



## II-030 – REMOÇÃO DE BORO ORIUNDO DE EFLUENTE INDUSTRIAL COM ALTA SALINIDADE ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES SINTÉTICOS

**Thais Delazare<sup>(1)</sup>**

Química pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo. Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos na EQ/UFRJ.

**Juacyara Carbonelli Campos**

Engenheira Química pela Escola de Química/UFRJ. Doutora em Engenharia Química/Tecnologia Ambiental pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química-UFRJ

**Lídia Yokoyama**

Mestre em Engenharia Metalúrgica - PUC-RJ. Doutora em Química - PUC-RJ. Professora Adjunta do Depto de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ.

**Mariana de Mattos Vieira Mello Souza**

Engenharia Química pela UFRJ. Doutora em Engenharia Química pela COPPE-UFRJ. Professora Adjunta de Processos Inorgânicos da Escola de Química- UFRJ. Coordenadora do Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Laboratório de Tratamento de Água e Reúso de Efluentes - Escola de Química - UFRJ. Centro de Tecnologia - Bloco E - sala E 206 - Ilha do Fundão - CEP 21949-900. Tel. (21) 2562-7346. Fax. (21) 2562-7596- e-mail: [thdelazare@hotmail.com](mailto:thdelazare@hotmail.com)

### RESUMO

As hidrotalcitas (HT) são hidróxidos duplos lamelares (HDL) formados por íons metálicos ( $Mg-Al-CO_3$ ) com estruturas tipo brucita, os quais foram preparados e suas propriedades estudadas na remoção de boro a partir de efluente industrial salino, em condições laboratoriais.

Os HDL foram sintetizados pelo método de co-precipitação e foram caracterizados por análises químicas, difração de raios x (DRX), fluorescência de raios x, medições termogravimétricas (AGT) e de superfície específica (BET). O boro foi determinado por ICP OES. A afinidade destes materiais com o íon borato foi estudada em função do tempo de contato, pH inicial do efluente salino, área superficial de HDL disponível e concentração de boro. As reações foram realizadas em temperatura ambiente. Verificou-se que o tempo de contato de 2 horas foi suficiente para atingir o equilíbrio na remoção do boro. A remoção do boro foi independente do pH inicial do efluente, devido à elevada capacidade-tampão do HDL. Por outro lado, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da quantidade de adsorvente. Após o tratamento de um efluente contendo cerca de 30mg/L de boro com hidrotalcita do tipo  $Mg-Al-CO_3$ , a concentração final do boro atingiu os níveis exigidos de descarte pela legislação ambiental vigente (CONAMA nº 357/2005) de 5mg/L.

**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção de Boro, Efluente Industrial Salino, HDL Sintéticos.

### INTRODUÇÃO

O boro é naturalmente encontrado nas águas subterrâneas e a sua concentração depende das características associadas à atividade geotérmica. A sua presença em águas superficiais ocorre frequentemente como consequência da descarga de efluentes industriais (OKAY et al., 1985), sendo geralmente encontrado em águas naturais como o ácido bórico,  $H_3BO_3$ , e/ou borato,  $B(OH)_4^-$ , dependendo do pH da solução aquosa.

O boro é um micronutriente essencial para as plantas, embora possa ser tóxico em níveis acima de 7mg/L. O intervalo em que o boro deixa de ser um nutriente para ser um contaminante é bastante estreito. A concentração do boro recomendada pela Organização Mundial de Saúde (WHO) para a água potável é de 0,5mg/L (WHO, 1998). A toxicidade do íon boro é de extrema preocupação para a agricultura em regiões áridas, mal drenadas e em solos de alta salinidade.

A eficiência de remoção do boro por processos convencionais é baixa e, dependendo da concentração do boro, um ou mais métodos podem ser necessários. Os principais processos de remoção estudados envolvem



alguns dos seguintes processos: precipitação-coagulação, adsorção, troca iônica, extração de solventes após complexação do boro, ultrafiltração e a utilização de resinas seletivas para boro, em particular Amberlite XE243 (OKAY et al., 1985; GOLDBERG et al., 1993; KEREN et al., 1994; SMITH et al., 1995; RAJAKOVIC & RISTIC, 1996; LOU et al., 1999; SIMONNOT et al., 2000; ÖZTÜRK & KAVAK, 2004; POLAT et al., 2004). Estas investigações revelaram que a utilização de resinas seletiva é adequada para o tratamento de água potável, devido sua grande seletividade e seu custo de regeneração (SIMONNOT et al., 2000). Assim sendo, novos materiais e métodos são necessários para o tratamento de águas contaminadas com boro.

Alguns processos de sorção (adsorção, biossorção e troca iônica) adquiriram importância para uma purificação eficaz utilizando técnicas de separação para remover substâncias tóxicas da água, através da preparação de alguns materiais inovadores. Um destes materiais promissores é o composto sintético denominado de hidrotalcita (HT), hidróxido duplo lamelar (HDL).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) possuem elevada capacidade de troca aniônica, sendo muito utilizadas como adsorventes de contaminantes (LAZARIDIS & ASOUHIDOU, 2003; SEIDA & NAKANO, 2002; MANJU et al., 1999; GOSWAMEE et al., 1998).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) sintéticos foram preparados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht (BOOKER et al. 1991), pela precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base. Apesar de não ser abundante na natureza, a síntese dos hidróxidos duplos lamelares em laboratórios é extremamente fácil. A Tabela 1 apresenta alguns minerais naturais com o sistema cristalino a que pertencem e são representados pela seguinte fórmula geral (equação 1) (CREPALDI & VALIM, 1998 e CAVANI et al, 1991):



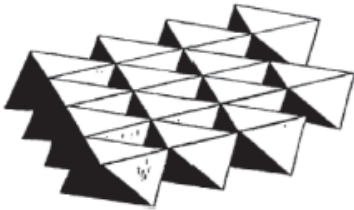
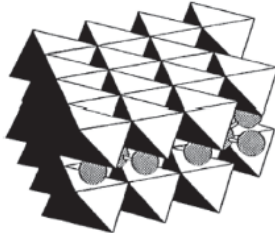
**Tabela 1: Minerais naturais e sua composição (CAVANI et al, 1991).**

Íons Presentes			Sistema Cristalino	
M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>	A <sup>m-</sup>	Romboédrico [3R]	Hexagonal[2H]
Mg	Al	Carbonato	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	Carbonato	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	Carbonato	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	Hidroxila	-----	Hidrocalunita
Ni	Al	Carbonato	-----	Tacovita
Ni	Fe	Carbonato	Reevesita	-----
Ni	Fe	Sulfato	Honessita	-----

onde: M<sup>2+</sup> representa um cátion metálico divalente; M<sup>3+</sup>, um cátion trivalente; A<sup>m-</sup>, um ânion intercalado com carga m<sup>-</sup>; x, a razão entre os cátions di e trivalentes; n, o número de mols de água. A estrutura dos HDLs, são derivados da brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>), onde os íons Mg<sup>2+</sup> são coordenados octaetricamente por grupos hidroxila com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio, como representado na Figura 1. Quando alguns íons Mg<sup>2+</sup> são isomorficamente substituídos por íons trivalentes (por exemplo, Al<sup>3+</sup>), uma carga residual positiva é gerada na lamela. Esta carga positiva gerada é compensada por ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-as umas sobre as outras resultando, desta forma, na estrutura da hidrotalcita (CREPALDI & VALIM, 1998) (Figura 2).

Vários compostos aniônicos, orgânicos e inorgânicos podem ocupar esta região interlamelar. A estrutura formada pelo compartilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando a região intermolecular, é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares (VACCARI, 1998).



	
<p><b>Figura 1. Estrutura esquemática da brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>). Os cátions Mg<sup>2+</sup> ocupam os centros dos octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxila.</b></p>	<p><b>Figura 2. Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas. Os centros dos octaedros são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados por ânions hidroxila.</b></p>

A cristalinidade do material depende muito da razão entre os cátions di e trivalentes ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) que pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde na fórmula geral de  $0,14 < x < 0,5$ . Esta razão ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) está diretamente relacionada com a densidade de carga na lamela do HDL e, conseqüentemente, com as propriedades de troca iônica. A redução nesta razão (ou aumento da densidade de carga) dificulta a cinética do processo de troca e o aumento da razão diminui a capacidade total de troca aniônica do material (VACCARI, 1998).

Existem diferentes espécies aniônicas que podem compensar a carga positiva da lamela. O carbonato é muito utilizado, pois o uso de outros ânions acaba também contaminado com CO<sub>2</sub> presente nas soluções aquosas. Algumas espécies aniônicas são relatadas na literatura e podem ser inorgânicas ou orgânicas (ROY et al., 1992; CARDOSO, 2002); haletos (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>); oxo-ânions (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>); ânions complexos ([Fe (CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>); polioxo-metalatos (V<sub>10</sub>O<sub>6</sub><sup>28-</sup>, Mo<sub>7</sub>O<sub>6</sub><sup>24-</sup>) e ânions orgânicos (alquilsulfatos, carboxilatos, porfirinas).

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo de suas propriedades (composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas). Entre as aplicações mais exploradas pode-se citar o uso como catalisadores heterogêneos (BÉRES et al., 1999; KUMBHAR et al., 1998; KAGUNYA et al., 1996), adsorventes (LAZARIDIS & ASOUHIDOU, 2003; SEIDA & NAKANO, 2002; MANJU et al., 1999), trocadores aniônicos (MANJU et al., 1999) e em aplicações farmacêuticas (GOSWAMEE et al., 1998; VATIER et al., 1994).

A troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas. Entretanto, quando ânions orgânicos estão envolvidos, as interações entre as cadeias carbônicas irão influenciar e análises levando em consideração somente a densidade de carga não podem ser aplicadas.

A remoção de ânions de uma solução por HDLs usualmente ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção. Em alguns casos, o processo de adsorção é pouco satisfatório, especialmente para ânions inorgânicos, pois apresentam uma tendência muito pequena de serem adsorvidos. Alguns exemplos do processo de remoção através da troca aniônica incluem o tratamento de água para remoção de compostos de Cr (VI) e remoção de fosfatos e boro (PÉRES, 2001; SOUZA, 2008; FERREIRA et al., 2006).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade de uso do HDL sintético como adsorvente na remoção de íon boro oriundo de efluente industrial de alta salinidade, de forma a enquadrá-lo nos padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores. Para isso, estudou-se a influência de vários parâmetros na remoção de boro nestes efluentes salinos, tais como, tempo de reação, pH, concentração inicial de hidrotalcita e de boro.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### PREPARAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

O hidróxido duplo lamelar sintetizado foi a hidrotalcita preparada pelo método de co-precipitação em pH variável (CREPALDI E VALIM, 1998). Foram feitas duas soluções intituladas como A e B. Solução A:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  com concentrações respectivas de 1mol/L e 0,5mol/L e solução B:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e NaOH com concentrações de 1,0 mol/L e 2,5mol/L, respectivamente. A partir dessas concentrações obtém-se uma hidrotalcita com razão  $\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Al})$  de 0,33. Para essa reação foi utilizado um reator de teflon de 500mL de capacidade com vedação, a qual foi adicionada 200mL da solução B e o mesmo volume da solução A foi adicionado num bquer o qual foi acrescentado à solução B com auxílio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 1mL/min, conforme Figura 3.

A agitação permaneceu constante durante todo o processo com o auxílio de um agitador mecânico. Ao final do processo homogeneizou-se por mais 2horas, obtendo um precipitado com pH próximo de 12.



**Figura 3: Sistema utilizado na síntese da hidrotalcita. Reator (A), agitador mecânico (B) e bomba peristáltica (C).**

O precipitado foi envelhecido por 18h em estufa, modelo Gehaka G4023D à 60°C para que a hidrotalcita obtivesse uma cristalização eficiente. Após o período de envelhecimento, o precipitado foi filtrado e lavado sucessivas vezes com água deionizada a uma temperatura na faixa entre 70-80°C, até que o pH da solução sobrenadante ficasse próximo a 7.

O sólido obtido foi seco em estufa à 100°C por 24h. A amostra foi triturada e peneirada para um controle da distribuição do tamanho dos grãos. A amostra em forma de pó foi calcinada a 500°C com taxa de 10°C/min por 3horas em uma mufla modelo Quimis Q318M24, e após este período, o material foi armazenado em dessecador para evitar o contato com a umidade e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) presente no ar.

### EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em tubos de centrífuga de polietileno contendo 40mL de efluente juntamente com a hidrotalcita, sob agitação de 250rpm e temperatura ambiente (em torno de 25°C). A reação se iniciava pela adição da hidrotalcita. Diferentes intervalos de tempo de reação (2, 12 e 24h) foram estudados. Foram realizados ensaios alterando o valor do pH natural do efluente industrial salino para 5 e 11, além de realizar um experimento considerando o pH natural desse efluente. Foram estudados a influencia da concentração do HT (4, 12, 20 e 40g/L) sobre o teor de boro encontrado neste efluente industrial salino, como também em um efluente dopado com borato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) atingindo uma concentração de 135mg/L. Os ensaios foram agitados em uma mesa agitadora, modelo Quimis Q225M, após o término da reação, os tubos foram centrifugados e o sobrenadante coletado para a determinação de boro. A concentração inicial de boro no efluente industrial salino era em torno de 30mg/L.

### ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

O boro contido no sobrenadante foi determinado por ICP OES modelo Optima 4300DV, Perkin Elmer Instruments. Para a determinação da fase cristalina da hidrotalcita foi utilizada a técnica de Difração de raios x (DRX), em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  (30kV e 15mA). Os parâmetros de rede foram calculados através do software Unitcell. Os parâmetros de célula unitária, c (associado à distância cátion-cátion) e  $c=3c'$  ( $c'$  é a espessura de uma lamela e um espaço interlamelar) foram calculados pela indexação dos picos do DRX segundo um sistema cristalino hexagonal.



As análises termogravimétricas da hidrotalcita foram conduzidas numa termobalança da marca Rigaku TAS-100, equipado com acessório TG 8110. As amostras foram submetidas a aquecimento até 800°C a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de 53 mL/min de N<sub>2</sub> e 8 mL/min de O<sub>2</sub>.

A composição química da hidrotalcita em relação aos cátions foi determinada pela técnica de Fluorescência de raios x (FRX) num espectrômetro da marca Rigaku modelo RIX 3100, dotado de tubo gerador de raios x de ródio.

As propriedades texturais do HDL (área superficial e volume de poros) foram determinadas por fisissorção de N<sub>2</sub>. A análise foi realizada em um equipamento ASAP modelo 2000 da Micromeritics. As amostras, após a pesagem, eram secas a 300°C durante 24 horas sob vácuo. Em seguida, as amostras eram novamente pesadas e iniciava-se a análise, obtendo-se as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a -196°C, em diferentes pressões parciais de N<sub>2</sub>. A partir destes resultados, foi possível determinar a área superficial específica pelo método BET e o volume específico dos poros pelo método BJH.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados da composição química elementar realizada pelo método de Fluorescência de raios x apresentaram valores reais satisfatórios bem próximos dos valores nominais, como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2: Composição química elementar das hidrotalcitas.**

Razão molar Al/(Al+Mg) Valor nominal	Mg (n°mol)	Al (n°mol)	Razão molar Al/(Al+Mg) Valor real
0,33	0,3643	0,1727	0,32

A diferença percentual da quantidade adicionada para a quantidade encontrada pode estar relacionado à precisão na análise ou às pequenas perdas durante a síntese.

### DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os picos característicos de compostos tipo hidrotalcita (JCPDS #14 – 191) estão presentes nas amostras, como mostra a Tabela 3, comprovando que a HT 0,33 possuem a hidrotalcita como fase precursora.

**Tabela 3: Comparação dos ângulos de Bragg teóricos (JCPDS 14-191) e real (HT).**

Planos Cristalográficos	Ângulo de Bragg (2θ) (JCPDS 14-191)	Ângulo de Bragg (2θ) (HT0,33)
(0 0 3)	11,5	12,05
(0 0 6)	22,92	23,8
(0 0 9)	34,77	35,05
(0 1 5)	39,17	39,25
(0 1 8)	46,32	46,6
(1 1 0)	60,51	61,15
(1 1 3)	61,85	62,5

Todos os picos do difratograma do HDL confirmam a estrutura Mg-Al-CO<sub>3</sub>, conforme observado na literatura (KAMEDA et al, 2002; CARDOSO, 2002). O difratograma mostra a repetição dos picos basais, que caracterizam este material como lamelar (Figura 4).

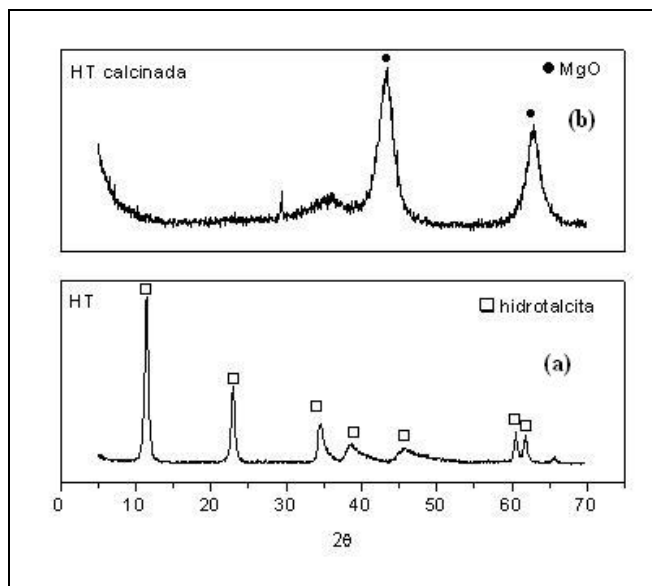


Figura 4: Difratoograma de raios x do HDL de Mg-Al-CO<sub>3</sub> antes (a) e após (b) a calcinação.

A partir do difratograma foi possível determinar o valor do espaçamento basal, calculado pela média entre os picos basais 1 e 2. O valor calculado para o espaçamento basal médio foi 8Å, que corresponde ao espaçamento basal determinado para o ânion carbonato intercalado, de acordo com valores reportados na literatura (KAMEDA et al, 2005). Através da intensidade e largura dos picos é possível observar que o material apresenta uma boa cristalinidade e a organização do empilhamento das lamelas. Os parâmetros de rede *a* (associado à distância cátion-cátion) e *c*=3*c'* (*c'* é a espessura de uma lamela e um espaço interlamelar) foram calculados para a hidrotalcita antes da calcinação sendo *a* = 3,06Å e *c* = 23,40Å. Após a calcinação, houve a formação de óxidos mistos, gerados pela destruição dessa estrutura lamelar. A formação dos óxidos mistos é caracterizada pelo desaparecimento dos picos característicos da hidrotalcita, aparecendo uma fase MgO periclásio (42,9° e 62,3°), na qual se encontram dispersos os óxidos de alumínio.

### ANÁLISE TERMOTERMIMÉTRICA

Na análise termogravimétrica da hidrotalcita apresenta dois estágios de perda de massa, com variações de energia endotérmicas. O primeiro estágio inicia-se a temperatura ambiente e termina em torno de 200°C, sugerindo liberação da água interlamelar. O segundo estágio de decomposição ocorre na faixa de 200-450°C, sugerindo a decomposição das hidrotalcitas pela liberação de carbonatos interlamelares e das hidroxilas das camadas tipo brucita. Na temperatura de 600°C, a curva mostra cerca de 50% de resíduos de compostos inorgânicos, tais como óxidos mistos de alumínio e magnésio. A Figura 5 mostra o perfil da análise termogravimétrica (ATG).

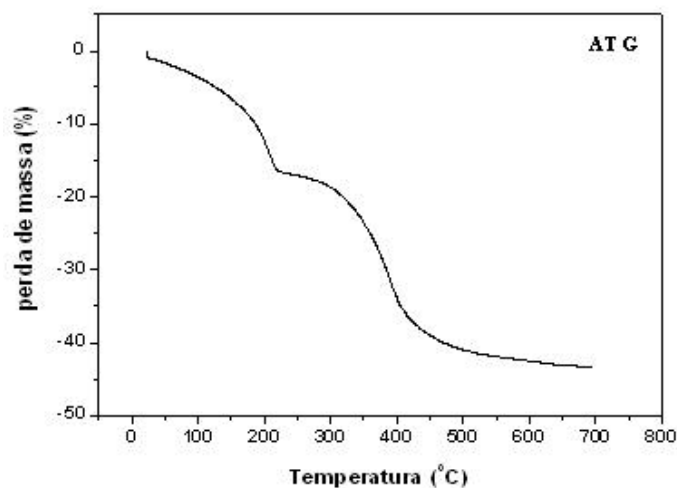


Figura 5: Curva Termogravimétrica da Hidrotalcita





## ÁREA BET

A análise da área BET teve como resultado para a hidrotalcita área de  $68,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e o volume de poro igual a  $0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , após calcinação o valor da área foi  $202,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e o volume de poro igual a  $0,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . CHÂTELET et al (1996) obtiveram  $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para a hidrotalcita e  $258 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para a hidrotalcita calcinada. A calcinação da hidrotalcita levou a um aumento da área superficial. Este volume de poro refere-se aos vazios existentes entre os cristalitos.

## ENSAIO DE ADSORÇÃO

O efluente industrial salino utilizado neste estudo foi caracterizado e os valores de alguns parâmetros estão descritos na Tabela 4, juntamente com os valores dos padrões de lançamentos vigentes atualmente.

**Tabela 4: Caracterização do efluente industrial salino utilizada nos experimentos e os Padrões de Lançamento.**

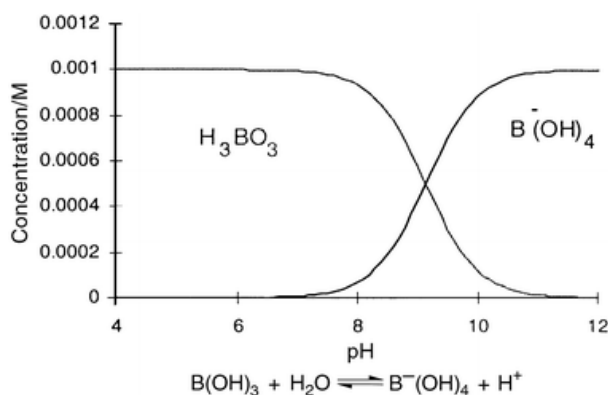
Parâmetro	Valor médio	CONAMA 357/2005
pH	8	5-9
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	29.860	----
Sólidos Totais (mg/L)	53.747	----
DQO (mg/L)	2.100	
Amônia (mg /L de N)	149	20
Alcalinidade Total (mg /L de CaCO <sub>3</sub> )	750	----
Turbidez (UNT)	268	----
Ca (mg/L)	2600	----
Mg (mg/L)	1233	----
B (mg/L de B)	30	5
Ba (mg/L de Ba)	14	5

Observando os parâmetros caracterizados e comparando aquelas ditadas pela norma ambiental, constata-se que o pH está dentro das especificações estabelecidas pelos órgãos ambientais.

Em relação à concentração encontrada para o boro na água produzida utilizada nesta pesquisa de 30ppm, o equivalente a aproximadamente 0,003M e de acordo com Garcia-Soto & Camacho (2006) em função do pH, as espécies predominantes encontradas nesse efluente são o ácido ortobórico e o ânion borato. A concentração do íon borato no efluente é dependente do pH (Figura 6), e de acordo com a equação 2 esse íon pode ser formado pela adição de uma hidroxila no ácido bórico (FERREIRA, 2006). Em todos os experimentos, apenas a presença das espécies  $\text{B(OH)}_3$  e  $\text{B(OH)}_4^-$  foram consideradas no efluente.



equação (2)



**Figura 6: Formas do boro em concentrações inferiores a 0,025M encontradas em solução aquosa em relação ao pH (GARCIA-SOTO & CAMACHO, 2006).**

## EFEITO DO TEMPO DE CONTATO

A variação da remoção do boro em função do tempo é mostrada na Figura 7.

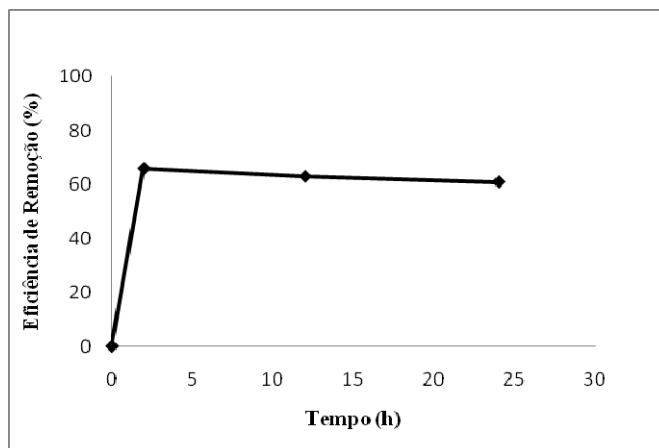


Figura 7: Efeito do tempo de contato na remoção de boro ( $C_0$ : 30mg B/L e pH:8)

Observa-se que o processo de remoção de boro é rápido utilizando o precursor hidrotalcita. Este comportamento já foi reportado na adsorção de espécies aniônicas em compostos utilizando hidrotalcita (DAS et al., 2002).

Apenas 2 horas foram necessários para se alcançar o equilíbrio e a quantidade máxima de boro removida foi de 19,8 mg/L, utilizando uma concentração de hidrotalcita de 20g/L, o que equivale a uma área superficial de 4000m<sup>2</sup>/g.

Compostos como hidrotalcitas interagem fortemente com espécies aniônicas, devido à existência de cargas positivas em suas lamelas e também sobre a sua superfície externa. Esta propriedade torna possível a ocorrência de dois mecanismos diferentes para esta remoção: (i) adsorção na superfície externa (mais rápido) e (ii) troca iônica (lenta) (Cavani et al., 1991). O processo de adsorção depende da densidade de carga na superfície do boro e da superfície do adsorvente. Por outro lado, a troca iônica condiz com a natureza interlamelar dos ânions presentes na amostra. Geralmente, o processo de adsorção é mais rápido que a troca iônica, devido à forte interação (forças Coulomb) entre os íons negativos e positivos da superfície externa, enquanto que o processo de troca iônica ocorre por difusão (CAVANI et al., 1991).

Como as hidrotalcitas possuem cargas positivas em suas lamelas, ocorre o processo de adsorção do boro em sua superfície externa, na forma do íon borato, cuja carga é negativa, por isso o equilíbrio para esta remoção foi alcançado rapidamente.

Após a realização deste ensaio, fixou-se o tempo de reação para 2h para os demais experimentos.

## EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH

O valor do pH do efluente industrial salino era em torno de 8, conforme Tabela 4, neste valor de pH, têm-se uma mistura das espécies de boro. Por isso, foram feitos mais dois ensaios com este efluente, um acidificando-o com HCl 0,1 mol/L e outro adicionando NaOH 0,1mol/L, obtendo assim um com pH 5 e outro com pH 11, respectivamente. Desta maneira, de acordo com a Figura 6, obtém-se o boro na forma de ácido bórico em pH ácido e a espécie borato predominante em pH 11. O efeito da variação do pH está apresentado na Figura 8.



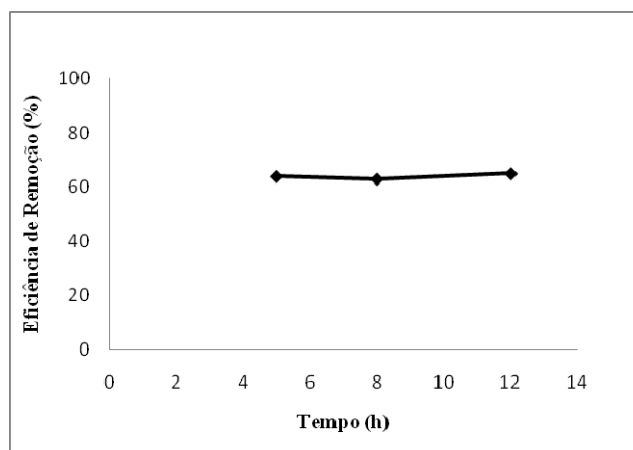


Figura 8: Efeito da variação do pH na remoção de boro ( $C_0$ : 30mg B/L)

Com 2 horas de reação, observa-se uma eficiência de remoção em torno de 60% para todos os valores de pH utilizando uma concentração de hidrotalcita de 20g/L (área superficial de 4000m<sup>2</sup>/g).

Pelos resultados apresentados na Figura 8, observa-se que o processo de adsorção do boro pela hidrotalcita não é influenciado pelo ajuste do pH. Isso sugere que a hidrotalcita possui uma alta capacidade tampão de acordo com Ferreira et al.(2006), que relatam que independente do valor do pH inicial para soluções sintéticas, variando de 4 a 10, o valor do pH final da reação foi em torno de 9. Esse fenômeno também foi observado para o efluente estudado.

Após a verificação deste ensaio, considerou-se o pH natural deste efluente para a realização para os próximos experimentos.

### CONCENTRAÇÃO DE HIDROTALCITA

Os resultados sobre a influência da concentração de hidrotalcita, ou seja, da quantidade de área superficial disponível para a adsorção de íon borato estão apresentados na Figura 9.

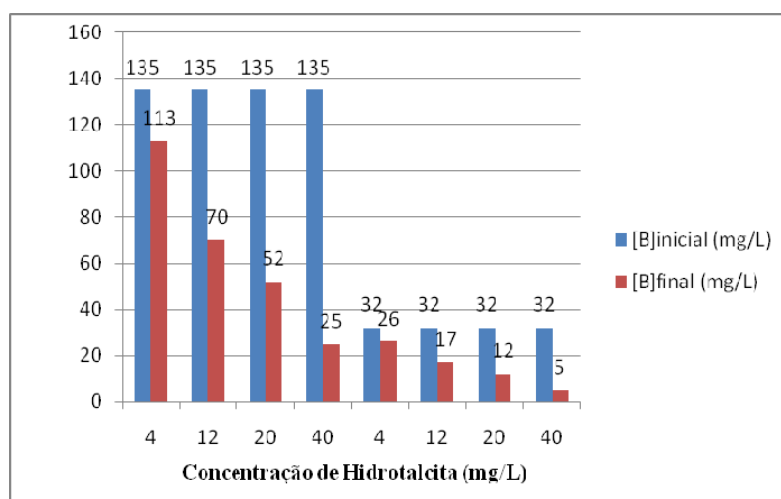


Figura 9: Efeito da remoção do boro pela concentração da hidrotalcita.

De acordo com a Figura 9, a quantidade de boro contido no efluente final diminui à medida que se aumenta a quantidade de área superficial da hidrotalcita disponível, obtendo-se uma remoção em torno de 80% para concentração de 40g/L de hidrotalcita (8000 m<sup>2</sup>/g). Como se observa, a concentração de boro consegue diminuir a um patamar de 5mg/L atendendo os níveis estabelecidos pela legislação do CONAMA 357/2005, para descarte de efluentes.



Essa eficiência na remoção de boro se deve ao aumento do número de sítios de adsorção, quantidade de adsorvente, pois a superfície externa da hidrotalcita apresenta cargas positivas residuais que são compensadas por espécies aniônicas adsorvidas, que neste caso é o íon borato. Quando o íon borato é adsorvido na superfície da hidrotalcita, o equilíbrio descrito na equação 2 se desloca para a direita. Entretanto, em um valor limite de concentração, não ocorrerá mais a conversão  $B(OH)_3$  em  $B(OH)_4^-$  e assim, haveria boro ainda na solução. Desta forma, mesmo que aumente o número de sítios de adsorção, a quantidade de boro retirada seria a mesma, uma vez que compostos tipo hidrotalcita não podem remover  $B(OH)_3$  (FERREIRA et al., 2006).

## CONCLUSÕES

Os resultados encontrados atestaram uma eficiência dos hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcita para a remoção do boro em efluentes industriais com alta salinidade, independente do controle do pH. Verifica-se que 2h foram suficientes para o estado de equilíbrio ser alcançado nos experimentos de adsorção.

A hidrotalcita apresenta uma alta capacidade tampão e, consequentemente, a quantidade de boro foi removida independente do pH inicial do efluente. Desta forma, não se faz necessária a correção do pH do efluente salino num processo industrial para a remoção de boro. Por outro lado, a remoção do boro foi dependente da concentração do adsorvente. Quando se utiliza uma concentração de hidrotalcita de 40g/L (8000 m<sup>2</sup>/g), consegue-se obter uma quantidade de boro final de 5mg/L, assim este sistema de tratamento revela-se capaz de remover o boro do efluente industrial com elevada salinidade aos níveis exigidos de descarte pela legislação ambiental vigente (CONAMA n° 357/2005).

Em resumo, esta pesquisa demonstra que este adsorvente pode ser usado tanto como um novo material para o tratamento de efluentes salinos contendo boro ou como participar em uma das etapas do processo do tratamento, já que o mesmo não requer nenhum reagente especial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Das, J., Das, D., Dash, G.P., Parida, K.M., 2002. Studies on Mg/Fe hydrotalcite-like compounds (HTlc)—I. Removal of inorganic selenite ( $SeO_3^{2-}$ ) from aqueous medium. *J. Colloid Interf. Sci.* 251, 26–32.
2. Cavani, F., Trifiro', F., Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11, 173–301.
3. BÉRES, A., PALINKO, I., KIRICSI, I., NAGY, J. B., KIYOZUMI, Y., MIZUKAMI, F., 1999. Layered double hydroxides and their pillared derivatives ± materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. *Appl. Catal. A*, 182, 237.
4. BOOKER, N. A., KEIR, D., PRIESTLEY, A., RITHCHIE, C. D., SUDARMANA, D. L., WOODS, M. A., 1991. Sewage clarification with magnetite particles. *Water Sci. Technol.* 123, 1703.
5. CARDOSO, L. P., 2002. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxido duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>. Ribeirão Preto/SP/Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.
6. CAVANI, F., TRIFIRO, F., VACCARI, A., 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11, 173–301.
7. CONAMA, 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução n° 357.
8. CREPALDI, E. L., VALIM, J. B., 1998. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 3, 300.
9. DAS, J., DAS, D., DASH, G.P., PARIDA, K.M., 2002. Studies on Mg/Fe hydrotalcite-like compounds (HTlc)—I. Removal of inorganic selenite ( $SeO_3^{2-}$ ) from aqueous medium. *J. Colloid Interf. Sci.* 251, 26–32.
10. FERREIRA, O. P., MORAES, S.G., DURÁN, N., CORNEJO, L., ALVES O.W., 2006. Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere*, 62, 80.
11. GOLDBERG, S., FORSTER, H.S., HEICK, E.L., 1993. Boron adsorption mechanism on oxides, Clay Minerals, and soils inferred from ionic strength effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 704–708.
12. GOSWAMEE, R. L., SENGUPTA, P., BHATTACHARYYA, K. G., DUTTA, D. K., 1998. Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides *Appl. Clay Sci.*, 13, 21.



13. KAGUNYA W, HASSAN Z, JONES W., 1996. Catalytic properties of layered double hydroxides and their calcined derivatives. *Inorg. Chem.*, 35, 5970.
14. KAMEDA, T.; YABUUCHI, F.; YOSHIOKA, T. et al., 2002. New Method of treating dilute mineral acids using magnesium-aluminum oxide. **Water Research**. v. 37, 1545-1550
15. KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; HOSHI, T.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A., 2005. The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium-aluminum oxide. **Separation and Purification Technology**. V. 42, p. 25-29.
16. KEREN, R., GROSSL, P.R., SPARKS, 1994. Equilibrium and kinetics of borate adsorption-desorption on pyrophyllite in aqueous suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1116-1122.
17. KUMBHAR, P. S., SANCHEZ-VALENTE, J., FIGUEIRAS, F. J., 1998. Modified Mg-Al hydrotalcite: a highly active heterogeneous base catalyst for cyanoethylation of alcohols. *Chem. Commun.*, 1091.
18. LAZARIDIS, N. K., ASOUHIDOU, D. D., 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Res.*, 37, 2875.
19. LOU, J., FOUTCH, G.L., JUNG, W.N., 1999. The sorption capacity of boron on anionic-exchange resin. *Separ. Sci. Technol.* 34, 2923-2941.
20. MANJU, G.N., GIGI, M.C., ANIRUDHAN, T.S., 1999. Hydrotalcite as adsorbent for the removal of chromium (VI) from aqueous media: equilibrium studies, *Indian Journal of Chemical Technology* 6, 134-141.
21. OKAY, O., GU˘C, LU˘, H., SONER, E., BALKAS, T., 1985. Boron pollution in the Simav river, Turkey and various methods of boron removal. *Water Res.* 19, 857-862.
22. ˆZT˘RK, N., KAVAK, D., 2004. Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated sepiolite using full factorial design. *Adsorption* 10, 245-257.
23. PEAK, D., LUTHER, G.W., SPARKS, D.L., 2003. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2551-2560.
24. POLAT, H., VENGOSH, A., PANKRATOV, I., POLAT, M., 2004. A new methodology for removal of boron from water by coal and fly ash. *Deslination* 164, 173-188.
25. RAJAKOVIC, L.J.V., RISTIC, M.DJ., 1996. Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds. *Carbon* 34, 769-774.
26. ROY, A., FORANO, C., EL MALKI, K., BESSE, J. P. H. E., 1992. Em *Synthesis of Microporous Materials*; Occeli, M. L.; Robson, H. E., eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, vol II.
27. SEIDA, Y., NAKANO, Y., 2002. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Res.* 36, 1306.
28. SIMONNOT, M.-O., CASTEL, C., NICOLAI, M., ROSIN, C., SARDIN, M., JAUFFRET, H., 2000. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective? *Water Res.* 34, 109-116.
29. SMITH, B.M., TODD, P., BOWMAN, C.N., 1995. Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration. *Separ. Sci. Technol.* 30, 38-59.
30. SOUZA, L. G., 2008. Estudo da remo˘o de ˆnions de ˆguas residuˆrias, por meio de sor˘o em hidrˆxidos duplos lamelares do tipo Mg-Al-CO<sub>3</sub>. Disserta˘o de Mestrado. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
31. VACCARI, A., 1998. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, 53, 41.
32. VATIER, J., RAMDANI, A., VITRE, M.T., MIGNON, M., 1994. Antacid activity of calcium carbonate and hydrotalcite tablets. Comparison between in vitro evaluation using the 'artificial-stomach-duodenum' model and in vivo pH-metry in healthy volunteers. *Arzneimitterforschung* 44, 514.
33. WHO, 1998. Guidelines for Drink-Water Quality, second ed., Addendum to Vol. 2. World Health Organization, Geneva.