseudosegunda ordem descreveu melhor os dados cinéticos. O percentual de remoção de boro no processo de adsorção em batelada foi maior com o aumento da razão sólido/líquido, devido à maior disponibilidade de sítios ativos e maior oportunidade de contato adsorvente-adsorvato, chegando a $99\pm1\%$ para a maior razão avaliada (40 g/kg). A adsorção de boro foi bem representada pelo modelo de Freundlich, sugerindo a existência de heterogeneidade na superfície do material adsorvente. Os parâmetros das isotermas sugerem adsorção favorável, e a máxima capacidade de adsorção experimental foi de 17,38±0,03 mg. g⁻¹. Pode-se constatar que o CaCl₂OG mostrou um grande potencial de regeneração, podendo economizar recursos consideráveis. Após três ciclos, o percentual de remoção de boro e capacidade adsortiva atingiram 89% e 90% de seus valores iniciais, respectivamente, indicando um desempenho cíclico do adsorvente estudado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBA, Mohammed Umar; MAN, Hasfalina Che; AZIS, Raba'Ah Syahidah; IDRIS, Aida Isma; HAMZAH, Muhammad Hazwan; ABDULSALAM, Mohammed. Synthesis of nano-magnetite from industrial mill chips for the application of boron removal: Characterization and adsorption efficacy. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, *[S. l.]*, v. 18, n. 4, p. 1–18, 2021. DOI: 10.3390/ijerph18041400.

ABBASI, Amin; YAHYA, Wan Zaireen Nisa; NASEF, Mohamed Mahmoud; MONIRUZZAMAN, Muhammad; GHUMMAN, Ali Shaan Manzoor; AFOLABI, Haruna Kolawole. Boron removal by glucamine-functionalized inverse vulcanized sulfur polymer. **Reactive and Functional Polymers**, *[S. l.]*, v. 177, n. March, p. 105311, 2022. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105311.

ABDI, Jafar; VOSSOUGHI, Manouchehr; MAHMOODI, Niyaz Mohammad; ALEMZADEH, Iran. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 326, p. 1145–1158, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.054.

ADEYI, Abel Adekanmi; JAMIL, Siti Nurul Ain Md; ABDULLAH, Luqman Chuah; IBRAHIM, Nik Nor Liyana Nik; NOUROUZI, Mohsen. Efficient sequestration of boron from liquid phase by amidoxime-functionalized poly(acrylonitrile-co-acrylic acid): experimental and modelling analyses. **Water Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 85, n. 10, p. 3055–3071, 2022. DOI: 10.2166/wst.2022.162.

AHMAD, Ayesha Y.; AL-GHOUTI, Mohammad A.; KHRAISHEH, Majeda; ZOUARI, Nabil. Development and application of bio-waste-derived adsorbents for the removal of boron from groundwater. **Groundwater for Sustainable Development**, *[S. l.]*, v. 18, n. March, p. 100793, 2022. DOI: 10.1016/j.gsd.2022.100793.

AL-AFY, Nour; SERESHTI, Hassan. Rapid removal of boron from environmental water samples using magnetic graphene oxide: Optimized by central composite design. **Desalination and Water Treatment**, *[S. l.]*, v. 153, n. January, p. 65–75, 2019. DOI: 10.5004/dwt.2019.23948.

ALARDHI, Saja M.; ALBAYATI, Talib M.; ALRUBAYE, Jamal M. Heliyon Adsorption of the methyl green dye pollutant from aqueous solution using mesoporous materials MCM-41 in a fi xedbed column. Helivon, *[S. l.*], v. 6. n. January, p. e03253, 2020. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03253. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03253.

ALATALO, Sara Maaria; REPO, Eveliina; MÄKILÄ, Ermei; SALONEN, Jarno; VAKKILAINEN, Esa; SILLANPÄÄ, Mika. Adsorption behavior of hydrothermally treated municipal sludge & pulp and paper industry sludge. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 147, p. 71–76, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.034. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.034.

ALI, Zain; SUNBUL, Yasmeen Al; PACHECO, Federico; OGIEGLO, Wojciech; WANG, Yingge; GENDUSO, Giuseppe; PINNAU, Ingo. Defect-free highly selective polyamide thin- fi lm composite membranes for desalination and boron removal. **Journal of Membrane Science**, *[S. l.]*, v. 578, n. October 2018, p. 85–94, 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.02.032. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.032.

ANDREA, Marcela; FRANCO, Espina De; CARVALHO, Cassandra Bonfante De; BONETTO, Mariana Marques; SOARES, Rafael De Pelegrini; F, Liliana Amaral. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fi xed-bed column : Isotherms , thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *[S. l.]*, v. 181, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.138.

ANSARI, Pariza; AZAMAT, Jafar; KHATAEE, Alireza. Separation of perchlorates from aqueous solution using functionalized graphene oxide nanosheets: a computational study. **Journal of Materials Science**, *[S. l.]*, v. 54, n. 3, p. 2289–2299, 2019. DOI: 10.1007/s10853-018-3045-2.

ANTONIO PEDREIRA ARAUJO JUNIOR, Marcos; KATERINE DE CARVALHO LIMA LOBATO, Ana. **O GRAFENO: MEIOS DE OBTENÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA**. [s.l: s.n.]. Disponível em: http://www.revistas.unifacs.br/index.php/sepa.

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,. [s.l: s.n.].

BABIKER, Elkhatab; AL-GHOUTI, Mohammad A.; ZOUARI, Nabil; MCKAY, Gordon. Removal of boron from water using adsorbents derived from waste tire rubber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 7, n. 2, p. 102948, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102948. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102948.

BAI, Shuqin; HAN, Jue; DU, Cong; LI, Jiaxin; DING, Wei. Removal of boron and silicon by a modified resin and their competitive adsorption mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, v. 27, n. 24, p. 30275–30284, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-09308-9.

BAI, Shuqin; LI, Jiaxin; DING, Wei; CHEN, Shuxuan; YA, Ru. Chemosphere Removal of boron by a modified resin in fixed bed column : Breakthrough curve analysis using dynamic adsorption models and artificial neural network model. *[S. l.]*, v. 296, n. 16, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134021.

BRASIL. Resolução CONAMA no. 430, de 13 de maio de 2011.Diário Oficial da União. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília. *[S. l.]*, 2011. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf. Acesso em: 22 nov. 2023.

BRIOCHE, Amanda S. 2018 Minerals Yearbook. [S. l.], n. August, 2021.

CHANG, Hau-ming; CHEN, Shiao-shing; CAI, Zhi-sheng; CHANG, Wen-shing; SINHA, Saikat; CONG, Nguyen; LI, Chi-wang; PASWAN, Mithilesh. Iodide recovery and boron removal from thin- fi lm transistor liquid crystal display wastewater through forward osmosis. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 258, p. 120587, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120587. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120587.

CHA-UMPONG, Withita; DONG, Guangxi; RAZMJOU, Amir; CHEN, V. Effect of oscillating temperature and crystallization on graphene oxide composite pervaporation membrane for inland brine desalination. **Journal of Membrane Science**, *[S. l.]*, v. 588, 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117210.

CHEN, Ming; DOLLAR, Orion; SHAFER-PELTIER, Karen; RANDTKE, Stephen; WASEEM, Saad; PELTIER, Edward. Boron removal by electrocoagulation : Removal mechanism , adsorption models and factors in fl uencing removal. **Water Research**, *[S. l.]*, v. 170, p. 115362, 2020. a. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115362.

CHEN, Ming; DOLLAR, Orion; SHAFER-PELTIER, Karen; RANDTKE, Stephen; WASEEM, Saad; PELTIER, Edward. Boron removal by electrocoagulation : Removal mechanism , adsorption models and factors in fl uencing removal. **Water Research**, *[S. l.]*, v. 170, p. 115362, 2020. b. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115362. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115362.

CHEN, Tao; WANG, Qingfeng; LYU, Jiafei; BAI, Peng; GUO, Xianghai. Separation and Puri fi cation Technology Boron removal and reclamation by magnetic magnetite (Fe 3 O 4) nanoparticle : An adsorption and isotopic separation study. **Separation and Purification Technology**, *[S. l.]*, v. 231, n. January 2019, p. 115930, 2020. c. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115930. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115930.

CHEN, Zhihe; ZENG, Bingchuan. Characteristics of micro-interface adsorption kinetics between sediments and Cu ions. **International Journal of Sediment Research**, *[S. l.]*, v. 32, n. 1, p. 82–89, 2017. DOI: 10.1016/j.ijsrc.2016.06.003.

DANIEL, Mark; LUNA, G. De; FUTALAN, Cybelle M.; DAYRIT, Raymond A.; EARVIN, Angelo; CHOI, S.; WAN, Meng-wei. Evaluation of continuously mixed reactor con fi gurations in the oxidative-adsorptive desulfurization of diesel fuel: Optimization and parametric studies. Journal of Cleaner **Production**, [S. *l.*], 203, p. 664–673, 2018. DOI: v. 10.1016/j.jclepro.2018.08.287. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.287.

DEMEY, Hary; BARRON-ZAMBRANO, Jesus; MHADHBI, Takoua; MILOUDI, Hafida; YANG, Zhen; RUIZ, Montserrat; SASTRE, Ana Maria. Boron removal from aqueous solutions by using a novel alginate-based sorbent: Comparison with Al2O3 particles. **Polymers**, *[S. l.]*, v. 11, n. 9, 2019. DOI: 10.3390/polym11091509.

DREYER, Daniel R.; PARK, Sungjin; BIELAWSKI, Christopher W.; RUOFF, Rodney S. The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 2010. DOI: 10.1039/b917103g.

EYRING, E. M.; WHITTAKER, M. P. Temperature Jump. [S. l.], v. 1034, n. 3, p. 1128–1132, 1963.

FAROOQ, Muhammad Arsalan; NÓVOA, Henriqueta; ARAÚJO, António; TAVARES, Sergio M. O. An innovative approach for planning and execution of pre-experimental runs for Design of

Experiments. European Research on Management and Business Economics, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 155–161, 2016. DOI: 10.1016/j.iedee.2014.12.003.

FONSECA, Leandro C.; DE SOUSA, Marcelo; MAIA, Djalma L. S.; VISANI DE LUNA, Luis; ALVES, Oswaldo L. Understanding the driving forces of camptothecin interactions on the surface of nanocomposites based on graphene oxide decorated with silica nanoparticles. **Nanoscale Advances**, *[S. l.]*, v. 2, n. 3, p. 1290–1300, 2020. DOI: 10.1039/c9na00752k.

FRANCISKI, Mauro A.; PERES, Enrique C.; GODINHO, Marcelo; PERONDI, Daniele; FOLETTO, Edson L.; COLLAZZO, Gabriela C.; DOTTO, Guilherme L. Development of CO2 activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, *[S. l.]*, v. 78, p. 630–638, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.06.040.

FREITAS, Emanuelle Dantas De; ALMEIDA, Hewellyn Joacy De; VAZ, Zeferino. Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fi xed bed fl ow-through column. *[S. l.]*, v. 171, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.036.

GA, Jen; JAPIP, Susilo; LUO, Lin; CHUNG, Tai-shung; WEBER, Martin; MALETZKO, Christian. Separation and Puri fi cation Technology Hydroxyl-terminated poly (ethyleneimine) polymer enhanced ultra fi ltration for boron removal. **Separation and Purification Technology**, *[S. l.]*, v. 222, n. January, p. 214–220, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.04.006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.006.

GAO, Xing; HASSAN, Iram; PENG, Yutao; HUO, Shouliang; LING, Lan. Behaviors and influencing factors of the heavy metals adsorption onto microplastics : A review. Journal of Cleaner Production, [S. l.], v. 319, n. August, p. 128777, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128777. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128777.

GEDIK, Tuğçe; KARAER, Fadime; FILIZ, Özmen; KAREL, Bayrakcı; KOPARAL, Ali Savaş. Treatment of Metal Cutting Wastewaters in Bipolar Trickle Tower Reactor by Electrocoagulation and Electrochemical - Fenton methods : Reduction of Organic Matter , Boron , Heavy Metals , and Toxicity with Sludge Characterization. **Water, Air, & Soil Pollution**, *[S. l.]*, 2021. DOI: 10.1007/s11270-021-05423-6. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11270-021-05423-6.

GOREN, A. Y.; OKTEN, H. E. Chemosphere Energy production from treatment of industrial wastewater and boron removal in aqueous solutions using microbial desalination cell. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 285, n. November 2020, p. 131370, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131370.

GOREN, A. Yagmur; RECEPOGLU, Yasar K.; KARAGUNDUZ, Ahmet; KHATAEE, Alireza; YOON, Yeojoon. Chemosphere A review of boron removal from aqueous solution using carbonbased materials : An assessment of health risks. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 293, n. January, p. 133587, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133587. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133587.

HAYATI, Bagher; MALEKI, Afshin; NAJA, Farhood; GHARIBI, Fardin; MCKAY, Gordon; KUMAR, Vinod; HARIKARANAHALLI, Shivaraju; MARZBAN, Nader. Heavy metal adsorption using PAMAM / CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fi xed bed systems. *[S. l.]*, v. 346, n. March, p. 258–270, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.172.

HSAN, Nazrul; DUTTA, P. K.; KUMAR, Santosh; BERA, Ranajit; DAS, Neeladri. Chitosan grafted graphene oxide aerogel: Synthesis, characterization and carbon dioxide capture study.

International Journal of Biological Macromolecules, [S. l.], v. 125, p. 300–306, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.071.

HU, Guangzhuang; ZHANG, Wei; CHEN, Yuantao; XU, Cheng; LIU, Rong; HAN, Zhen. Removal of boron from water by GO/ZIF-67 hybrid material adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, v. 27, n. 22, p. 28396–28407, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-08018-6.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. **Preparation of Graphitic Oxide**. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://pubs.acs.org/sharingguidelines.

JANKOVIC, Aleksandar; CHAUDHARY, Gaurav; GOIA, Francesco. Designing the design of experiments (DOE) – An investigation on the influence of different factorial designs on the characterization of complex systems. **Energy and Buildings**, *[S. l.]*, v. 250, 2021. DOI: 10.1016/j.enbuild.2021.111298.

KAMEDA, Tomohito; YAMAMOTO, Yusuke; KUMAGAI, Shogo; YOSHIOKA, Toshiaki. Mechanism and kinetics of aqueous boron removal using MgO. Journal of Water Process Engineering, [S. l.], v. 26, n. November, p. 237–241, 2018. DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.10.016.

KLUCZKA, Joanna; DUDEK, Gabriela; KAZEK-KĘSIK, Alicja; GNUS, Małgorzata. Chitosan hydrogel beads supported with ceria for boron removal. **International Journal of Molecular Sciences**, *[S. l.]*, v. 20, n. 7, 2019. DOI: 10.3390/ijms20071567.

KLUCZKA, Joanna; KAZEK-KĘSIK, Alicja; DUDEK, Gabriela. Boron Sorption and Removal Using Hybrid Hydrogel Beads. Environmental Science and Engineering, [S. l.], p. 133–137, 2021. DOI: 10.1007/978-3-030-51210-1_23.

KLUCZKA, Joanna; PUDŁO, Wojciech; KRUKIEWICZ, Katarzyna. Chemical Engineering Research and Design Boron adsorption removal by commercial and modified activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, *[S. l.]*, v. 147, p. 30–42, 2019. a. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.04.021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.021.

KLUCZKA, Joanna; PUDŁO, Wojciech; KRUKIEWICZ, Katarzyna. Boron adsorption removal by commercial and modified activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, *[S. l.]*, v. 147, p. 30–42, 2019. b. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.04.021.

KLUCZKA, Joanna; TÓRZ, Artur; ŁĄCKA, Dorota; KAZEK-KĘSIK, Alicja; ADAMEK, Jakub. Boron Removal by Adsorption on Cobalt(II) Doped Chitosan Bio-composite. **Journal of Polymers and the Environment**, *[S. l.]*, v. 26, n. 5, p. 2039–2048, 2018. DOI: 10.1007/s10924-017-1099-x.

KORKMAZ, Mustafa; ÖZMETIN, Cengiz; ÖZMETIN, Elif; SÜZEN, Yeliz. Modelling of boron removal from solutions by ion exchange for column reactor design in boron mine wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, *[S. l.]*, v. 179, p. 63–74, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.25041.

LAN, Nana; YU, Kai; WEBER, Martin; MALETZKO, Christian; CHUNG, Tai-shung. Investigation of novel molecularly tunable thin-film nanocomposite nanofiltration hollow fiber membranes for boron removal. **Journal of Membrane Science**, *[S. l.]*, v. 620, n. November 2020, p. 118887, 2021. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118887. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118887. LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, *[S. l.]*, v. 109, p. 495–504, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.

LI, Xu; WANG, Zhi; HAN, Xianglei; WANG, Jixiao. Facile fabrication of hydroxyl-rich polyamide TFC RO membranes for enhanced boron removal performance. *[S. l.]*, v. 531, n. March, 2022. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115723.

LI, Yunhao; WANG, Shuhao; SONG, Xiaoxiao; ZHOU, Yong; SHEN, Hongmei; CAO, Xingzhong. High boron removal polyamide reverse osmosis membranes by swelling induced embedding of a sulfonyl molecular plug. **Journal of Membrane Science**, *[S. l.]*, v. 597, n. September 2019, p. 117716, 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117716.

LIN, Jui-yen; MAHASTI, Nicolaus N. N.; HUANG, Yao-hui. Recent advances in adsorption and coagulation for boron removal from wastewater: A comprehensive review. [S. l.], v. 407, n. November 2020, 2021.

LIU, Haining; QING, Binju; YE, Xiushen; LI, Quan. Boron adsorption by composite magnetic particles. [S. l.], v. 151, p. 235–240, 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2009.03.001.

LUIZ NAVES, Fabiano. Normal Boundary Intersection Applied to Controllers in Environmental Controls. *Em*: **Biosensors for Environmental Monitoring**. [s.l.] : IntechOpen, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.83662.

LUO, Bin; HUANG, Guohe; YAO, Yao; AN, Chunjiang; ZHANG, Peng; ZHAO, Kai. Investigation into the influencing factors and adsorption characteristics in the removal of sulfonamide antibiotics by carbonaceous materials. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 319, n. August, p. 128692, 2021. a. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128692. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128692.

LUO, Qinglong; CHENG, Zhongfu; HE, Leilei; WANG, Xueying; LI, Kaihong; HUANG, Xueli. Glucose and glycidol grafted polyacrylonitrile particles by hydrothermal synthesis for enriched boron from aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering 612, Aspects, *[S. l.*], v. n. November 2020, p. 125976, 2021. b. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125976.

LUO, Qinglong; HE, Long; WANG, Xueying; HUANG, He; WANG, Xuefeng; SANG, Shihua; HUANG, Xueli. Cyclodextrin derivatives used for the separation of boron and the removal of organic pollutants. **Science of the Total Environment**, *[S. l.]*, v. 749, p. 141487, 2020. a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141487.

LUO, Qinglong; WANG, Xueying; DONG, Mingzhe; HUANG, Xueli; WU, Zhijian; LI, Jun. Magnetic Separation of Oxoacid of Boron from Salt-Lake Brine by Synergistically Enhanced Boron Adsorbents of Glucose-Functionalized SiO2 and Graphene. **International Journal of Molecular Sciences**, *[S. l.]*, v. 23, n. 19, 2022. DOI: 10.3390/ijms231911356.

LUO, Qinglong; ZENG, Meiting; WANG, Xueying; HUANG, He; WANG, Xuefeng; LIU, Na. Glycidol-functionalized macroporous polymer for boron removal from aqueous solution. **Reactive and Functional Polymers**, *[S. l.]*, v. 150, n. February, p. 104543, 2020. b. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104543.

LYU, Jiafei; ZHANG, Nan; LIU, Hongxu; ZENG, Zhouliangzi; ZHANG, Jingshuang; BAI, Peng; GUO, Xianghai. Adsorptive removal of boron by zeolitic imidazolate framework: kinetics,

isotherms, thermodynamics, mechanism and recycling. **Separation and Purification Technology**, *[S. l.]*, v. 187, p. 67–75, 2017. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.05.059. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.059.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. Unit Operations of Chemical Engineering. 5th. ed. Singapore: McGraw-Hill Education, 2004.

MELLITI, Abir; KHERIJI, Jamel; BESSAIES, Hanen; HAMROUNI, Béchir. Boron removal from water by adsorption onto activated carbon prepared from palm bark: Kinetic, isotherms, optimisation and breakthrough curves modeling. **Water Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 81, n. 2, p. 321–332, 2020. DOI: 10.2166/wst.2020.107.

MENG, Xiangyunxiu; LUO, Ruiwen; GUO, Guijie; LI, Yulin; FANG, Hui; BAI, Peng; LYU, Jiafei; GUO, Xianghai. Boron adsorption and isotopic separation from water by isostructural metal-organic frameworks MIL-100(M). **Desalination**, *[S. l.]*, v. 541, n. May, p. 116038, 2022. DOI: 10.1016/j.desal.2022.116038.

MONTALVO ANDIA, Javier Paul; YOKOYAMA, Lidia; CESAR TEIXEIRA, Luiz Alberto. Study of the Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Boron Removal from Waters with Commercial Magnesium Oxide. **International Journal of Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 2018, 2018. DOI: 10.1155/2018/6568548.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials q. [S. l.], v. 42, p. 83–94, 2004. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.09.022.

NAJID, Noura; FELLAOU, Soukaina; KOUZBOUR, Sanaa; GOURICH, Bouchaib; RUIZ-GARCÍA, Alejandro. Energy and environmental issues of seawater reverse osmosis desalination considering boron rejection: A comprehensive review and a case study of exergy analysis. Process Safety and Environmental ProtectionInstitution of Chemical Engineers, 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2021.10.014.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; LIMA, Ari Clecius Alves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego Quadros; CABRAL RAULINO, Giselle Santiago. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. [s.l: s.n.]. DOI: 10.13140/RG.2.1.4340.1041.

NAVES, Fabiano Luiz; DE PAULA, Taynara Incerti; BALESTRASSI, Pedro Paulo; MOREIRA BRAGA, Washington Luis; SAWHNEY, Rapinder Singh; DE PAIVA, Anderson Paulo. Multivariate Normal Boundary Intersection based on rotated factor scores: A multiobjective optimization method for methyl orange treatment. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 143, p. 413–439, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.12.092.

PARKS, Jeffrey L. Boron in the Environment. [S. l.], n. March 2005, 2015. DOI: 10.1080/10643380590900200.

PENG, Weijun; LI, Hongqiang; LIU, Yanyan; SONG, Shaoxian. Comparison of Pb(II) adsorption onto graphene oxide prepared from natural graphites: Diagramming the Pb(II) adsorption sites. **Applied Surface Science**, *[S. l.]*, v. 364, p. 620–627, 2016. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.12.208.

PHIRI, Josphat; GANE, Patrick; MALONEY, Thad C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced TechnologyElsevier Ltd, , 2017. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.10.004.

PIMENTA, Cristie Diego; BORGES SILVA, Messias; SILVA MARINS, Fernando Augusto; DA SILVA, Aneirson Francisco. Application of Statistical Monitoring Using Autocorrelated Data and With the Influence of Multicollinearity in a Steel Process. **International Journal of Statistics and Probability**, *[S. l.]*, v. 10, n. 4, p. 96, 2021. DOI: 10.5539/ijsp.v10n4p96.

PINOTTI, Camila N.; DE SOUZA, Luana M.; MARQUES, Willbrynner P.; PROVETI, José R. C.; JESUS, Honério C.; FREITAS, Jair C. C.; PORTO, Paulo S. S.; MUNIZ, Eduardo P.; PASSAMANI, Edson C. A new magnetic composite with potential application in boron adsorption: Development, characterization, and removal tests. **Materials Chemistry and Physics**, *[S. l.]*, v. 277, n. October 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125368.

PINTO, Maria Bernadete; SAMANAMUD, Gisella Rossana Lamas; BASTON, Eduardo Prado; FRANÇA, Alexandre Boscaro; NAVES, Luzia Lima Rezende; LOURES, Carla Cristina Almeida; NAVES, Fabiano Luiz. Multivariate and multiobjective optimization of tannery industry effluent treatment using Musa sp flower extract in the coagulation and flocculation process. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 219, p. 655–666, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.060.

QIU, Hui; LV, Lu; PAN, Bing Cai; ZHANG, Qing Jian; ZHANG, Wei Ming; ZHANG, Quan Xing. **Critical review in adsorption kinetic models**. **Journal of Zhejiang University: Science A**, 2009. DOI: 10.1631/jzus.A0820524.

QUÍMICA, Engenharia; MESTRADO, Nível; COMERCIAL, Carvão Ativado. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO " STRICTO SENSU " EM ADSORÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E AZUL TURQUESA QG EM DAIANA SCHIMMEL TOLEDO - PR ADSORÇÃO DOS CORANTES REATI. *[S. l.]*, 2008.

RUIZ, M.; TOBALINA, C.; DEMEY-CEDEÑO, H.; BARRON-ZAMBRANO, J. A.; SASTRE, A. M. Reactive & Functional Polymers Sorption of boron on calcium alginate gel beads. *[S. l.]*, v. 73, p. 653–657, 2013.

SADEGHI RAD, Tannaz; KHATAEE, Alireza; AREFI-OSKOUI, Samira; SADEGHI RAD, Samin; OROOJI, Yasin; GENGEC, Erhan; KOBYA, Mehmet. Graphene-based ZnCr layered double hydroxide nanocomposites as bactericidal agents with high sonophotocatalytic performances for degradation of rifampicin. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 286, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131740.

SARRI, Sofia; MISAELIDES, Panagiotis; ZAMBOULIS, Dimitrios; WARCHOŁ, Jolanta. Boron removal from aqueous solutions by a polyethylenimine—epichlorohydrin resin. **Journal of the Serbian Chemical Society**, *[S. l.]*, v. 83, n. 2, p. 251–264, 2018. DOI: 10.2298/JSC170704114S.

SCHLESINGER, William H.; VENGOSH, Avner. Global Biogeochemical Cycles. [S. l.], p. 1–12, 2016. DOI: 10.1002/2015GB005266.Received.

SHARAFEE, Muhamad; FARHAN, Syahida; SELLAOUI, Lotfi; BADAWI, Michael; BONILLA-PETRICIOLET, Adrian; ISMAIL, Suzylawati. Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate / Carbon-based Films : Experimental investigation and statistical physics modelling. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 428, n. June 2021, p. 131929, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131929. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131929.

SHENG, Rui; ZHANG, Yang; KANG, Jingjing; TANG, Yakun; ZHU, Caixia; LIU, Lang. Nanorod-Like Polymer Adsorbents with Intermediate Dihydroxy Functional Groups for Efficient Boron Removal. **ChemistrySelect**, *[S. l.]*, v. 6, n. 24, p. 6197–6201, 2021. DOI:

10.1002/slct.202100341.Disponívelem:https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.202100341.

SIMONIN, Jean Pierre. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 300, p. 254–263, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.079.

SUBHADARSINI, Lusi; DASH, Rakesh Roshan; MOHAPATRA, Mousumi; SAHU, Rajiv Lochan. Equilibrium and Kinetic Studies on Sorption of Boron on Industrial Wastes. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 1–9, 2022. DOI: 10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000657.

SUMALINOG, Divine Angela G.; CAPAREDA, Sergio C.; DE LUNA, Mark Daniel 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**, *[S. l.]*, v. 210, p. 255–262, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.01.010.

SUN, Li; HUANG, Jiancheng; LIU, Haining; ZHANG, Yujie; YE, Xiushen; ZHANG, Huifang. Adsorption of boron by CA @ KH-550 @ EPH @ NMDG (CKEN) with biomass carbonaceous aerogels as substrate. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 358, n. June, p. 10–19, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.040.

SUN, Tingting; LI, Fulin; ZHANG, Qikun; GENG, Xiaolin; CHEN, Huawei; ZHAO, Qi. A Novel Magnetic Nano-Sorbent Functionalized from N-methyl-D-glucamine for Boron Removal from Desalinated Seawater. **Water (Switzerland)**, *[S. l.]*, v. 14, n. 8, 2022. DOI: 10.3390/w14081212.

SURVEY, U. S. Geological. MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2022. [s.l: s.n.].

TANG, Yu Pan; LUO, Lin; THONG, Zhiwei; CHUNG, Tai Shung. Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal. **Journal of Membrane Science**, *[S. l.]*, v. 541, n. May, p. 434–446, 2017. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.07.015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.015.

TAS, Tolga; VASSEGHIAN, Yasser. Chemosphere Boron removal from aqueous solutions by chitosan / functionalized-SWCNT-COOH : Development of optimization study using response surface methodology and simulated annealing ~ ero g. [S. l.], v. 288, n. October 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132554.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth 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**, *[S. l.]*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TÜRKER, Onur Can; BARAN, Talat. Evaluation and application of an innovative method based on various chitosan composites and Lemna gibba for boron removal from drinking water. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 166, p. 209–218, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.02.106. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.106.

VALVERDE, S. A.; AZEVEDO, J. C. V.; FRANÇA, A. B.; SANTOS, I. J. B.; NAVES, F. L.; MESQUITA, P. L. Removal of boron from water by batch adsorption onto bovine bone char: optimization, kinetics and equilibrium. **International Journal of Environmental Science and Technology**, *[S. l.]*, n. 0123456789, 2022. DOI: 10.1007/s13762-022-04643-5.

WAHIB, Sara A.; DA'NA, Dana A.; ASHFAQ, Mohammad Y.; AL-GHOUTI, Mohammad A. Functionalized cellulose nanocrystals as a novel adsorption material for removal of boron from water. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, *[S. l.]*, v. 4, 2021. DOI: 10.1016/j.cscee.2021.100121.

WANG, Boyang; GUO, Xianghai; BAI, Peng. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions – A review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *[S. l.]*, v. 444, p. 338–344, 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.049. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.049.

WANG, Qingfeng; CHEN, Tao; BAI, Peng; LYU, Jiafei. Chemical Engineering Research and Design Fe 3 O 4 -loaded ion exchange resin for chromatographic separation of boron isotopes : **Chemical Engineering Research and Design**, *[S. l.]*, v. 171, p. 358–366, 2021. a. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.05.023.

WANG, Xueyu; ZHANG, Heng; WEI, Yaoyao; BAO, Lei; LIU, Shasha; YUAN, Shideng; YUAN, Shiling. Effect of pH on caffeine removal from aqueous media by graphene/graphene oxide adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *[S. l.]*, v. 644, 2022. a. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128864.

WANG, Zhe; MA, Kaiyuan; ZHANG, Yufeng; ZHANG, Xinbo; NGO, Huu Hao; MENG, Jianqiang; DU, Lingzhong. High internal phase emulsion hierarchical porous polymer grafting polyol compounds for boron removal. **Journal of Water Process Engineering**, *[S. l.]*, v. 41, n. December 2020, p. 102025, 2021. b. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102025.

WANG, Zijie; JIA, Yannan; LIU, Xinggang; LIAO, Lisha; WANG, Zichuang; WANG, Zheng. Removal of boron in desalinated seawater by magnetic metal-organic frame-based composite materials: Modeling and optimizing based on methodologies of response surface and artificial neural network. **Journal of Molecular Liquids**, *[S. l.]*, v. 349, p. 118090, 2022. b. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118090.

WANG, Zijie; JIA, Yannan; SONG, Weikun; LI, Xiaoqin; XU, Kai; WANG, Zheng. Optimization of boron adsorption from desalinated seawater onto UiO-66-NH2/GO composite adsorbent using response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 300, p. 126974, 2021. c. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126974.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Advances in Water Pollution Research: Removal of Biologically Resistant Pollutant from Wastewater by Adsorption. International Conference on Water Pollution Symposium., [S. l.], v. 2, p. 231–236, 1962.

Y, İ.; KABAY, Nalan; YÜKSEL, Mithat. Modeling of fi xed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins. *[S. l.]*, v. 310, p. 151–157, 2013. DOI: 10.1016/j.desal.2012.10.009.

YAN, Ge; FU, Liang; LU, Xin; XIE, Yutong; ZHAO, Jiayi; TANG, Jiaqing; ZHOU, Dandan. Microalgae tolerant of boron stress and bioresources accumulation during the boron removal process. **Environmental Research**, *[S. l.]*, v. 208, n. January, p. 112639, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112639.

YETGIN, Ayşe Gül; DÜNDAR, Ozan Ali; ÇAKMAKÇI, Emrah; ARAR, Özgür. Removal of boron from aqueous solution by modified cellulose. **Biomass Conversion and Biorefinery**, *[S. l.]*, n. 0123456789, 2022. DOI: 10.1007/s13399-021-02133-1.

YILDIRIM, Kubilay; KASIM, Gözde Çitir. Phytoremediation potential of poplar and willow species in small scale constructed wetland for boron removal. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 194, p. 722–736, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.036. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653517320040.

ZHANG, Jingli; CAI, Yaona; LIU, Kexin. Extremely Effective Boron Removal from Water by Stable Metal Organic Framework ZIF-67. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 58, n. 10, p. 4199–4207, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b05656.

8. ANEXO I

8.1 Testes de varredura

Foram realizados testes de varredura como objetivo de encontrar o melhor adsorvente para a remoção de boro. Os adsorventes testados neste estudo, para a remoção de boro, são comumente usados na remoção de poluentes das águas residuais.

8.1.1 Preparo do bagaço cervejeiro e do alginato de cálcio

Os resíduos sólidos da cerveja artesanal foram cedidos pela cervejaria Montagna. Trata-se de uma empresa incubada no Campus Alto Paraopeba da Universidade Federal de São João Del Rei. Para o preparo do biocarvão, o bagaço cervejeiro deve ser seco em estufa por 24 h a 90 °C. Subsequentemente, estes resíduos foram macerados com auxílio de grau e pistilo e divididos em 2 partes: uma deixada in natura e a outra pirolisada em forno a 600 °C por uma hora na ausência de oxigênio para formação de biocarvão.

Para preparar o adsorvente, uma solução de alginato de sódio em água foi preparada (2 p/p%) e agitada vigorosamente por 5 h para garantir sua completamente homogeneização. Para a formação das esferas, a solução viscosa de alginato foi bombeada na vazão de 2 mL. min⁻¹, por uma bomba peristáltica (Solab-64), para uma solução de cloreto de cálcio 0,05 M em agitação. Após a formação das esferas, elas continuaram imersas na solução por um período de 24 h para a completa geleificação. Decorrido este tempo, as esferas foram lavadas com água destilada e levadas à estufa a 60 ± 5 °C por 24 horas, tempo suficiente para obtenção do material seco. Para preparar o adsorvente impregnado com extrato de flor de Musa, seguiu-se o mesmo procedimento citado anteriormente, no entanto a solução viscosa de alginato foi bombeada para uma solução de cloreto de cálcio 0,05 M e 5 mL do extrato da flor de musa.

8.1.2 Resultados dos testes de varredura

Na **Tabela 1A** são apresentados os resultados dos testes de varredura e a **Figura 1A** apresenta os percentuais de remoção de boro e capacidade adsortiva para os diferentes adsorventes avaliados.

Tabela 1A. Resultados dos testes de varredura para remoção de boro (T= $25,0\pm0,1^{\circ}$ C; rotação= 150 ± 1 rpm; tempo=24h, C=100mg. L⁻¹, m=0,650g).

Adsorvente	pН	Remoção	Capacidade		
		(%)	adsortiva (mg. g ⁻¹)		
Bagaço do Malte	9	1	0,01		
Biocarvão do bagaço do malte	9	2	0,02		

Alginato	9	30	0,52
Alginato Impregnado com flor de	9	28	0,48
musa			
Óxido de Grafeno	8,5	46	2,38
Óxido de Grafeno + CaCl	8,5	49	2,5
Óxido de Grafeno + NaOH	8,5	90	3,96
Óxido de Grafeno + NaOH	2,5	80	3,43
Óxido de Grafeno + CaCl +NaOH	8,5	94	4,11
Óxido de Grafeno + CaCl +NaOH	2,5	81	3,44



Figura 1A. 1: Bagaço do Malte, 2: Biocarvão do bagaço do malte, 3: Alginato, 4: Alginato Impregnado com flor de musa (T= $25,0\pm0,1^{\circ}$ C; rotação= 150 ± 1 rpm; tempo=24h, C=100mg. L⁻¹, m=0,650g).

Para um melhor entendimento da sequência e motivação de cada teste de varredura realizado, foi realizado um fluxograma, que está representado na Figura 2A.



Figura 2A. Fluxograma dos testes de varredura para remoção de boro.

8.1.3 Bagaço do Malte e Carvão do Malte

Os materiais naturais e derivados de resíduos são os adsorventes atraentes para a remoção de boro de águas residuais e tem recebido atenção crescente durante a última década. Pode-se destacar inúmeras vantagens desses adsorventes quando comparados aos demais. São materiais de baixo custo, abundância e sustentável. O uso de adsorventes orgânicos como o bagaço do malte e o seu carvão, possui benefícios para a preservação ambiental quando comparado ao uso de adsorventes convencionais. Além disso, a obtenção desse adsorvente a partir de fontes renováveis pode auxiliar na diminuição de acúmulo de resíduos. Essa foi a motivação em testar esses adsorventes na remoção de boro.

O bagaço do malte apresentou um baixo percentual de remoção de boro (1%) e capacidade adsortiva (0,01 mg. g⁻¹). Esses valores reduzidos podem estar relacionados ao fato dos materiais adsorventes terem sido empregados *in natura*. No entanto, o biocarvão do bagaço do malte também apresentou baixos valores dos parâmetros avaliados (R=2% e q=0,02 mg. g⁻¹), apresentando um pequeno aumento quando comparado ao bagaço do malte. Isso pode estar relacionado a composição química do adsorvente não ser seletiva ao boro.

Resultados semelhantes foram relatados por Franciski *et al.* (2018), que encontraram valores muito baixos de porcentagem de remoção de azul de metileno pelo bagaço do malte. No entanto, esses autores reportam resultados favoráveis quando o biocarvão do bagaço do malte foi utilizado. De fato, a produção de biocarvões ativados aprimora a adsorção e a torna mais seletiva pela modificação da superfície, já que maximiza área superficial, especialmente por ampliação da rede porosa do adsorvente.

8.1.4 Alginato de Cálcio

O alginato é um biopolímero hidrofílico obtido a partir de algas marrons. Possui as vantagens de ser atóxico, biodegradável, biocompatível e de baixo custo, com bom potencial de aplicação no tratamento de água (SHARAFEE et al., 2022). O alginato de cálcio mostrou-se promissor na remoção de boro pelo processo de adsorção apresentando uma remoção de 30% e uma capacidade adsortiva de 0,52 mg. g⁻¹. O possível mecanismo de remoção de boro pelo alginato está relacionado à sua composição, um polímero rico em grupos hidroxila, que reagem com compostos de boro para formar ésteres. Esse processo está relacionado à formação de poliboratos, que envolve o ataque nucleofílico do oxigênio (OH) sobre o ácido bórico B(OH)₃, seguido pela eliminação da água do intermediário tetraédrico (RUIZ et al., 2013).

A modificação da superfície de substratos poliméricos tem sido frequentemente usada para desenvolver quelantes seletivos de boro com propriedades químicas e estruturais aprimoradas. Demey *et al.* (2019) relataram que o alginato de cálcio modificado com alumina apresenta

capacidade máxima de adsorção de 56,21 mg. g⁻¹, enquanto o alginato puro presentou capacidade máxima de adsorção de boro de 48,64 mg. g⁻¹.

Com a finalidade como melhorar a capacidade adsortiva do alginato de cálcio, o extrato da flor de Musa sp., um subproduto descartado na colheita da banana, foi aplicado na impregnação do adsorvente. A formação de complexos de boro com ácido gálico, elemento presente no extrato de flor de Musa, motivou o uso deste material na impregnação do alginato (GOREN et al., 2022). No entanto, contrariando os resultados promissores relatados, a impregnação do alginato nesse estudo não favoreceu a remoção de boro, já que os resultados foram cerca de 7% inferiores ao adsorvente sem impregnação. Isso pode estar relacionado a superfície polimérica do alginato e deficiente em poros.