

II-379 - REMOÇÃO DE BORO EM EFLUENTES UTILIZANDO ADSORVENTE ALTERNATIVO: AVALIAÇÃO DA REGENERAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Thais Delazare⁽¹⁾

Química pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos na EQ/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Inorgânica do Instituto de Química IQ/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 (Química Analítica Inorgânica)- 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.

Letícia Pedretti Ferreira

Aluna de Iniciação Científica no Laboratório de Biopolímeros e Processos – LaBioS. Graduando em Engenharia Química – Escola de Química/UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Instituto de Química – IQ/UFRJ. Ilha do Fundão - CEP 21941-909. Cidade Universitárias – Rio de Janeiro –RJ. Tel. (21) 2562-8276. e-mail: thdelazare@iq.ufrj.br

RESUMO

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são argilas aniônicas que estão associadas a formações metamórficas e apesar de não serem abundantes na natureza como as argilas catiônicas, podem ser sintetizadas no laboratório por diversos métodos, com possibilidade de se obter uma grande variedade destes, quanto à composição química, sendo obtidos a um custo relativamente baixo, os mesmos foram preparados e suas propriedades estudadas a fim de avaliar o efeito memória do HDL na remoção de boro em condições laboratoriais. Os HDL foram sintetizados pelo método de coprecipitação 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. Finalmente, se investigou a capacidade de reciclagem do adsorvente, a partir do HDL contendo carbonato, calcinado, utilizado na remoção do boro de uma solução sintética, através de ciclos de adsorção/lavagem com carbonato/decomposição térmica – “*Efeito Memória*”, a fim de se evitar uma poluição secundária decorrente da transferência do poluente para o sólido. Este estudo foi realizado concomitantemente em uma solução sintética contendo boro para efeito comparativo.

PALAVRAS-CHAVE: Hidróxido Duplo Lamelares, Efeito Memória, Remoção, Boro.

INTRODUÇÃO

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) ou compostos tipo-hidrotalcita (do inglês: hydrotalcite-like) são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas, podendo ser sintéticos ou naturais. Estes materiais são designados pelo termo “argilas aniônicas”, por conter em seu domínio interlamelar espécies aniônicas (CREPALDI & VALIM, 1998). As argilas aniônicas estão associadas a formações metamórficas e apesar de não serem abundantes na natureza como as argilas catiônicas, podem ser sintetizadas no laboratório por diversos métodos, com possibilidade de se obter uma grande variedade destes, quanto à composição química, sendo obtidos a um custo relativamente baixo.

Os HDLs podem ser sintetizados com uma composição puramente inorgânica ou mista orgânica-inorgânica, quando ânions inorgânicos e/ou orgânicos são intercalados entre as lamelas inorgânicas. Esta variedade na composição torna este material bastante versátil quanto às suas aplicações, entre as mais exploradas, pode-se citar o uso como catalisadores, adsorventes na remoção de poluentes, trocadores aniônicos e em aplicações farmacêuticas, devido a ação tamponante dos HDLs de Mg e Al contendo carbonato, os quais são utilizados como antiácidos. Além disto, diferentes HDLs podem ser obtidos substituindo-se os ânions interlamelares em um composto previamente preparado, o que aumenta ainda mais a versatilidade destes materiais.

Outra forma de se utilizar o HDL é após a calcinação. As propriedades que favorecem a utilização dos óxidos obtidos após a calcinação da hidrotalcita são: área superficial elevada, propriedades básicas, formação de misturas homogêneas de óxidos com tamanho de cristal muito pequeno e estável ao tratamento hidrotérmico. Além da sua capacidade de reciclagem - “*Efeito Memória*”, a qual permite a reconstrução da estrutura original da hidrotalcita quando o produto da calcinação é colocado em contato com soluções aquosas contendo ânions.

O objetivo deste trabalho foi investigar a capacidade de reciclagem dos hidróxidos duplos lamelares, a partir do HDL contendo carbonato, calcinado, utilizado na remoção do boro através de ciclos de adsorção/lavagem com carbonato / decomposição térmica – “*Efeito Memória*”. O processo para reciclagem do HDL foi empregado em uma solução sintética contendo boro.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do Hidróxido Duplo Lamelar

O HDL foi preparado pelo método de coprecipitação em pH variável (CREPALDI & VALIM, 1998). Foram feitas duas soluções intituladas como A e B. Solução A: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ com concentrações respectivas de 1mol/L e 0,5mol/L e solução B: Na_2CO_3 e NaOH com concentrações de 1,0 mol/L e 2,5 mol/L, respectivamente. A partir dessas concentrações obtém-se uma hidrotalcita com razão $Al/(Mg+Al)$ de 0,33, a qual posteriormente foi caracterizada por difratograma de Raios X e fluorescência de Raios X.

Composição Química

A composição química do HDL foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X num espectrômetro da marca Bruker AXS modelo S4 Explorer, dotado de tubo gerador de raios X de ródio. A contagem dos pulsos foi feita através de um detector proporcional de fluxo.

Análise por difração de raios X (DRX)

Para a determinação das fases cristalinas presentes nos compostos foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação de $CuK\alpha$ (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.

Análise da Área Superficial Específica

As propriedades texturais do HDL (área superficial e volume de poros) foram determinadas por fisissorção de N_2 . A análise foi realizada em um equipamento ASAP modelo 2000 da Micromeritics. As amostras, após a pesagem, foram secas a 180°C durante 12 h sob vácuo. Em seguida, as amostras foram novamente pesadas e iniciava-se a análise, obtendo-se as isotermas de adsorção de N_2 a -196°C, em diferentes pressões parciais de N_2 . A partir destes resultados, foi possível determinar a área superficial específica pelo método BET, o volume de poros e a distribuição do tamanho de poros pelo método BJH.

Análise Termogravimétrica

As análises de termogravimetria (ATG) dos compostos foram conduzidas numa termobalança da marca TA modelo SDT Q600. As amostras foram submetidas a aquecimento até 600°C a uma taxa de 10°C/min sob fluxo de 50 mL/min de ar. As amostras foram pesadas diretamente no prato termogravimétrico. O objetivo dessa análise foi verificar o comportamento térmico do HDL, ou seja, a sua perda de massa com o aumento da temperatura, podendo ser comparada com as fases cristalográficas formadas.

Efeito Memória - Análise da capacidade de reciclagem do HDL (Reconstrução das Lamelas).

A capacidade de reciclagem do HDL calcinado foi estudada através de repetidos ciclos de adsorção/lavagem com carbonato/decomposição térmica, utilizando o mesmo material sólido. Para isso, o HDL de Mg-Al- CO_3 primeiramente foi calcinado à 500°C com taxa de 10°C/min por três horas em uma mufla. Uma massa de 40 g deste material calcinado foi colocada em contato com 500 mL de água produzida em concentração de boro de 30 mg/L a 25°C.

Após o período de reação (2h) sob agitação de 250 rpm, a suspensão foi centrifugada, o sólido foi seco e analisado por difração de raios X e quantificado a concentração do boro no sobrenadante, sendo possível determinar a eficiência da remoção do boro (primeiro ciclo). O sólido foi lavado com uma solução de carbonato de sódio 0,1 mol/L por 24 h sob agitação de 250 rpm (FERREIRA, 2006). Após a lavagem, o resíduo foi centrifugado e seco a uma temperatura de 60°C. O material sólido resultante foi calcinado novamente seguindo as mesmas condições iniciais e feito novamente uma análise por DRX. O produto final da decomposição foi pesado e comparado com a massa inicial do resíduo para avaliação da quantidade de hidrotalcita perdida. Para o ciclo seguinte, o volume de efluente foi reduzido proporcionalmente à massa perdida da hidrotalcita, para manter a razão massa/volume de partida (40 g/L).

RESULTADOS E DISCUSSÃO**Caracterização da hidrotalcita**

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 1.

Tabela 1: Composição química elementar das hidrotalcitas.

Razão molar Al/(Al+Mg) Valor nominal	Mg (molS)	Al (mols)	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 relacionada à precisão na análise ou às pequenas perdas durante a síntese.

O difratograma da hidrotalcita preparada é apresentado na Figura 1. Todos os picos do difratograma da hidrotalcita confirmam a estrutura MgAlCO_3 , conforme observado na literatura (LAZARIDIS & ASOUHIDOU, 2003; FERREIRA, 2006). O difratograma mostra a repetição dos picos basais, que caracterizam este material como lamelar. A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X da hidrotalcita antes e após a calcinação.

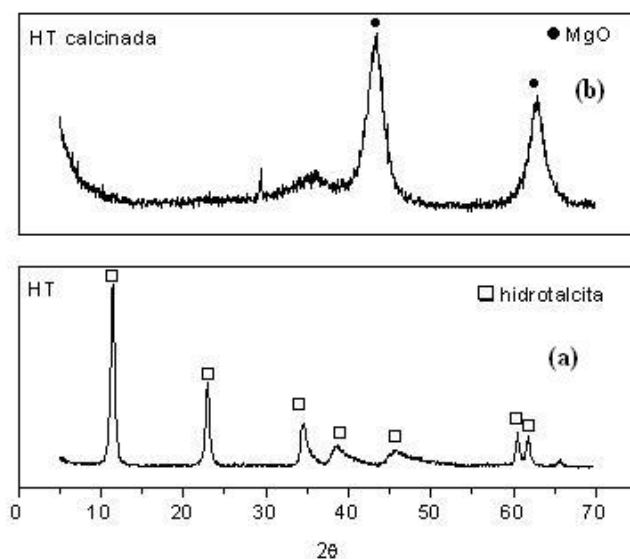


Figura 1. Difratoograma de Raios X da hidrotalcita antes (a) e após (b) a calcinação a 500°C.

A análise dos cátions magnésio e alumínio na hidrotalcita indicou uma razão molar dos cátions ($\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{+3}$) igual a 1,7, embora a quantidade relativa de cátions ($\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{+3}$) utilizada na síntese tenha sido 2,0.

Para confirmar os resultados da análise da proporção dos cátions Mg^{+2} e Al^{+3} , no HDL preparado, foi realizado análises de FRX (fluorescência de Raios X). O valor calculado para x ($\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$) após calcinação foi 0,37 sendo que a síntese foi conduzida para um x igual 0,33.

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 2 mostra o perfil da análise termogravimétrica (ATG).

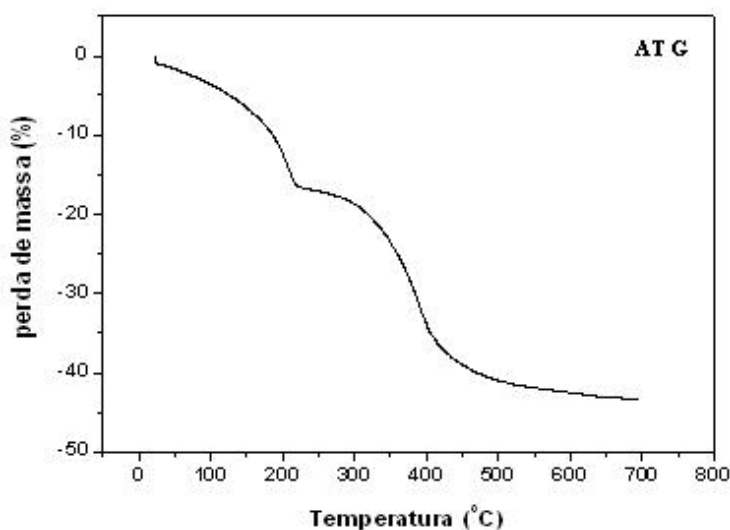


Figura 2. Curva Termogravimétrica da Hidrotalcita

A análise da área BET teve como resultado para a hidrotalcita área de $68,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e o volume de poro igual a $0,27 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, após calcinação o valor da área foi $202,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e o volume de poro igual a $0,89 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. CHÂTELET *et al* (1996) obtiveram $103 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a hidrotalcita e $258 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 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 cristálicos.

Efeito Memória - Análise da capacidade de reciclagem do HDL (Reconstrução das Lamelas).

A capacidade de “Efeito Memória” do HDL foi avaliada, reutilizando a HTC, a fim de se evitar uma poluição secundária decorrente da transferência do poluente para o sólido. Deste modo, o boro removido deve ser eliminado e o material adsorvente regenerado.

Um ciclo de regeneração é constituído das seguintes etapas:

HDL usada → Lavagem com Na_2CO_3 → Decomposição Térmica → Reconstrução Lamelar

A Figura 3 apresenta a eficiência de remoção de boro utilizando o hidróxido duplo lamelar como adsorvente em solução sintética.

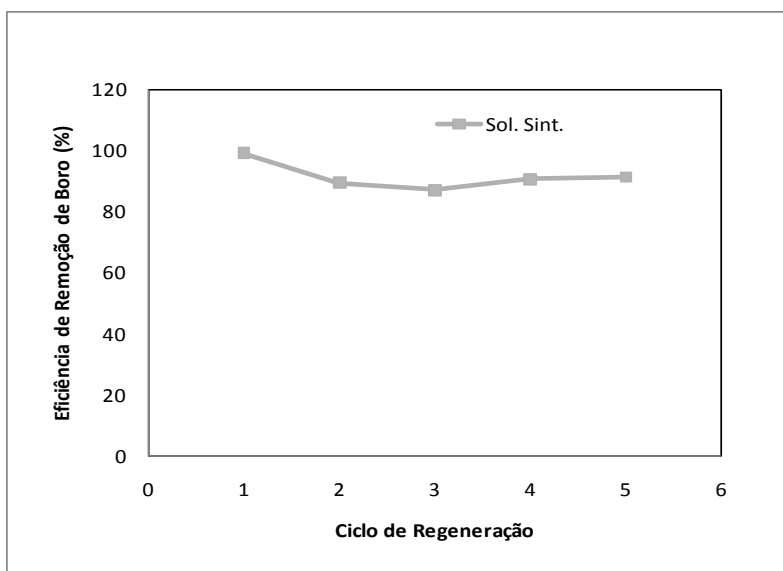


Figura 3. Eficiência na remoção do boro através dos ciclos de sorção/lavagem com carbonato/calcinação para a solução sintética (Sol. Sint.). Condições experimentais: concentração do Boro 30 mg B/L, concentração da hidrotalcita 40 g HDL/L, $t = 2 \text{ h}$ e velocidade de agitação de 250 rpm).

Os ensaios de reuso foram realizados em solução sintética contendo a mesma concentração de boro encontrado no efluente de petróleo para efeito comparativo (DELAZARE *et al*, 2010). Os resultados obtidos foram animadores, pois no primeiro ciclo, a hidrotalcita obteve uma eficiência de remoção de 99%, para os demais ciclos, a eficiência de remoção se manteve praticamente constante, cerca de 90% mesmo após a hidrotalcita ser reciclada cinco vezes.

Desta forma, amostras de hidróxido duplo lamelares após o ensaio de adsorção – HDL usado (antes do tratamento para regeneração da estrutura lamelar) e depois da lavagem com carbonato com posterior decomposição térmica (após regeneração), para a solução sintética de boro foi analisada por difração de raios X, a fim de se investigar o seu processo de regeneração, efeito memória.

A Figura 4 apresenta os difratogramas realizados para avaliar o “Efeito Memória” da hidrotalcita utilizada na solução sintética após o ensaio de adsorção (antes do tratamento de regeneração), a qual contém somente o íon boro.

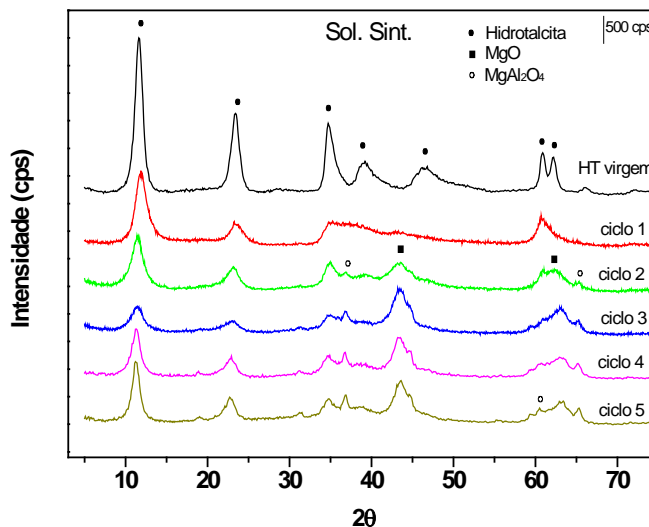


Figura 4. Difratoograma das hidrotalcitas para a solução sintética, após o ensaio de remoção do boro, sem regeneração.

A Figura 4 comprova a regeneração parcial da estrutura lamelar da hidrotalcita, sendo que é possível observar uma redução na cristalinidade do material, indicada pela redução na intensidade dos picos com o decorrer dos ciclos de reúso, permanecendo muito semelhante a sua forma original, de acordo com o difratograma apresentado para a hidrotalcita virgem, permanecendo sua propriedade adsorviva. Para os demais ciclos, observa-se que a hidrotalcita vai perdendo sua identidade gradativamente, devido à baixa intensidade dos picos, o que indica a baixa cristalinidade do material, menor organização estrutural e o aparecimento de picos característicos da fase MgO-periclésio ($2\theta \sim 43^\circ$ e 62°), além da fase espinélio ($2\theta \sim 38^\circ$, 45° , 69° e 66°), o qual é um composto altamente estável.

A Figura 5 apresenta os difratogramas obtidos após a decomposição térmica, antes do ensaio de adsorção, a fim de se analisar o “Efeito Memória” da hidrotalcita utilizada nos ensaios com a solução sintética.

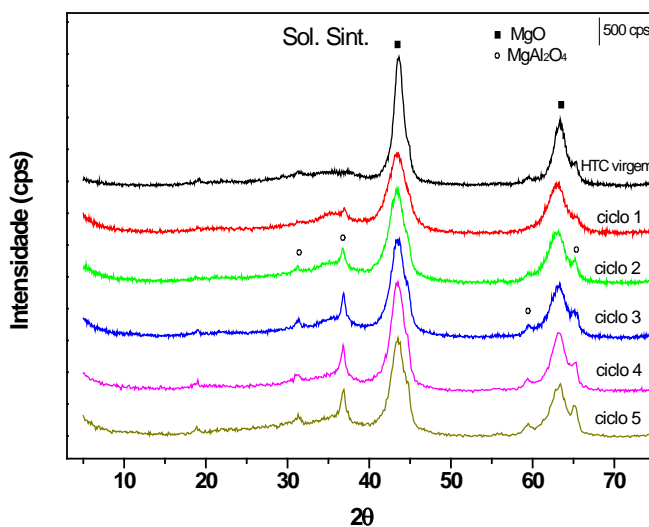


Figura 5. Difratoograma das hidrotalcitas para a solução sintética, antes do ensaio de remoção do boro, após a regeneração.

De acordo com a Figura 5, no primeiro ciclo de reúso, comprova-se a transformação total da HT em óxido misto, referente aos picos de intensidades em $2\theta \sim 43,5^\circ$ e 62° , o que resulta em uma eficiência de remoção do boro de 99% (Figura 5.3). A partir do segundo ciclo de reúso verificam-se picos de intensidades em $2\theta \sim 38^\circ$, 45° , 59° e 66° , característicos da fase espinélio.

Apesar da fase espinélio formada nos óxidos mistos, os quais permanecem na regeneração da estrutura lamelar da HT, pelo difratograma obtido no último ciclo realizado (Figura 5), pode-se esperar que ainda seja possível a realização de mais alguns ciclos de regeneração com a matriz de partida. Porém, a cada ciclo, as reflexões de maior ordem para a HTC formada são menos definidas, embora tal fato não tenha influenciado na remoção do íon boro para solução sintética de boro que foi mantido em torno de 90% para os ciclos 2 a 5 (quando mantido a razão massa do óxido/volume do efluente).

Ferreira (2001) confirmou que os óxidos obtidos na decomposição térmica da hidrotalcita são importantes no processo de reconstrução lamelar. O autor realizou um experimento utilizando óxido de magnésio e alumínio individuais (razão $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$) e observou que a estrutura lamelar, a qual é formada pelos óxidos mistos presente na hidrotalcita não é formada, após a calcinação para a mistura dos óxidos individuais.

Os resultados apresentados para a solução sintética de boro apontam que a capacidade de remoção do boro pela HTC é mantida após vários ciclos de reciclagem, pois praticamente a mesma quantidade de boro foi adsorvida da solução. Este comportamento é muito importante do ponto de vista da aplicação dos HDLs no tratamento de águas, onde vários ciclos poderão ser realizados para a remoção do boro, sendo que a eficiência inicial, em princípio, poderá ser mantida.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A capacidade de regeneração da HTC utilizando o “Efeito Memória” se mostrou rápida, com a regeneração da estrutura lamelar do material após cerca de 2h de contato com a amostra.

A reconstrução lamelar utilizando o óxido misto, formado na decomposição do hidróxido duplo lamelar contendo carbonato, mostrou que o material é facilmente reciclado, ou seja, o boro pode ser removido da solução sintética em vários ciclos de regeneração.

O HDL apresenta uma diminuição na capacidade de adsorção durante os ciclos de regeneração. Esta redução na capacidade de adsorção é atribuída à perda de organização estrutural devido aos repetidos processos de lavagem/decomposição térmica que o material sofre.

Foi possível a realização da reciclagem da hidrotalcita utilizada, evitando assim, uma poluição secundária e conseguindo recuperar o adsorvente. Realizaram-se cinco ciclos de regeneração sem ocorrer à saturação do sistema, mostrando que o material pode ser utilizado em um número maior de regenerações. A eficiência de remoção do boro foi mantida em todos os ciclos, para uma razão constante da massa de adsorvente/volume de água sintética, obtendo uma eficiência de remoção média de 90%.

Este estudo demonstra que este adsorvente a base de hidrotalcita 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 apresenta alta capacidade de remoção e pode ser facilmente sintetizado sem a necessidade de nenhum reagente especial.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à CAPES pelo apoio financeiro e ao Instituto de Macromoléculas da Professora Eloísa Mano pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHÂTELET, L., BOTTERO, J. Y., YVON, J., BOUCHELACHEM, A., Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. *Colloids Surf., A*, 111, 167 – 173, 1996.
2. CREPALDI, E. L., VALIM, J. B., 1998. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 3, 300.

3. 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.
4. FERREIRA, O. P., Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Brasil, 2001.
5. LAZARIDIS, N. K., ASOUHIDOU, D. D., 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite. *Water Res.*, 37, 2875.
6. DELAZARE, T., CAMPOS, J. C., YOKOYAMA L., SOUZA, M. M. V. M. Remoção de boro oriundo de efluente industrial com alta salinidade através da utilização de hidróxidos duplos lamelares sintéticos. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2009 - Recife/PE.