

1 INTRODUÇÃO

O boro é um elemento encontrado na natureza formando compostos com o oxigênio, principalmente boratos. Está presente nos oceanos, rochas sedimentares, carvão, xisto e alguns solos. Estes compostos são liberados naturalmente para a atmosfera e ambientes aquáticos dos oceanos, por fluxos de vapor geotermais, erosão de rochas sedimentares ricas em argila, e em menor quantidade por fontes antropogênicas. (Horta, 1977; Botelho, 1991; Murray, 1995; Howe, 1998; Ayyildiz, 2005).

Em meio aquoso o boro apresenta-se normalmente como ácido bórico (H_3BO_3) e íons borato ($\text{B}(\text{OH})_4^-$). A forma dominante de boro inorgânico em sistemas de águas naturais é como o ácido bórico não dissociado.

O ácido bórico é um ácido fraco e exclusivamente mono-prótico o qual se comporta em solução como um receptor de elétrons adquirindo íons OH^- . A sua constante de ionização é: $K_a = 5,8 \times 10^{-10}$, ($\text{p}K_a = 9,24$) a 25°C . Apesar de ser uma espécie monoprótica em soluções diluídas, espécies poliméricas podem estar presentes acima de concentrações 0,1 M de H_3BO_3 (Owen, 1934, Horta, 1977, Botelho, 1991).

Compostos de boro são usados na indústria metalúrgica, micro-eletrônica, de vidros, na agricultura, etc. Este elemento é um micro-nutriente essencial no desenvolvimento de microorganismos, plantas, animais e humanos. No entanto, pode ser tóxico em grandes concentrações e por isso necessita ser removido de águas e efluentes (Hermanek, 1992; Murray, 1992; Howe, 1998; Ferreira et al, 2006; NPI, 2006).

A concentração máxima de boro recomendada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para águas potáveis é $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$. No Brasil, o limite padrão é $0,5 \text{ mg/L}$ de boro total para águas doces de classe I e II, estabelecidos pela resolução do Conama 357/2005, a qual também estabelece um padrão para

águas salinas e lançamento de efluentes de 5 mg.L^{-1} de boro (Simonnot, 1999, Yilmaz, 2005, Resolução da Conama, 357/2005).

Os principais processos estudados na remoção de boro de efluentes são precipitação-coagulação, adsorção com óxidos, adsorção com carvão ativado e celulose, troca iônica com resinas de bases fortes, extração por solventes após complexação, retenção em membranas por Osmose Inversa, e o uso seletivo de resinas de troca iônica (Choin e Chen, 1979; Okay, 1985, Ayyildiz, 2005, Parks, 2005).

Os processos de precipitação, e de coagulação química com sais de ferro e alumínio foram estudados no passado sem apresentar resultados satisfatórios. Porém, novas publicações mostrando melhores resultados na remoção têm despertado um novo interesse por pesquisas nesta área (Choi e Chen, 1979, Zhang, 2003; Parks, 2005; Yilmaz, 2005, Seki, 2006).

Um desses estudos é a precipitação de boro como borato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$), composto com relativa baixa solubilidade. O estudo mostrou a remoção de boro de um efluente ácido com concentração inicial de 700 mg.L^{-1} de boro até valores menores do que 50 mg.L^{-1} a uma temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Existem também outras pesquisas como a de co-precipitação com hidrocalunita ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e etringita ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). No entanto, são processos ainda não utilizados em escala industrial. Um desafio importante é a utilização do lodo precipitado nestes processos como matéria prima na indústria de produção do bórax ou outras (Zhang, 2003, Itakura, 2005, Remy 2005, Ferreira, 2006).

No campo da remoção por adsorção, foram testados vários tipos de adsorventes como carvão ativado, bauxita ativada, celulose, alumina ativa, óxido de magnésio, etc, dos quais, o óxido de magnésio apresentou melhores eficiências de remoção.

O pH e tipo de adsorvente são fatores críticos para os processos anteriormente citados. Na maioria dos processos de adsorção, a faixa de pH 7-9 apresentou as melhores eficiências de remoção. No entanto, estes fatores críticos variam de acordo com o tipo de solução contendo boro. Por exemplo, uma solução sintética preparada a partir de água destilada, água do mar ou água sintética simulando vapores geotermiais. Por último, a presença de outros

compostos como ácido monosilícico, SO_4^{2-} , Ca^{2+} e K_2SO_4 , pode afetar negativamente o processo de adsorção, já que estes compostos são competidores diretos com o boro por sítios ativos no adsorvente (Choi e Chen, 1979, Okay, 1984, Inukai, 2004, Polat, 2004, Kaftan, 2005, Yurdakoc, 2005, Seki, 2006, Garcia-Soto, 2006).

Outra alternativa para a remoção do boro é a evaporação-cristalização, processo que geralmente é utilizado na produção de ácido bórico - mas para efluentes com altas concentrações - aproximadamente 1 g.L^{-1} de boro (Pollock, 1976, Shono, 1982, Bertocci, 1982, Okay, 1984, Parks, 2005).

Atualmente a remoção de boro em plantas de tratamento de águas e efluentes, como por exemplo, águas de produção de petróleo, onde o boro geralmente está presente em concentrações de 30 mg.L^{-1} acontece em duas etapas: uma primeira de osmose inversa (OI) e uma etapa posterior com resinas de troca iônica. (Parks, 2005, Xu e Jiang, 2008)

Na maioria das vezes, o efluente precisa passar por um pré-tratamento antes dos processos acima mencionados. Um deles é a precipitação prévia dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , para evitar incrustações e um conseqüente entupimento das membranas no processo de OI. Posteriormente, o pH é aumentado, tendo em consideração que as maiores remoções se dão em valores de pH_s mais elevados (Prats, 2000; Pastor, 2001; Wolf, 2005; Wilf, 2005; Oren, 2006).

A dosagem de outros compostos químicos (polímeros) para formar um complexo de boro de maior carga ou tamanho molecular, tem aberto uma alternativa para processos como a nanofiltração e ultrafiltração (Dilek, 2002; Dydo, 2005).

Como mencionado acima, após a etapa de osmose inversa segue uma segunda etapa de remoção por troca iônica. Este processo que nem sempre é um processo complementar é altamente eficiente, já que foram desenvolvidas resinas específicas para boro, as quais operacionalmente apresentam altas eficiências de remoção (95 – 99 %).

Vários tipos de resinas específicas para boro foram reportadas, sendo as mais conhecidas comercialmente as seguintes: Diadion CRB 02, Purolite S 108 e Amberlite IRA-743. [Nadav, 199; Simonnot, 200; Kabay, 2004; Parks, 2005).

Atualmente a tecnologia de troca iônica é amplamente utilizada para remoção de boro de águas e efluentes. No entanto, como é conhecido, o uso da tecnologia de troca iônica requer que a resina seja regenerada quando ocorre a saturação de adsorção. Como se trata de um processo não destrutivo, o boro adsorvido pela resina é eluído na regeneração, gerando um efluente nessa etapa com alto conteúdo de boro, que deve ser tratado.

Neste contexto, existe portanto uma necessidade de um processo de remoção de boro com altas eficiências de remoção, mas que também possa gerar um sub-produto sólido contendo boro, de fácil manuseio e disposição para seu descarte final ou aproveitamento subsequente.

O óxido de magnésio é um composto sólido em forma de pó, com boas capacidades de adsorção, comercialmente disponível e com área superficial de $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Tem ponto isoelétrico em 12.5 e, portanto, é de se esperar que abaixo de $\text{pH} < 12,5$ o óxido de magnésio esteja carregado positivamente na sua superfície devido à adsorção dos íons H^+ da água e portanto exista uma alta afinidade para adsorver o íon $\text{B}(\text{OH})_4^-$ em pH alcalinos.

O presente trabalho tem por objetivo principal o estudo do potencial do MgO na adsorção do boro de soluções aquosas sintéticas de água de mar e de um eluato produto da regeneração de uma resina específica de troca iônica para boro, portanto serão avaliadas as principais variáveis que afetam a eficiência do processo. A capacidade de adsorção do MgO para a adsorção de boro será avaliada mediante a geração de isotermas de adsorção e finalmente serão avaliados os parâmetros termodinâmicos e cinéticos do processo.