

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Boro

3.1.1. Propriedades Físicas e Atômicas do Boro

O átomo de boro tem número atômico 5, está localizado na tabela periódica no grupo IIIA e sua representação quântica é $1s^2 2s^2 2p^1$. Este elemento é diferente dos outros elementos do grupo IIIA porque não há nenhuma maneira simples de completar sua estrutura de valência. O boro tem apenas três elétrons de valência e é chamado com frequência como “deficiente de elétrons” porque suas três únicas ligações poderiam deixar o átomo de boro com apenas seis elétrons na sua estrutura de valência. São necessários oito elétrons para ter uma estrutura de valência completa. Para compensar esta deficiência, o boro com frequência utiliza átomos de hidrogênio como ponte entre dois átomos de boro (Horta, 1977; Lide, 1998).

O boro apresenta dois isótopos estáveis na natureza, com massas atômicas 10 e 11, os quais estão presentes aproximadamente em uma razão 20:80, deixando uma média de massa atômica de $10,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este fato, em algumas circunstâncias, pode ser utilizado para identificar fontes de água pela razão isotópica do boro (Davison, 1993; Vengosh, 1994).

O boro é um metalóide, ou seja, um elemento que tem propriedades metálicas e não metálicas, inodoro e de aparência sólida, mas também pode ter a aparência de um pó de cor marrom. Possui propriedades semicondutoras e é extremamente difícil de obtê-lo no seu estado puro devido a seu alto ponto de fusão (2167°C) (NPI, 2006).

As propriedades físicas dos diferentes compostos de boro variam grandemente e entre os principais compostos tem-se (NPI, 2006):

Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)– São cristais inodoros, na forma de grânulos ou pó, ponto de fusão 75°C e de ebulição 320°C . Perde a água da cristalização quando aquecido e sua gravidade específica é de 1,73.

Ácido bórico (H_3BO_3)– São cristais transparentes, também se apresentam na forma de grânulos ou pó branco e ponto de fusão de 169°C . Possui gravidade específica 1,51 e em grandes temperaturas combinado com água forma óxido de boro.

Óxido de boro (B_2O_3)– Se apresenta na forma de cristais ou pó branco, também como grânulos vidrosos transparentes. Os cristais tem uma gravidade específica de 2,46 e fundem a 450°C .

Carbeto de boro (B_4C) – Se apresenta como um sólido romboédrico ou octaédrico de cor preto brilhante, é um material extremamente duro, sendo o terceiro material mais duro, próximo ao diamante industrial e nitreto de boro. Sua gravidade específica é 2,51 e seu ponto de fusão encontra-se na faixa de 2350°C a 2455°C e o ponto de ebulição aproximadamente nos 3500°C .

Nitreto de boro (BN) – Existe em três diferentes formas hexagonal, cúbico e piro lítico. A forma cúbica é o segundo material mais duro depois do diamante. Nitreto de boro comporta-se como um isolador elétrico, no entanto conduz o calor como um metal. Sua gravidade específica é 2,29 e seu ponto de sublimação 3000°C .

Tribrometo de boro (BBr_3) – é um líquido volátil com ponto de ebulição nos 91°C e ponto de fusão em -41°C .

Tricloreto de boro (BCl_3)– é um líquido volátil incolor em baixas temperaturas. Seu ponto de ebulição é $12,5^\circ\text{C}$ e seu ponto de fusão é -107°C .

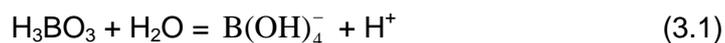
Trifloureto de boro (BF_3)– é um gás cáustico e incolor, seu ponto de ebulição é -100°C e seu ponto de fusão é -127°C .

Fonte: NPI, 2006.

3.1.2. Propriedades Químicas

O boro é um elemento de pequena dimensão, isto somado à sua elevada carga, conferido pelo valor alto do seu primeiro potencial de ionização (8,296 eV), e ainda, pelos dois seguintes potenciais serem mais elevados, sugerem que o elemento seja sempre covalente com estado de valência +3. Portanto, a energia total exigida para a formação do íon B^{3+} é muito maior do que a energia reticular de compostos iônicos ou da hidratação de tais íons em solução. Conseqüentemente, não há formação de espécies iônicas simples. O nitrogênio ou oxigênio de alguns compostos, com par de elétrons não utilizados, podem se combinar com boro já que a vacância no seu orbital de valência atua como um receptor de elétrons (Horta, 1977; Botelho, 1991; Lide, 1998, NPI, 2006).

Em meio aquoso o boro está presente na forma de ácido bórico (H_3BO_3), ácido fraco em solução aquosa, com $K_a = 5,8 \times 10^{-10}$, ($pK_a = 9,24$) a $25^\circ C$. Na sua dissociação o H_3BO_3 não se ioniza para perder um elétron da sua molécula e formar o ânion $H_2BO_3^-$ como ocorre com a maioria dos ácidos fracos polipróticos. O H_3BO_3 forma $B(OH)_4^-$ e H_3O^+ na adição de OH^- , agindo como um ácido fraco de acordo com a seguinte reação de equilíbrio (Owen, 1934; Choi e chen, 1979).



A dissociação do ácido bórico é função do pH; acima do pH 9,24, o ânion $B(OH)_4^-$ é predominante enquanto que em valores menores que 9,24, predominam as espécies não iônicas. A solubilidade do ácido bórico em água é 5,5 g/100g de solução ($25^\circ C$) e aumenta com a temperatura (Parks, 2005, NPI, 2006).

Dependendo da concentração do ácido bórico, diferentes espécies de íons podem-se formar por condensação de várias moléculas de borato denominadas poliboratos, (monoboratos, diboratos, triboratos, tetraboratos e pentaboratos) que possam existir na solução.

Em concentrações menores que $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (216 mg.L^{-1} como boro), as únicas espécies moleculares formadas são H_3BO_3 e $B(OH)_4^-$. No entanto, em concentrações maiores que $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ aparecem íons triboratos, que são o

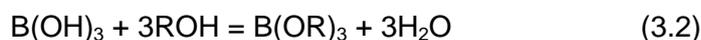
hidroxiborano e seu ácido conjugado. Os outros poliboratos nomeados acima existem para concentrações de boro maiores que $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (Yurdakoc, 2005; Garcia-Soto, 2006).

A tabela 3.1 resume as principais propriedades físico-químicas de compostos de boro.

Tabela 3.1 - Propriedades Físico-químicas do boro (Smallwood, 2001)

	Boro	Ácido bórico	Borax	Borato pentahidratado	Borax Anhidro	Óxido de Boro
Formula	B	H_3BO_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	B_2O_3
Peso molecular	10,81	61,83	381,43	291,35	201,27	69,62
Conteúdo de boro (%)	100	17,48	11,34	14,85	21,49	31,06
Gravidade específica (20°C)	2,34	1,51	1,73	1,81	2,37	2,47
Ponto de fusão (°C)	2300	169	75	742	741	450
Ponto de ebulição	2550	300	320	320	1575	1500
Solubilidade e (% W/W)	insolúvel	4,7 @ 20°C 27,5 @ 100°C	4,7 @ 20°C 65,6 @ 100°C	3,6 @ 20°C 50,1 @ 100°C	2,4 @ 20°C 34 @ 100°C	Hidrata-se para ácido bórico
Pressão de vapor	$1,56 \text{ E}10^{-5}$ atm @ 2140 °C	Sem Dados	Sem Dados	Sem Dados	Sem Dados	Sem Dados

A adição de certos compostos orgânicos polihidroxiados como glicerol, manitol ou açúcares, formam complexos com o ácido bórico. Estes complexos são os alcoxiboranos, e formam-se pela seguinte reação geral (Horta, 1977):



A distribuição das espécies de boro presentes em solução aquosa em concentrações menores a $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ variam em relação a salinidade de acordo com o observado na Figura 3.1:

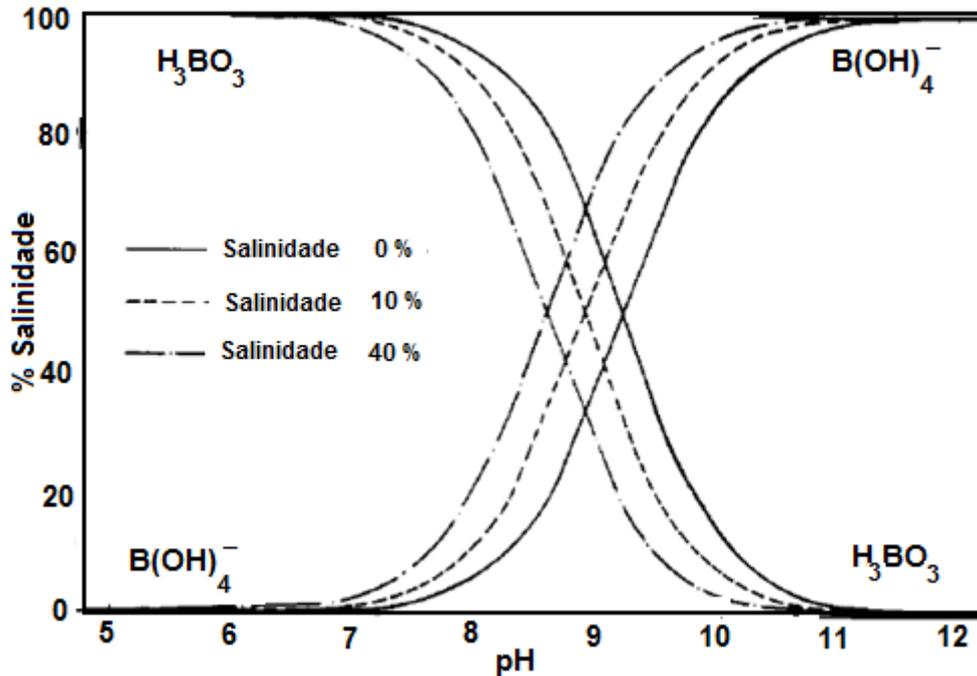


Figura 3.1 - Gráfico de distribuição de H_3BO_3 e $B(OH)_4^-$ em função do pH, com uma concentração total de boro de 0,025M como H_3BO_3 , em três diferentes salinidades (Choi e Chen, 1979).

Boratos anidros podem ser obtidos pela fusão do ácido bórico com óxidos metálicos, e boratos hidratados podem ser cristalizados a partir de soluções aquosas (Botelho, 1991).

O boro, por outro lado, pode formar halogenatos do tipo BX_3 com todos os halogênios. Estes são hidrolisados como se mostra na reação a seguir:



3.1.3. Fontes ambientais do Boro

O boro é um elemento presente na natureza na forma de boratos, encontrado nos oceanos, rochas sedimentares, carvão, xisto e alguns solos, geralmente na forma de boratos de cálcio como a colemanita ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) ou boratos de sódio como a ulexita ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$), tincal ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) e borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) (Howe, 1998 ; Seki, 2006).

Os boratos são liberados naturalmente dentro da atmosfera e ambientes aquáticos dos oceanos por fluxos de vapor geotermiais, ventos vulcânicos e

erosão de rochas sedimentares ricas em argila. O boro também é adicionado nos ambientes naturais, em menor quantidade por fontes antropogênicas. As concentrações de boro no ar estão na faixa de 0,5 a 80 ng/m³, com uma média de 20 ng/m³, e nos solos na faixa de 10 a 300 mg.kg⁻¹ com uma média de 30 mg.kg⁻¹. Apesar do boro ser bioabsorvido e acumulado nas plantas terrestres e marinhas, não é biomagnificado pela cadeia alimentar (Winkler 1907; Horta, 1977; Howe, 1998). A Tabela 3.2 apresenta uma típica composição de boratos presentes junto a argila.

Tabela 3.2. Análise de boratos presentes em solos argilados. [Winkler 1907]

SiO ₂	45 – 55 %	Na ₂ O e K ₂ O	0,5 – 2,5 %
Al ₂ O ₃	5 – 15 %	CO ₂	0,5 – 3,0 %
FeO e Fe ₂ O ₃	4 – 12 %	SO ₃	0,5 – 5 %
CaO	7 – 15 %	B ₂ O ₃	0 – 30 %
MgO	1 – 4 %	Matéria orgânica	Considerável

De acordo ao Departamento de Minas e Investigação Geológica dos EUA, a produção mundial de mineiro de boro ou boratos e os derivados químicos deste foram calculados em 4 a 5x10⁶ t de B₂O₃ por ano, e as reservas estimadas são de 270 x 10⁶ t na forma de B₂O₃ (De la fuente, 2006).

As reservas minerais de boro são extremamente valoradas e o boro é usado em muitos produtos manufaturados na medicina, para armazenar resíduos nucleares e exploração espacial. Os compostos de boro são principalmente usados na indústria de vidros como borossilicato, na agricultura em fertilizantes, na indústria da limpeza em detergentes e de inibidores de fogo.

Também é usado em aços especiais; como fibras e filamentos em compósitos com metais ou cerâmicas; como semicondutores, em reatores nucleares como um protetor da radiação nuclear e em instrumentos usados para detectar nêutrons. É usado também em produtos pirotécnicos por produzirem cor verde, para foguetes como um dispositivo para a ignição, como revestimento para fios de tungstenio e em soldagem de ligas para altas temperaturas (Hermanek, 1992; Murray, 1992; NPI, 2006).

Os principais países produtores mundial de boro são apresentados no diagrama a seguir:

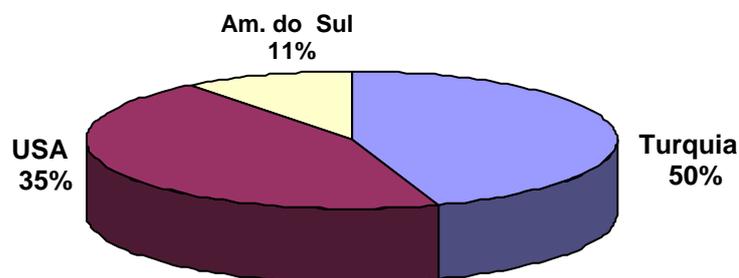


Figura 3.2 - Distribuição dos principais produtores de boro a nível mundial (Okay, 1985).

Águas doces contêm boro, tipicamente na faixa de 0,1 a 0,2 mg.L⁻¹. Entretanto, maiores concentrações são registradas em outras áreas, dependendo da natureza geoquímica da drenagem do reservatório (De la Fuente, 2006).

As altas concentrações de boro nos oceanos (4,5 mg.L⁻¹) indicam que as argilas marinhas são ricas em boro em comparação com outras rochas.

3.1.4. Toxicologia do Boro

Boro é um micro-nutriente essencial no desenvolvimento de microorganismos, plantas e animais. Em frutas e vegetais está presente na forma de boratos. Vários organismos aquáticos requerem boro, entre os quais tem-se as cianobactérias e diátomos; no entanto, a faixa entre a deficiência e o excesso é estreita. Geralmente os solos utilizados na agricultura apresentam níveis de boro na faixa aceitável, entretanto, em certas regiões geográficas boratos devem ser adicionados aos solos para melhorar os resultados no crescimento das plantas (Murray, 1995).

A seguir serão descritos os efeitos do boro em microorganismos, plantas, animais e humanos.

3.1.4.1. Microorganismos e organismos aquáticos.

Os limites de toxicidade (TT) foram definidos como a concentração na qual a ação inibidora de um produto químico produz uma diferença maior que 3% na quantidade de organismos contra um grupo de controle.

A bactéria *Pseudomonas putida* tem um TT de 290 mg.L⁻¹ de boro, as algas verdes *Scendesmus quadricauda* tem um TT de 0,16 mg.L⁻¹, enquanto o protozoário *Entosiphon sulcatum* tem um TT de 0,28 mg.L⁻¹ (Bringmann, 1980).

Então, a toxicidade do boro sobre estes microorganismos pode afetar processos de tratamento biológico de águas residuais, onde concentrações maiores que 10 mg.L⁻¹ de boro afetam significativamente a remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio). No entanto, existem também processos por lodos ativados para os quais a presença de certos níveis de boro (20 mg.L⁻¹) são indiferentes (Howe, 1998).

Tabela 3.3 – Toxicidade aguda do boro para peixes (96 h, LC₅₀) (Howe, 1998).

Espécie	Etapa de crescimento	Borato testado	Concentração (mg B/L)
Peixe Zebra (<i>Brachydanio rerio</i>)	adulto	borax	14,2
Colorado squaw (<i>Ptychocheilus lucis</i>)	cria	ácido bórico	279
	juvenil	ácido bórico	527
Razorback zucker (<i>Xyrauchem texanus</i>)	cria	ácido bórico	233
	juvenil	ácido bórico	276
Bonytail (<i>Gila elegans</i>)	cria	ácido bórico	280
	juvenil	ácido bórico	552
Mosquito (<i>Gambusia affinis</i>)	adulto	borax	408
	adulto	ácido bórico	979
Salmon chinook (<i>Oncorhynchus shawytscha</i>)	cria	ácido bórico	725
Salmon coho (<i>Oncorhynchus kisutch</i>)	cria	ácido bórico	447
Dab (<i>Limanda limanda</i>)	16.9 g /10,1 cm	metaborato de sódio	74

A toxicidade aguda de boro para vários tipos de peixe tem sido foco de estudo (Tabela 3.3). Estudos crônicos de 96 horas em vários tipos de peixe mostraram valores de LC_{50} na faixa de 14,2 mg.L⁻¹ para a espécie *zebra* e 979 mg.L⁻¹ para a espécie *mosquito*.

A toxicidade dos boratos tem sido estudada também nas etapas iniciais da vida de vários peixes e anfíbios, através de testes crônicos feitos em larvas-embriões, os quais demonstraram ser os mais sensíveis com respeito a toxicidade aguda do boro.

Os valores de LC_{50} oscilaram na faixa de 22 a 155 mg.L⁻¹ de boro, em testes de toxicidade aguda para larvas e embriões de truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*), peixe ouro (*Carassius auratus*), peixe gato (*Ictalurus punctatus*), peixe bass (*Micropterus salmoides*), rã leopardo (*Rana pipiens*) e sapo Fowler (*Bufo fowleri*) expostos em águas de fertilização contendo bórax e ácido bórico em um tempo de 4 a 8 dias. A espécie mais sensível de águas superficiais foi a truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) (Butterwick, 1989; Black, 1993; Dyer, 2000).

3.1.4.2. Plantas

O boro é um dos sete micro-nutrientes essenciais para as plantas e, portanto, de muita importância no cultivo de plantas comerciais. Esta grande importância tem produzido um significativo interesse na pesquisa de boro e suas interações com os cultivos.

Pesquisas recentes revelaram que o boro têm a sua importância no metabolismo de carboidratos, fenol, RNA e ácido acético, transporte de açúcares, germinação de pólen, ação de hormônios, crescimento normal e funcionamento do meristema apical, síntese de ácidos nucléicos e funcionamento e estrutura da membrana, entre outras. No entanto, os mecanismos que envolvem o boro em cada caso, ainda não são bem conhecidos (Blevins, 1994; Power, 1997; Dembitsky, 2002).

Nas plantas existem diferenças consideráveis nos níveis de boro requeridos para um ótimo crescimento. Por exemplo, entre as espécies sensíveis

estão incluídas os cítricos, tubérculos, cereais, grãos e azeitonas; como espécies tolerantes, são considerados os vegetais em um contexto geral. É importante ressaltar que, em geral, a faixa de concentração entre a deficiência e a toxicidade é estreita, sendo geralmente a toxicidade menos comum que a deficiência em ambientes de cultivo.

Concentrações seguras em águas de irrigação estão ao redor de 0,3 a 0,5 mg.L⁻¹ para plantas sensíveis, na faixa de 1 a 2 mg.L⁻¹ para plantas semi-tolerantes e 2 a 4 mg.L⁻¹ para plantas tolerantes (Howe, 1998; Grieve, 2000; Choi 2006).

A fito-toxicidade acontece como resultado das atividades antropogênicas, como o uso de águas de irrigação contaminadas e excessos na aplicação de adubos ricos em boro, lamas de água residuais e cinzas de algumas atividades industriais, como, por exemplo, da indústria do cimento. Geralmente o uso de águas de irrigação contaminadas é a fonte mais comum de excesso de boro, e o uso contínuo provoca uma concentração nos solos devido a evapo-transpiração. (Butterwick, 1989).

A remediação de solos com elevadas concentrações de boro é extremamente difícil; no entanto, um método comum é a filtro-lavagem com águas isentas ou de baixa concentração de boro. Entretanto, embora este método tenha sido usado com algum sucesso, no final, este pode não representar uma boa solução devido aos problemas causados na disposição do filtrado (Goldberg, 1997; Nable,1997).

Outros métodos de remediação incluem o uso de corretivo no solos, como solos com alto conteúdo de cal e gesso, ou a plantação de plantas tolerantes a altas concentrações de boro (Goldberg, 1997; Nable,1997).

3.1.4.3. Animais

Da mesma forma que para as plantas, boro é um micro-nutriente importante para os animais. Pesquisas revelaram que boro contribui na maturação e fortalecimento dos ossos maiores em aves. Outro estudo também

demonstrou que a suplementação de boro em pintos com deficiência de boro, incrementou as concentrações de fósforo, cálcio e magnésio no fêmur destes.

Foi observado que os níveis elevados de boro em áreas aquáticas, produto da recepção de águas de campos de cultivo irrigados com alto conteúdo de boro tem causado efeitos nocivos às aves aquáticas. Pesquisas feitas em patos (*Anas platyrhynchos*) para determinar o impacto em níveis de boro de 30, 300, e 1000 mg.Kg⁻¹ mostraram efeito inibidor no crescimento dos patos selvagens. Em concentrações de 1000 mg.Kg⁻¹ apresentou um efeito significativo no processo de incubação de ovos férteis com um conseqüente incremento na mortandade de embriões, especialmente nas últimas etapas de incubação (Hoffman, 1990; Stanley, 1996).

Já em concentrações ao redor de 1600 mg.Kg⁻¹, foram visualizados efeitos diretos em patos adultos, com significativas reduções no peso e tamanho dos órgãos e disfunções bioquímicas. Também, afetou o comportamento normal de alerta dos patos com significativas reduções nas suas reações ante perturbações do meio (Hoffman, 1990).

Estudos em ratos e coelhos revelaram que exposição destes a altas concentrações de ácido bórico incidiu no incremento de malformações de diversos sistemas do organismo. Por exemplo, estes estudos demonstraram um alongamento nos ventrículos laterais em ratos, defeitos cardiovasculares em coelhos ou diminuição no tamanho nas costelas de ambas espécies (Allen, 1996; Price, 1996).

3.1.4.3. Humanos

Boro não é considerado como um elemento essencial na dieta humana, porque ainda não foi identificada uma função bioquímica específica para ele. No entanto, pesquisas realizadas pelo Departamento de Agricultura do EUA, apresentaram fortes evidências que este possa ser um elemento traço essencial na dieta humana (Murray, 1995).

Segundo Murray (1995), levando-se em consideração que o consumo médio de água de um ser humano é 2 L.dia⁻¹, uma pessoa pode consumir água potável com concentrações de até 8,25 mg.L⁻¹ sem ter risco para sua saúde.

Desde que os níveis de boro em águas potáveis no Brasil não excedam os 4 mg.L⁻¹ de boro pode-se concluir que não existe um risco para saúde humana. Talvez essa seja a razão da não inclusão de controle do boro na legislação vigente do Ministério de Saúde, para padrão de potabilidade da água de abastecimento.

3.2.

Processos de Tratamento para Remoção de Boro.

Como já foi citado, o boro é um elemento que serve como micro-nutriente para as plantas e animais. No entanto, uma elevada concentração deste afeta a boa produção na agricultura e pode causar sérios problemas na saúde humana.

No Brasil, as concentrações máximas de descarte dos diferentes compostos tóxicos presentes nas águas residuais, produto das atividades antropogênicas, são estabelecidas pela resolução do CONAMA 357/2005, que estabelece uma concentração limite de descarte para o boro total de 5 mg.L⁻¹.

Portanto, efluentes contendo boro acima deste limite, precisam ser tratados antes de serem descartados no meio ambiente.

A seguir serão relatadas as tecnologias utilizadas e em estudo na remoção de boro.

3.2.1.

Adsorção

O boro é adsorvido por uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, como a bauxita, alumina ativada, óxido de magnésio, óxido de ferro, carvão ativado, compostos derivados da celulose, calcita ou algumas combinações destes sólidos. Alguns solos que apresentam estes compostos ou a combinação destes adsorvem o boro. (Won-Wook, 1979; Yoshinari, 2004; Polat, 2004; Oznur, 2005; Mürüvvet, 2005; Jeffrey, 2005; De la Fuente, 2006; Yoldas, 2006).

A concentração inicial da solução matriz contendo boro, o tipo de adsorvente e o pH são fatores críticos na eficiência de remoção (Won and Kenneth, 1979). No entanto, estes fatores críticos variam de acordo com o tipo

de solução contendo boro como, por exemplo, uma solução sintética preparada a partir de água destilada, água do mar, ou água sintética simulando vapores geotermais.

Segundo Choi e Chen (1979), a máxima capacidade de adsorção para materiais sólidos ou minérios que contenham $\text{Fe}(\text{OH})_3$ acontece na faixa de pH 8-9, e pH 7 para minérios que contenham $\text{Al}(\text{OH})_3$ na sua composição. De uma maneira geral, tendo em conta que fatores como o tipo de adsorvente, e a composição da solução, estão intimamente ligados ao pH ótimo, a literatura mostra que as melhores eficiências de remoção acontecem na faixa de pH 7-9.

Apesar de estudos no passado terem reportado que a adsorção de boro na sua forma de ácido não dissociado (H_3BO_3) seria improvável, devido a competição com a água, a qual é a espécie predominante na solução, estudos mais recentes demonstraram o contrário. Por exemplo, experiências feitas com carvão ativado em água destilada e deionizada (0 % de salinidade) mostraram que o pH ótimo de remoção é 7,8. Assim, pode-se observar na Figura 3.1, que neste pH, a fração do íon borato é insignificante comparada ao ácido bórico. Com base nestes resultados obtidos e reportados por outros pesquisadores, como Choi e Chen (1979), conclui-se que a adsorção não só depende da distribuição das espécies de boro, mas também, do tipo e/ou número de sítios ativos que podem variar com uma mudança de pH, composição da solução matriz e propriedades superficiais do sólido (Choin e Chen, 1979).

A adsorção de boro é um processo ainda em estudo em adsorventes geralmente utilizados em tratamentos de água, ainda há controvérsias com relação a eficiência de adsorção. Geralmente requerem grandes quantidades de adsorvente (g.L^{-1}) para remover quantidades significativas de boro; o oposto para alguns outros contaminantes nas estações de tratamento de águas residuais, que precisam de pequenas quantidades (mg.L^{-1}) de adsorvente para serem removidos (Parks, 2005).

3.2.2. Precipitação

A precipitação é um processo físico-químico, que tem como objetivo a remoção de uma espécie iônica de uma solução, mediante a adição de um

reagente (agente de precipitação) que forma com a espécie que se deseja remover um composto praticamente insolúvel.

Este é um processo muito eficiente na remoção de contaminantes em estações de tratamento de águas potáveis e águas residuais; e sua grande eficiência está diretamente relacionada aos baixos custos globais do processo, que compreendem os baixos custos dos reagentes químicos que agem como agentes precipitantes e os volumes reduzidos de lodo a serem dispostos.

A precipitação química é um processo amplamente usado e de comprovada tecnologia para a remoção de metais e outros compostos inorgânicos, sólidos em suspensão, graxas, óleos, gorduras e algumas outras substâncias orgânicas (como organo-fosfatos) de águas residuais (EPA, 2000).

Por exemplo, íons de metais pesados podem ser convertidos para suas formas insolúveis na forma de hidróxidos metálicos, sulfetos ou sais na forma de carbonatos, através da adição de um composto que incremente a concentração de íons hidroxila que age como agente precipitante, e que geralmente é hidróxido de sódio (NaOH) ou com a adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (EPA).

Pelas razões expostas, então, seria interessante poder identificar compostos de boro de baixa solubilidade para o tratamento de águas. No entanto, infelizmente poucos são os compostos de baixa solubilidade para boratos inorgânicos.

O borato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$) é um dos poucos compostos que apresenta uma relativa baixa solubilidade. Remy et al, (2005), em seu estudo conseguiram remover boro de um efluente ácido com concentração inicial de 700 mg.L^{-1} de boro até valores menores a 50 mg.L^{-1} a uma temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados mostraram que a temperatura influencia positivamente na velocidade da reação, o que pode ser visualizado claramente na Figura 3.3.

Uma pesquisa similar feita por Takeshi et al (2005) , a $T= 130^\circ\text{C}$ mostrou remoções de 99% (ver Figura 3.4) de uma solução contendo inicialmente 500 mg.L^{-1} de boro; nesta pesquisa é usado H_3PO_4 como supressor para evitar a re-dissolução do borato de cálcio.

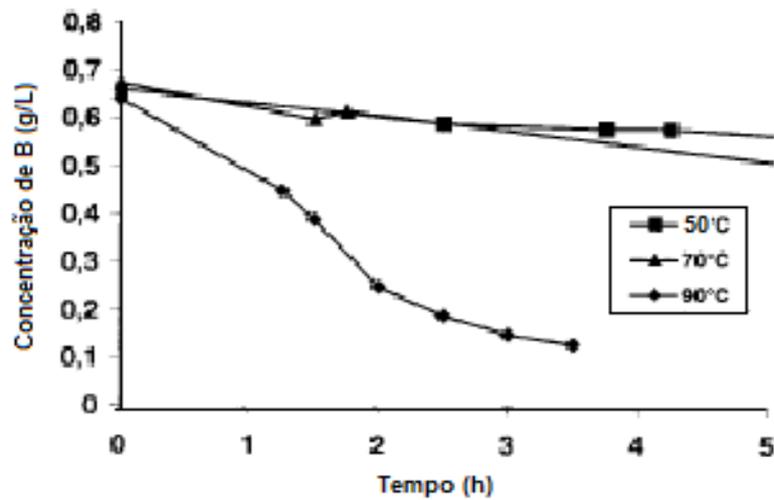


Figura 3.3 – Influência da T na remoção de B. Concentração de cal = 45 g.L^{-1} . (Remy *et al*, 2005)

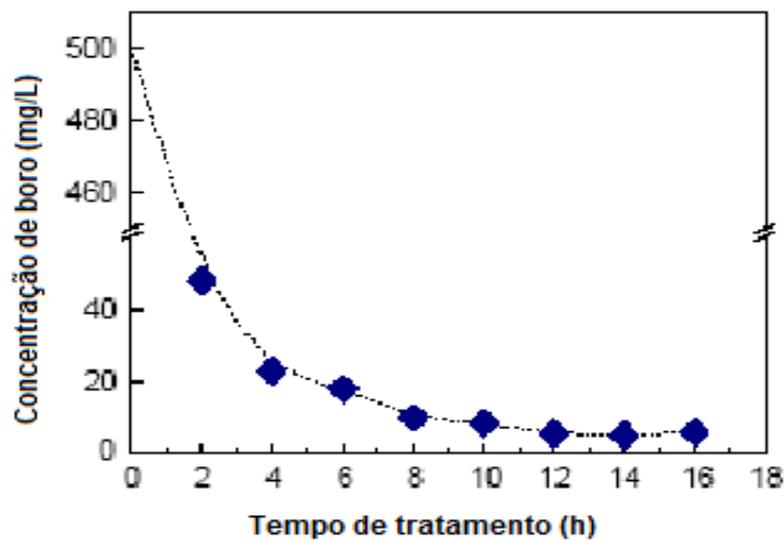


Figura 3.4 – Dependência da concentração de B em água após um tratamento hidrotérmico a $130 \text{ }^\circ\text{C}$: $[\text{B}]_{\text{inicial}} = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ de B; $\text{Ca(OH)}_2 = 3,0 \text{ g}$; $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,5 \text{ g}$ (Itakura, 2005)

Uma outra pesquisa efetuada por Zhang e Reardon (2003), conclui que o boro, pode ser removido por co-precipitação com hidrocalumita ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e etringita ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) em $\text{pH} > 10$ e temperatura ambiente. A concentração inicial foi de 10 mg.L^{-1} de B em uma solução de água destilada, a remoção com hidrocalumita foi até $0,94 \text{ mg.L}^{-1}$ em

um $t = 24$ h; e, no caso da etringita até $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ no mesmo tempo. A manutenção do pH em valores altos é importante devido a instabilidade de hidrocalumita e etringita em valores baixos de pH, desde que valores maiores a 10,7 são requeridos para manter estável a hidrocalumita e 11,6 no caso da etringita.

Outros compostos de baixa solubilidade podem ser formados entre o boro e o zircônio; no entanto, não foram publicados os produtos de solubilidade destes compostos, ou não se sabe se o termo de “baixa solubilidade” significa microgramas, miligramas ou gramas por litro de boro solúvel em equilíbrio com o zircônio adicionado.

Minegichi e Katagiri, (1997), patentearam, uma técnica na qual sugerem que a adição de 10 mg.L^{-1} de hidróxido de alumínio em água de mar contendo $4,15 \text{ mg.L}^{-1}$ de boro reduz a concentração até $0,93 \text{ mg.L}^{-1}$.

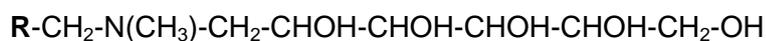
3.2.3. Troca Iônica

O fato do boro estar presente em soluções aquosas como um ácido muito fraco (H_3BO_3), indica uma afinidade deste por resinas aniônicas de base forte. No entanto, apesar destas resinas serem efetivas para remover boro, todas as outras espécies aniônicas presentes na solução também podem ser adsorvidas, o que pode tornar o processo inviável, principalmente em soluções de alta salinidade (Okay, 1985).

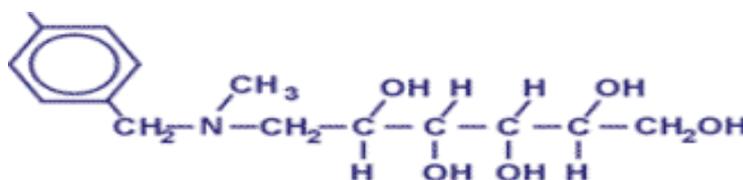
Devido ao interesse industrial na remoção específica de boro, têm sido desenvolvidas numerosas pesquisas para obter essa especificidade na remoção de boro. Vários tipos de resina foram reportadas, específicas para boro, sendo as mais conhecidas comercialmente as seguintes: Diadion CRB 02, Purolite S 108 e Amberlite IRA-743 (Nadav, 199; Simonnot, 200; Kabay, 2004; Parks, 2005).

Estas resinas têm em comum o grupo funcional N-metilglucamina. A resina Amberlite IRA-743 é uma das mais utilizadas em processos de tratamento de águas potáveis. É produzida a partir de um copolímero de estireno e

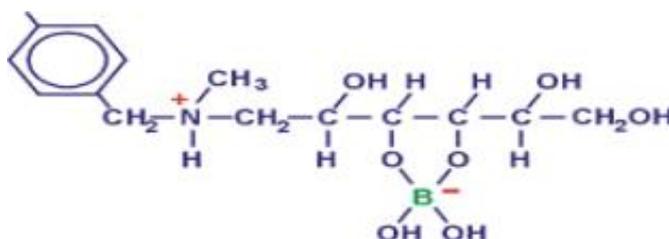
divinilbenzeno com grupo funcional metilglucamina, representada na fórmula química abaixo:



R representa a matriz de poliestireno e o grupo iônico ativo, que é essencialmente uma base fraca do tipo amina terciária e é representado na forma de cauda, ligada ao copolímero, cuja fórmula estrutural esta representada a seguir.



A remoção do boro na forma de ânion borato [B(OH)₄]⁻ é representada por um mecanismo de complexação do ânion borato com o grupo metilglucamina, conforme demonstrado na ilustração abaixo:



O pH ótimo na remoção de boro por Amberlite IRA-743, é observado em pH 8, e eficiências de remoção de 95 % podem ser obtidas para concentrações de efluentes na faixa de 50 a 1600 mg.L⁻¹ de boro.

A alta estabilidade do complexo formado é a principal razão para a elevada eficiência do processo de remoção do boro e, como consequência uma baixa concentração residual do boro na água tratada. (Garcia-Soto, 2005; Room and Hass Co., 2006).

Uma pesquisa interessante levantada por Simonnot (2000), foi questionar se a composição iônica da solução permanece constante após o processo de remoção de boro, fato importante particularmente no processo de tratamento de águas minerais e potáveis. Os resultados mostraram efetivamente variações insignificantes para testes em água deionizada em relação a testes em água com força iônica $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma solução inicial contendo 20 mg.L^{-1} de boro.

Como foi mencionado na seção (3.1.3), a Turquia aporta com 50% da produção mundial de boro e muitas das pesquisas desenvolvidas foram feitas nesta região. Estudos foram feitos com águas residuais de uma planta geotermal na região de Kilzidere que apresentou as seguintes características: pH 9,3, dureza extremamente baixa (Ca e Mg total $< 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$), concentração de sílica elevada ($415 \text{ mg.L}^{-1} \text{ SiO}_2$), sulfato (700 mg.L^{-1}) e alcalinidade ($> 1500 \text{ mg.L}^{-1}$ como CaCO_3).

Os resultados mostraram que a presença de sulfatos, sílicas e outros sais dissolvidos não influenciaram significativamente no desempenho da resina Amberlite IRA 743. Duas etapas de regeneração são necessárias, as quais incluem 4% de H_2SO_4 para desorver o boro, e 4% de NaOH para neutralizar o ácido produto da primeira etapa (Parks, 2005).

Também foram testadas as resinas específicas para boro: Diaion CR B 01, Diaion CR B 02, e Purolite S 108. Os testes foram realizados com água de similares características mencionadas acima. A Figura 3.5 mostra a % de remoção de boro em relação a concentração da resina. O objetivo foi encontrar a concentração de resina ótima para um efluente com concentrações iniciais de boro na faixa de $18\text{-}20 \text{ mg.L}^{-1}$. As experiências foram realizadas a uma temperatura de 30°C e foram constantemente agitadas durante 48 h (Kabay, 2004).

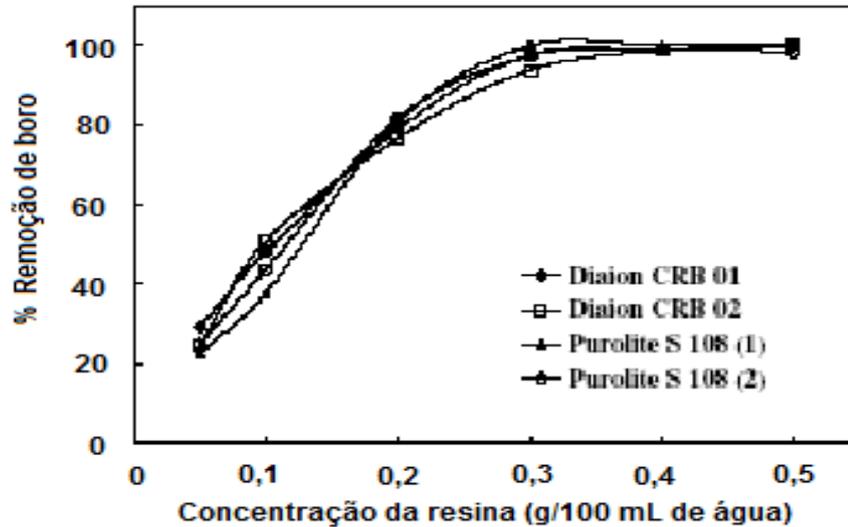


Figura 3.5 – Efeito da concentração das resinas na remoção de boro de água residuais de uma planta geotermal (Kabay, 2004).

Uma alternativa para a recuperação de ácido bórico das soluções de regeneração 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, esse processo poderia ser utilizado para a remoção (Pollock, 1976, Shono, 1982, Bertocci, 1982, Okay, 1984).

3.2.4. Filtração por Membranas

A utilização de membranas na remoção de boro, foi testada em processos como a nanofiltração, osmose inversa e eletrodialise inversa. Ainda com a avançada tecnologia que representam, tem sido encontradas sérias dificuldades na remoção específica de boro, precisando de um pré-tratamento e complementação para uma remoção mais eficiente (Pastor, 2001; Wolf, 2005; Oren, 2006).

O processo de osmose inversa é um dos mais utilizados na remoção de boro de água de mar. Neste processo, a rejeição de boro é fortemente dependente do pH como pode-se observar na Tabela 3.4 Em valores altos de pH são obtidas altas eficiências de remoção. No entanto, estas circunstâncias são

atípicas do pH de uma água potável; também nestes altos valores de pH, o entupimento das membranas é maior pela formação de depósitos incrustantes, produto da precipitação de sais de cálcio (calcita), ou magnésio ($Mg(OH)_2$).

Usualmente são utilizados vários tipos de pré-tratamento antes da osmose inversa, sendo um deles a precipitação prévia dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Posteriormente, o pH é elevado para obter melhores remoções, tendo em consideração que as maiores remoções se dão em valores de pH maiores (Prats, 2000; Wilf, 2005).

Tabela 3.4 - Rejeição de boro no tratamento de água de mar por um sistema de OR em função do pH de alimentação (Wilf, 2005).

pH de alimentação	% de rejeição de boro	Passagem relativa de boro
7,0 (acidificada)	78,6	1,0
8,1 (sem dosagem de ácido)	81,6	0,86
8,3 (adição caustica)	83,5	0,77
8,6 (adição caustica)	86,6	0,63
8,8 (adição caustica)	89,6	0,49

Quando os valores do pH das águas são menores que 8,2 e essas são fortemente mineralizadas, a eficiência do tratamento é afetada drasticamente. O contrário ocorre quando em águas com ausência de sólidos dissolvidos, onde são alcançadas remoções de 97% em sistemas testados para água de alta pureza. Entretanto, esse resultado foi obtido depois da água ter passado por um processo de pré-tratamento.

O processo de nanofiltração e ultrafiltração por si mesmos, não removem boro da água em níveis representativos. No entanto, existem pesquisas que poderiam dar uma alternativa a estes processos, consistindo na dosagem de agentes químicos (polímeros) capazes de complexar o boro antes do processo de separação por membranas.

Pode ser formado então, um complexo de boro de maior carga ou tamanho molecular, o que aumentaria a retenção de boro e conseqüentemente a eficiência do processo até níveis aceitáveis. No entanto, estas quantidades de

polímero, são 100 ou 1000 vezes maiores que os usados para águas potáveis (Dilek, 2002; Dydo, 2005).

A adição de concentrações maiores a 3,5 mol de flúor por mol de boro, poderia incrementar a eficiência de rejeição em um processo de osmose inversa, devido a formação de complexos borofluoboratos (Akiga et al, 1996).

No caso da osmose inversa aplicada a água de mar, é sabido que esta por si só, não consegue alcançar os níveis de boro requeridos para águas potáveis, sendo preciso então um tratamento extra com resinas de troca iônica (Nadav, 1999; Taniguchi 2004).

3.3. Tratamento de Águas de Produção de Petróleo Contendo Boro

A produção de Petróleo & Gás é acompanhada de significativa geração de água, denominada água de produção, ou água de formação, água associada ao petróleo ou efluente salino. O petróleo extraído é enviado aos terminais aquaviários que abastecem as refinarias através de dutos ou distribuidores.

As águas associadas aos petróleos e derivados possuem elevada salinidade e são constituídas por uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, cuja composição e quantidade variam em função das características do reservatório e da sua localização, bem como da idade do poço, do tipo de óleo contido, e até mesmo do método de extração empregado.

Nos terminais, é feita uma separação da água de produção por decantação em tanques de petróleo, passando esta a compor um tipo de efluente, que deve ser tratado abaixo das concentrações limites de seus constituintes, de modo a atender ao disposto na Resolução No. 357/2005 do CONAMA, para ser descartado ao mar.

As águas associadas aos petróleos e derivados que chegam aos terminais aquaviários, são tratadas por uma seqüência de operações unitárias como pode ser observado na Figura 3.6 e geralmente consiste das seguintes etapas :

Em uma primeira etapa a remoção de óleo livre e emulsionado em um flotor a ar induzido (FAI), seguida da remoção de sulfetos e fenóis através da oxidação química com peróxido de hidrogênio. Em seguida, o efluente passa por reatores seqüenciais biológicos - RBS (aeróbio e anaeróbio) para a remoção da carga orgânica e da amônia; uma etapa de precipitação de bário como sulfato insolúvel e, por último a remoção de boro através da passagem do efluente em resinas trocadoras de ânions. O efluente assim tratado, atende aos limites de descarte dos parâmetros da Resolução CONAMA 357/2005 e é descartado no mar.

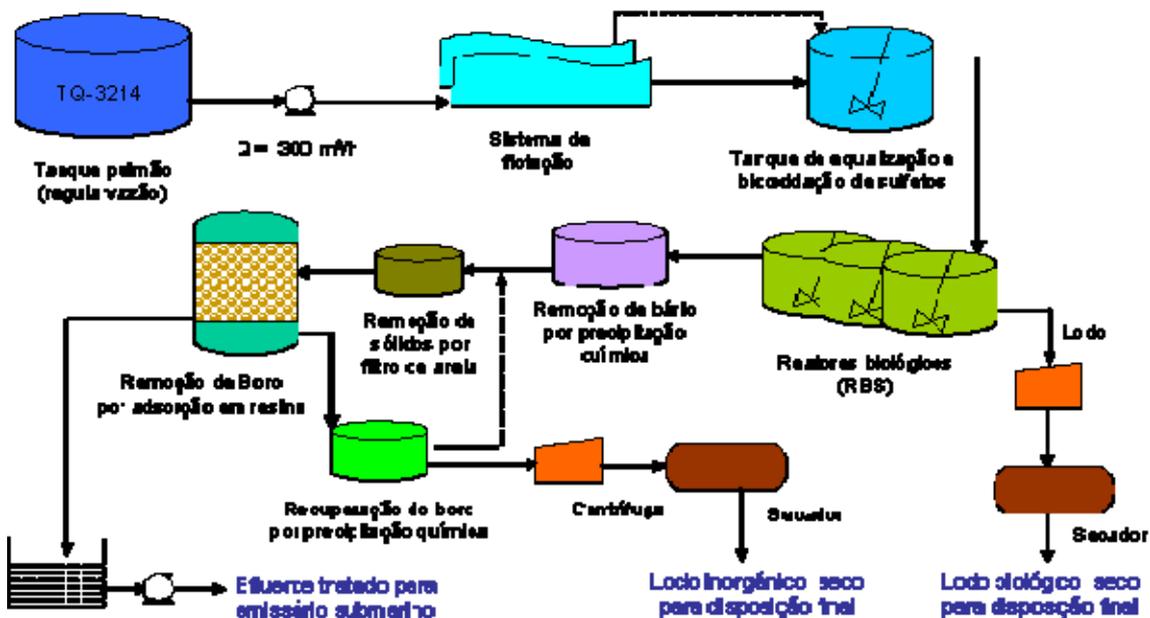


Figura 3.6 – Tratamento convencional de águas de produção de petróleo (Montalvo, 2009).

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 que deve ser tratado. Nesse efluente, o boro encontra-se na concentração de cerca de 350 mg.L^{-1} e deve ser reduzido para valores menores que 5 mg.L^{-1} , para que possa ser descartado atendendo aos limites estabelecidos pela legislação, o que representa um problema tecnológico ainda não resolvido.