



REMOÇÃO DE BORO EM EFLUENTE SINTÉTICO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS

J. C. V. AZEVEDO¹, S. A. VALVERDE¹ e P. L. MESQUITA¹

¹ Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: jessicaazevedo2888@gmail.com

RESUMO – As contaminações de boro em fontes de águas aumentaram significativamente nos últimos anos, por essa razão a remoção desses compostos de sistemas aquosos está recebendo atenção mundial. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi investigar a remoção de boro em um efluente sintético pelo processo de adsorção em carvão de ossos bovinos, um material produzido a partir do resíduo gerado pela indústria alimentícia e de curtumes. Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados avaliando-se diferentes razões sólido/líquido (0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10,0, 20,0, 40,0, 80,0 e 100,0 g de carvão de osso/kg de efluente) e conduzidos em incubadora *shaker*, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e 180 ± 1 rpm, por 24 horas. O adsorvente empregado foi capaz de remover, parcialmente, o boro em solução aquosa. O percentual de remoção de boro aumentou proporcionalmente à razão sólido líquido, chegando a 56% para a maior razão avaliada (100 g/kg). Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram eficientes em descrever o sistema ($R^2=0,99$). Entretanto, embora os parâmetros das isotermas tenham sinalizado processo de adsorção favorável, a máxima capacidade de adsorção estimada com o modelo de Langmuir foi baixa, de 0,35 miligramas de boro por grama de carvão de osso.

1. INTRODUÇÃO

O boro é um elemento que pode ser encontrado em rochas, solo e água. Embora seja amplamente distribuído na natureza, o boro é sempre encontrado como composto de outros elementos somente em baixas concentrações (Wolska e Mareck, 2013). Entretanto nos últimos anos, observou-se um aumento significativo na concentração de boro nas águas superficiais. As atividades industriais são um dos motivos para esse aumento. Ácido bórico e sais de boro são amplamente utilizados em muitos ramos da indústria para a fabricação de combustíveis, refrigerantes, catalisadores, vidro, cosméticos, entre outros (Bodzeck, 2015).

O boro é um componente indispensável para humanos, animais e plantas, pois é usado para promover o transporte e metabolismo de carboidratos, a síntese de hemicelulose e material de parede celular relacionado, crescimento e divisão celular, estrutura do cloroplasto e formação de grãos basais (Cho *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2018). Entretanto, o excesso de boro na água pode acarretar efeitos adversos na produção agrícola, saúde humana e vida aquática, além de infertilidade, má formação fetal e displasia (Guan *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018). Em razão disso, a Organização Mundial de Saúde (OMS), recomenda como limite máximo admissível uma concentração de boro em água potável de $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ (WHO, 2017). No Brasil, a Resolução n° 430 (2011) do CONAMA estabelece uma concentração máxima de 5 mg.L^{-1} de



boro para o lançamento de efluentes em corpos hídricos (Brasil, 2011). Assim, torna-se necessário desenvolver métodos práticos para remoção de boro em soluções aquosas.

Segundo Wang e colaboradores (2014), uma das técnicas em potencial para ser aplicada para a remoção de boro é a adsorção, pois os requisitos do processo são simples e pode ser usada em meios aquosos com baixa concentração de boro. 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 são transferidos para a superfície do adsorvente, mediante interações físicas ou químicas, removendo-os desta fase (Worch, 2012).

Diversos adsorventes como carvão ativado, cinza, argilas, minerais naturais, hidróxidos em dupla camada, materiais biológicos, óxidos, sílica mesoporosa, nanopartículas, membranas complexantes e resinas seletivas têm sido testados e utilizados para a remoção de boro em soluções aquosas (Guan *et al.*, 2016). Os adsorventes produzidos a partir de resíduos de outras atividades estão atraindo grande interesse em aplicações em tratamento de águas contaminadas, devido ao baixo custo, abundância e recurso inicial renovável, por exemplo, o carvão de ossos bovinos (Mesquita *et al.*, 2017).

A adsorção utilizando o carvão de osso bovino como adsorvente propicia vantagens, principalmente, econômicas. Portanto este trabalho teve como objetivo realizar um estudo preliminar sobre a eficácia da utilização do carvão de osso bovino como adsorvente na remoção de boro em efluente sintético com concentrações típicas encontradas em setores industriais, como por exemplo, em águas residuárias decorrentes da laminação de aço.

2. MATERIAL E MÉTODOS

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

O material utilizado como adsorvente no presente trabalho, carvão de ossos bovinos, foi fornecido pela Bonechar Carvão Ativado Ltda., localizada em Maringá-PR, Brasil. O quarteamento da amostra para obtenção de alíquotas para utilização nos ensaios foi realizada de acordo com a norma técnica brasileira para redução de amostra de campo para ensaios de laboratório (ABNT NBR NM 27: 2001). Realizou-se a análise granulométrica por peneiramento, em sistema vibratório (Bertel Indústria Metalúrgica - Ltda.), por 15 min a 5 rpm e selecionou-se a fração com as partículas de 12-32 mesh (0,5 a 1,4 mm) de carvão de ossos bovinos para os ensaios de adsorção, conforme descrito por Mesquita e colaboradores (2017). O carvão foi lavado 4 vezes com água destilada para remover partículas finas que poderiam estar aderidas à superfície do material e foi seco em estufa (Sterilifer SX1.1 DTME) a 120 ° C por 2 h (Ribeiro, 2011, Mesquita *et al.*, 2017).

O efluente com a concentração de 36,5 mg.L⁻¹ de boro, para os ensaios em laboratório, foi sintetizado 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).



2.2. Ensaio de Adsorção com Carvão de Ossos Bovinos em Batelada, em Escala de Bancada

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados avaliando-se diferentes razões sólido/líquido (0,5, 1,0, 2,5, 5,0,10,0, 20,0, 40,0, 80,0 e 100,0 g de carvão de osso/kg de efluente) e conduzidos em incubadora *shaker* (Luca - 223) à temperatura controlada de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e rotação de 180 ± 1 rpm, por 24 horas. As massas de carvão foram medidas em balança analítica (Marte - AY220) e adicionadas a 50 ml de efluente em erlenmeyers de 100mL, mantendo-se as razões previamente mencionadas. As amostras coletadas nos ensaios foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa azul ($8\mu\text{m}$), de forma que as partículas sólidas em suspensão superiores a este tamanho pudessem ser eliminadas e apenas o boro em solução fosse quantificado. Modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram avaliados quanto ao ajuste a dados experimentais.

2.3. Quantificação de Boro

A quantificação do processo de adsorção pela capacidade adsortiva e 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). A absorvância foi analisada em espectrofotômetro (Hach-DR 3900) no comprimento de onda de 585 nm.

A eficiência de remoção de boro e a capacidade de adsorção foram calculados a partir dos dados experimentais em cada amostra usando as Equações 1 e 2 respectivamente.

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

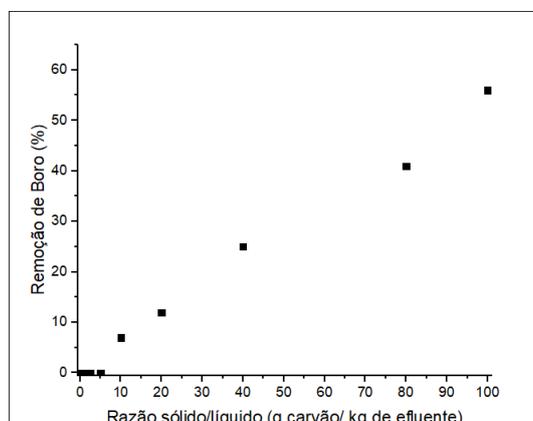
$$q = \frac{C_0 - C}{m} \times V \quad (2)$$

Onde: C_0 e C são a concentração inicial e final de boro no efluente [mg/L], respectivamente, V é o volume de efluente [L] e m é a massa do adsorvente [g].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os percentuais de remoção de boro em função da razão sólido/líquido, utilizando o carvão de ossos bovinos como adsorvente. Observou-se que em razões sólido/líquido menores que 10 g/kg não houve remoção de boro e que a remoção é favorecida com o aumento da razão, chegando a 56% de remoção para a maior razão sólido líquido (100 g/kg). Isto ocorreu devido ao aumento da quantidade do adsorvente, o que resultou em uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorver o contaminante (Ribeiro, 2011). Este comportamento foi similar ao encontrado por Mesquita *et al.* (2017) em seus estudos de adsorção em batelada para a remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodialise de um efluente de uma refinaria de petróleo empregando carvão de osso bovino como adsorvente.

Figura 1- Remoção percentual de boro para diferentes razões sólido-líquido.



Os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever os dados experimentais. Os valores dos parâmetros dos modelos e os coeficientes de correlação obtidos estão resumidos na Tabela 1 e os ajustes não linear aos dados experimentais são mostrados na Figura 2. A partir da avaliação dos elevados valores do coeficiente de determinação ($R^2=0,99$) pode-se constatar que os dois modelos foram eficientes em descrever o sistema. De acordo com Taffarel e Rubio (2010), a aplicabilidade de ambos os modelos sugere tanto adsorção em monocamada quanto a existência de heterogeneidade na superfície do material adsorvente.

Figura 2- Modelos de Langmuir e Freundlich - ajuste não linear a dados experimentais para adsorção de boro por carvão de osso.

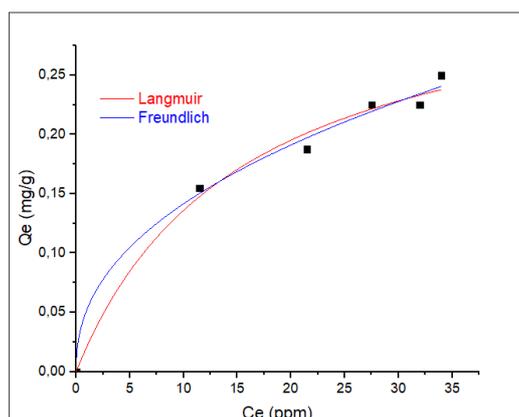


Tabela 1 – Parâmetros de isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de boro por carvão de osso

Modelo de isoterma	Langmuir	Freundlich
Parâmetros	Q_{\max} (mg g^{-1}): 0,35	n: 2,31
	K_L (L mg^{-1}): 0,07	k_f ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{-1/n}$): 0,05
	R_L ($C_0=36,5 \text{ mg L}^{-1}$): 0,30	
R^2	0,99	0,99



O bom ajuste da isoterma de Freundlich a um sistema de adsorção pressupõe a existência de uma adsorção multicamada e adsorção reversível que considera a interação entre moléculas de adsorvato. O parâmetro n determina se a adsorção benéfica está sendo alcançada. O valor de n entre 1 e 10 representa adsorção benéfica (Ibrahim, *et al.* 2013). Na Tabela 1, o valor de n obtido foi de 2,31, o que indica a adsorção benéfica de boro pelo carvão de osso. Da mesma forma, Kluczka *et al.* (2018) relataram o modelo de Freundlich com um bom ajuste aos dados experimentais e encontraram o valor do parâmetro n como sendo 1,05, em seu estudo da adsorção do boro em biocompósito de quitosana dopado com cobalto (II).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas como a constante adimensional R_L . Os valores de R_L entre 0 e 1 indicam a adsorção favorável (Tafarel e Rubio, 2010). O valor de R_L apresentado na Tabela 1 indica que a adsorção de boro em carvão de ossos bovinos é favorável para a concentração de boro de 36,5 mg /L. Entretanto, a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) estimada pelo modelo de Langmuir neste estudo foi de 0,35 mg.g⁻¹. Comparando-se as capacidades máximas de adsorção de boro encontradas na literatura, foi possível constatar que o valor da capacidade de adsorção encontrada foi bem menor, cerca de sete vezes, por exemplo, comparativamente a Bursali e colaboradores (2011), que encontraram a capacidade de adsorção do boro em esferas de quitosana em torno de 2,5 mg g⁻¹. Halim e colaboradores (2013), Man e colaboradores (2012) e Kavak (2011) também investigaram a remoção de boro por adsorção e encontraram a capacidade de adsorção de boro em carvão ativado impregnado com curcumina, casca de arroz e zeólita clinoptilolita em torno de 5,0 mg g⁻¹, 4,23 mg g⁻¹ e 3,64 mg g⁻¹, respectivamente. Desta forma, estudos adicionais para adequação do sistema são necessários para se avançar na aplicação do carvão de ossos como adsorvente de boro nas condições avaliadas.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível remover, parcialmente, boro de efluente sintético por adsorção em carvão de ossos. 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 56% para a maior razão avaliada (100 g/kg). A adsorção de boro foi bem representada pelos modelos de Langmuir e Freundlich, sugerindo tanto adsorção em monocamada quanto a existência de heterogeneidade na superfície do material adsorvente. Os parâmetros das isotermas sugerem adsorção favorável, entretanto, a máxima capacidade de adsorção foi de apenas 0,35 mg.g⁻¹. Portanto, para avaliar o uso do carvão de ossos como uma alternativa viável de baixo custo para este tipo de efluente são necessárias investigações adicionais.

5. REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR NM 27:2001 -Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório. 2001.
- APHA. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Washington: American Public Health Association, 2017.
- BODZEK, M. The removal of boron from the aquatic environment-state of the art. *Desalin. Water Treat.* v. 57, p. 1107-1131, 2015



- BRASIL. *Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011*. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF.2011.
- BURSALI, E. A.; SEKI, Y.; SEYHAN, S.; DELENER, M.; YURDAKOÇ, M. Synthesis of chitosan beads as boron sorbents. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 122 , p. 657-665, 2011.
- CHO, B. Y.; KIM, H. W.; SHIN, Y. S. A Study on boron removal for seawater desalination using the combination process of mineral cluster and RO membrane system *Environ. Eng. Res.* 2015, v. 20, p. 285–289, 2014
- GUAN, Z.; LV, J.; BAI, P.; GUO, X. Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review. *Desalin.*, v. 383, p. 29-37, 2016.
- HALIM, A. A. ROSLAN, N. A. YAACUB, N. S. LATIF, T. Boron removal from aqueous solution using curcumin-impregnated activated carbono. *Sains Malays.*, v. 42, p. 1293-1300, 2013.
- IBRAHIM, D.; COLPAN, C. O.; KADIOGLU, F. *Causes, Impacts and Solutions covers all aspects of global warming including its causes, impacts, and engineering solutions*. New York: Springer, 2013.
- KAVAK, D. Boron adsorption by clinoptilolite using factorial design. *Environ. Prog. Sustain.*, v. 30, p. 527-532, 2011.
- KLUCZKA, J.; TÓRZ, A.; LACKA, D.; KESIK, A. K.; ADAMEK, J. Boron Removal by Adsorption on Cobalt(II) Doped Chitosan Bio-composite. *J. Polym. Environ.*, v. 26, p. 2039-2048, 2018.
- MAN, H. C. CHIN, W. H. ZADEH, M. R. YUSOF. M. R. M. Adsorption potential of unmodified rice husk for boron removal. *Bioresour. Technol*, v. 7, p. 3810-3822, 2013.
- MESQUITA, P. L.; CRUZ, M. A. P.; SOUZA, C. R.; SANTOS, N. T. G.; NUCCI, E. R.; ROCHA, S. D. F. Removal of refractory organics from saline concentrate produced by electrodialysis petroleum industry using bone char. *Adsorption*, v. 23, p. 983-997, 2017.
- RIBEIRO, M.V. Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica. Belo Horizonte, MG, 2011.
- TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Miner. Eng.* v.23, p.1131-1138, 2010.
- WANG, B; GUO, X; BAI, P. Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions-a review. *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*,v. 444, p. 338–344, 2014.
- WANG, S; ZHOU, Y; GAO, C. Novel high boron removal polyamide reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.*, v. 554, p. 244-252, 2018.
- WHO. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. Fourth ed. World Health Organization, 2017.
- WOLSKA, J; BRYJAK M. Methods for Boron Removal from Aqueous Solutions- A Review. *Desalin.*, v. 310, p. 18-24, 2013.
- WORCH, E. *Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling*. Dresden: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.