

INTERAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO COM SURFATANTES CATIÔNICOS E SUA REMOÇÃO POR FLOTAÇÃO.

Mariana Coutinho Brum* e José Farias de Oliveira
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ
*E-mail: mbrum@metalmat.ufrj.br

RESUMO

O ácido húmico é uma substância de ocorrência ampla na superfície terrestre, sendo muito importante para a fertilidade dos solos. No entanto, quando presente nas águas de consumo populacional pode acarretar problemas decorrentes do tratamento com cloro, devido à formação de trihalometanos que são produtos carcinogênicos. A remoção prévia do ácido húmico, é portanto, recomendada. No presente trabalho são abordados alguns aspectos do processo de precipitação/flotação.

Os estudos referentes à concentração mínima do reagente catiônico CTAB ("cetyl trimethyl ammonium bromide") necessária para a precipitação do ácido húmico (AH), realizados em pH = 6,0, mostram que a partir de 30 ppm de AH a concentração mínima de CTAB necessária para uma precipitação do AH corresponde a uma relação 1:1. No caso do DDA (dodecilamina), outro reagente catiônico utilizado, para 30 ppm de AH a precipitação em pH = 6,0 ocorre somente para valores maiores que 60 ppm de DDA em solução. O diâmetro médio das partículas foi obtido pela técnica de espalhamento de luz para os dois tipos de precipitado (AH/CTAB e AH/DDA), auxiliando na interpretação da influência do tamanho de partículas na flotação dos precipitados.

Os estudos de mobilidade eletroforética do precipitado AH/CTAB revelaram que, para uma concentração de 100 ppm de AH, o potencial zeta determinado em aparelho Rank Brothers Mark II apresenta carga negativa (da ordem de -70 mV). No entanto, na medida em que é aumentada a concentração de CTAB, o precipitado vai diminuindo sua carga negativa atingindo o ponto isoelétrico em 250 ppm de CTAB. Os estudos de flotação do precipitado, realizados em uma célula EMDEE, mostraram que, dependendo da concentração do surfatante catiônico, a flotação do precipitado pode ser efetuada sem a adição de um espumante.

PALAVRAS-CHAVE: ácido húmico; flotação; precipitação; surfatante catiônico.

1. INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas são produto da decomposição incompleta de matéria orgânica no solo e na água. As propriedades coloidais das substâncias húmicas foram revistas e atualizadas recentemente por Jones e Bryan (1998). Em águas naturais as substâncias húmicas se comportam como ligantes aniônicos e são subdivididas em húmina, ácido fúlvico e ácido húmico. O ácido húmico (AH) é apresenta solubilidade elevada em água para valores de pH >2 e a coloração da solução varia de amarelo escuro a preto em função da sua concentração.

Apesar da complexidade da estrutura do AH, com seu elevado teor de aromáticos, alifáticos e muitos grupamentos carboxílicos, não se trata de uma substância tóxica. No entanto, quando do tratamento da água visando a remoção de íons metálicos eventualmente presentes, a formação do complexo AH-íon metálico pode ser um fator complicador. Outro fator consiste da resistência do AH ao ataque de microorganismos, afetando a eficiência do tratamento biológico empregado, por exemplo, em lixívia de aterro sanitário. Porém, o foco do presente trabalho está voltado para a remoção de AH de águas de consumo humano. Muitas vezes a baixa qualidade da água, evidenciada por excessiva coloração escura, torna-a indesejável para o consumo.

As unidades de tratamento de água são normalmente projetadas para utilizar águas com certas características mínimas e quando a qualidade da água está muito abaixo dos padrões ou com excesso de matéria orgânica ela é submetida à etapa de desinfecção. Porém, nessa etapa pode ocorrer a formação de "subprodutos de desinfecção" que dependem do tipo de desinfetante utilizado, da presença de material orgânico, íons brometo e de outros fatores ambientais. O desinfetante mais utilizado é o cloro que reage com o AH presente na água formando clorofórmio, uma substância prejudicial à saúde.

Devido aos problemas mencionadas acima, várias técnicas vêm sendo utilizadas com sucesso na remoção de AH visando à purificação da água. Uma delas consiste na floculação e precipitação, seguida de sedimentação ou filtração. Os agentes de floculação são divididos em três grupos: (i) floculantes inorgânicos (sulfato de alumínio); (ii) polímeros sintéticos (derivados de poliácridamida); (iii) floculantes naturais como biopolímeros (chitosan). Os três floculantes foram utilizados por (i) Duan *et al.* (2002), (ii) Kam e Gregory (2001) e (iii) Zhang e Bai (2003) para remover AH. Dentre esses floculantes o sulfato de alumínio é o mais utilizado em processos de tratamento de água e foi utilizado por Cassel (1975) para remover AH de água. Porém, estudos revelam que concentrações residuais de alumínio em água tratada podem provocar problemas de saúde como a doença de "Alzheimer". Os polímeros sintéticos orgânicos, utilizados na floculação, também causam danos ao meio ambiente e à saúde, pois alguns não são biodegradáveis. O trabalho de Zouboulis *et al.* (2003 e 2004) tenta contornar os problemas citados acima utilizando um surfatante catiônico (CTAB) e biofloculante para a remoção de AH de água de lixívia.

Os resultados descritos acima reforçam que a flotação, técnica muito utilizada no processamento mineral, apresenta também um grande potencial na remoção de orgânicos, colóides, íons e macromoléculas no tratamento de água de um modo geral. Na parte operacional, apresenta vantagens como geração de pouco resíduo, a rapidez, a eficiência de separação elevada e o custo reduzido (Rubio *et al.* (2002)).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A solução estoque de DDA foi preparada com DDA (98% de pureza) fornecida pela FLUKA. Algumas gotas de HCl foram adicionadas até que a solução ficasse límpida. Em seguida, o pH foi ajustado para 6,0 com NaOH. A solução estoque de CTAB foi preparada a partir de reagente p.a. fornecido pela MERCK. As duas soluções foram preparadas com água Milli-Q. A solução estoque de AH na concentração de 5000 ppm, foi preparada com 0,5 g de AH fornecido pela ALDRICH e NaOH 0,1 M, sendo o tempo de agitação de 48 h com subsequente filtração.

2.2. Métodos

O potencial zeta foi medido através do método da mobilidade eletroforética utilizando-se um instrumento Rank Brothers, Mark II, acoplado com videocâmera e prisma rotatório que permite acompanhamento da velocidade das partículas. Os valores do potencial zeta foram determinados usando-se a equação de Smoluchowski.

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada através da análise em equipamento Malvern Mastersizer Micro "Plus", MAF 5001. Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz para determinação da distribuição das partículas na faixa de diâmetro entre 0,05-500 μm .

O valor do pH foi ajustado com soluções de HCl utilizando-se um medidor de pH ORION, modelo 710. As medidas de absorvância na faixa do UV foram realizadas com o espectrômetro UV-1601PC da Shimadzu Corporation em cubeta de quartzo. Uma correlação linear muito boa foi observada entre a concentração de AH e absorvância na região do UV, no comprimento de onda de 254 nm. Para este comprimento de onda não foi observado nenhum valor de absorvância para os surfatantes CTAB e DDA, sendo assim possível determinar corretamente a concentração residual de AH em solução.

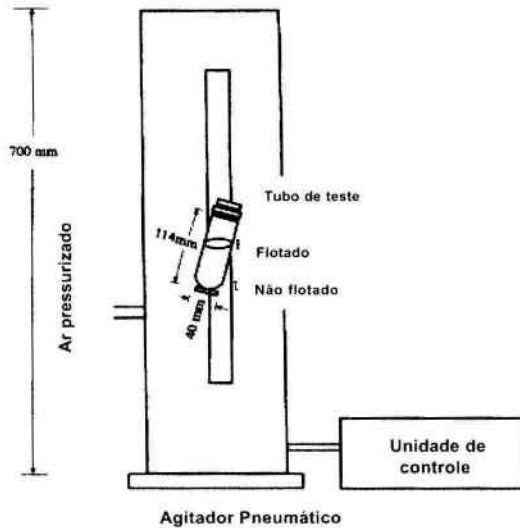


Figura.1. Representação esquemática da célula de microflotação utilizada nos ensaios de remoção do ácido húmico após precipitação com CTAB e com DDA.

A flotação dos precipitados formados a partir de uma mistura de ácido húmico e surfatante catiônico foi efetuada em uma célula de flotação EMDEE Microflot que foi originalmente desenvolvida para ser utilizada em testes de flotabilidade de minerais por Chudacek (1991) e Ulusoy *et al.* (2003). A célula de flotação está representada na Figura 1 com suas principais dimensões. Em cada ensaio de flotação foi utilizado um volume de 60ml de suspensão, aproximadamente. A necessidade de uma quantidade de amostra pequena é uma vantagem da célula EMDEE em relação a outras técnicas de flotação em escala de bancada.

A mesma fração dos dois reagentes (CTAB e DDA) foi utilizada para preparar a amostra. A concentração final de AH em solução foi fixada em 20 e 30 ppm com base nos ensaios de precipitação previamente realizados. O tempo de condicionamento da amostra foi de 10 minutos no próprio tubo da célula EMDEE e com leve agitação em um agitador magnético. Pelo fato do pH inicial médio ser 9,8 para o sistema AH/CTAB e 8,8 para o AH/DDA foi preciso fazer o ajuste com HCl 1M até atingir-se o pH 6,0, que representa o início da região de precipitação observada para ambos os casos.

3. RESULTADOS

Na Figura 2 são apresentados os valores de potencial zeta em função da concentração de surfatante catiônico no sistema. Na medida em que é aumentada a concentração de CTAB, o precipitado vai diminuindo sua carga negativa atingindo o ponto isoelétrico em 250 ppm de CTAB.

A interação entre os grupamentos carboxílicos da molécula de AH e a parte polar do surfatante catiônico acarreta um aumento da hidrofobicidade do precipitado e um aumento da flotabilidade ao aproximar-se o ponto isoelétrico.

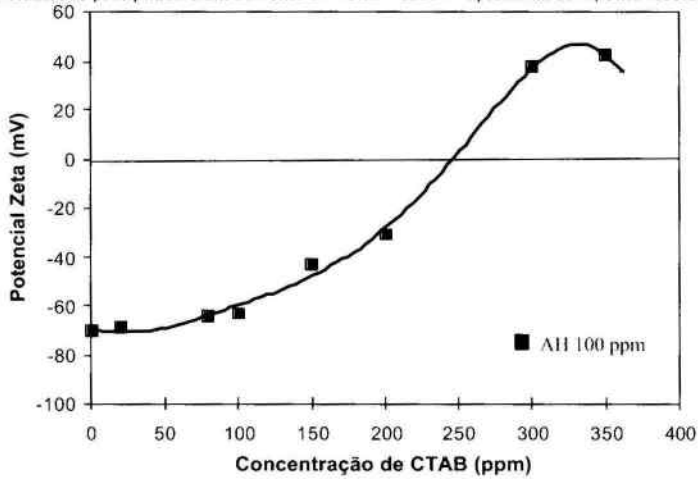


Figura 2 - Variação do potencial zeta do AH (100 ppm) precipitado com CTAB em pH 8. As soluções foram preparadas com NaCl (0,001M).

Na Figura 3 são apresentados os valores de potencial zeta para os dois sistemas (AH/DDA e AH/CTAB) em função do pH. Os valores negativos de potencial zeta do sistema AH/DDA são maiores do que os do AH/CTAB para toda a faixa de pH estudada. Ao prolongar-se as duas curvas observa-se que o ponto isoelétrico para os dois sistemas situa-se em $\text{pH} < 2$.

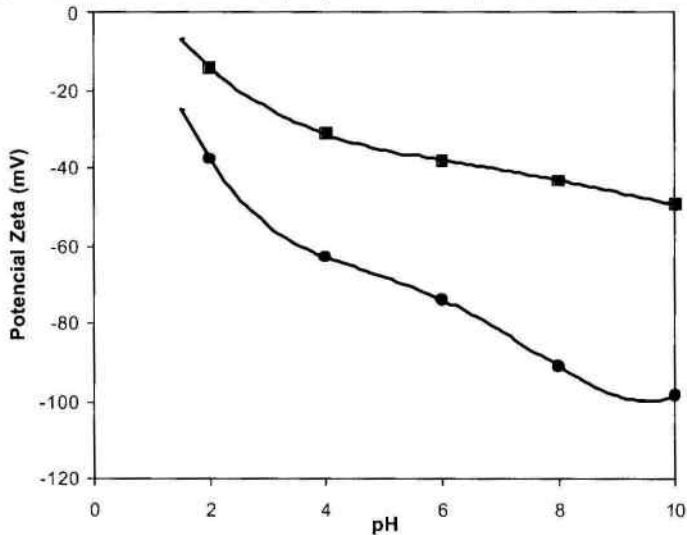


Figura.3. Variação do potencial zeta em função do pH do sistema AH (100 ppm) precipitado com CTAB (50 ppm) ■ e DDA (50 ppm) ●

As figuras 4 e 5 representam os ensaios de precipitação realizados para o sistema AH/CTAB e AH/DDA respectivamente. Nestas figuras são apresentadas regiões de precipitação em $\text{pH}=6,0$ obtidas com a variação da concentração do surfatante

em função da concentração de AH. Cada ponto da curva representa a concentração mínima de surfatante necessária para a precipitação do AH em pH=6,0. Conforme pode ser observado na Figura 4, os ensaios de precipitação do AH com CTAB mostram que, para uma concentração de 30 ppm de AH, por exemplo, a formação de precipitados inicia-se com uma concentração de CTAB de 30 ppm, em pH=6,0. Entretanto, no mesmo pH, com a utilização de DDA, para 30ppm de AH os precipitados começam a ser formados somente com concentrações de DDA acima de 70 ppm (Fig. 5).

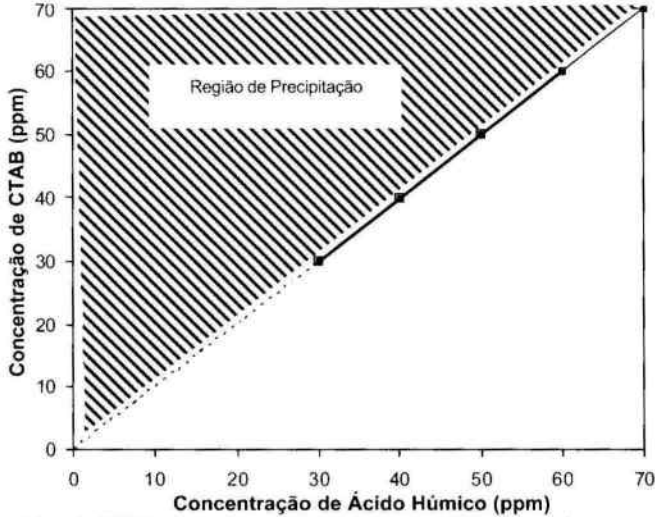


Figura.4. Concentração mínima de CTAB necessária para a precipitação do AH em função da sua concentração em pH=6,0

No entanto, os precipitados formados no sistema AH/CTAB são visualmente mais finos do que aqueles formados no sistema AH/DDA nas mesmas condições. A partir desta observação fez-se necessária uma melhor investigação a respeito do tamanho de partícula dos precipitados. Pinheiro et al. (1996) estudaram o diâmetro de partícula das substâncias húmicas e verificaram para AH na concentração de 30 ppm um diâmetro médio de 148 nm. Portanto, os valores que estão na tabela abaixo para os precipitados formados são significativamente maiores que os das substâncias húmicas precipitadas espontaneamente. Na Tabela I estão apresentados os valores de diâmetro médio das partículas (nm) obtidos no presente trabalho para os dois sistemas nas mesmas concentrações, em função do grau de agitação utilizado. Existe uma redução no diâmetro médio das partículas nos dois sistemas quando uma maior rotação é empregada, revelando a fragilidade dos precipitados formados.

Tabela I. Diâmetro médio das partículas precipitadas em função da intensidade de agitação do sistema. Medidas feitas em equipamento Malvern Mastersizer

SISTEMA	ROTAÇÃO (rpm)	DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS (nm)
AH-CTAB (30-50 ppm)	600	43,35
	1000	39,00
	2000	11,43
AH-DDA (30-50 ppm)	600	56,99
	1000	44,08
	2000	29,67

As Figuras 6 e 7 apresentam, respectivamente, a variação da remoção de AH por flotação em função da concentração de DDA ou CTAB, utilizada na etapa de precipitação. Os ensaios foram realizados para 20 e 30 ppm de AH em pH=6,0. Estes valores foram escolhidos visando simular concentrações de AH próximas das encontradas em águas superficiais. Jones e Bryan (1998) relatam concentrações típicas da ordem de 40 ppm. As curvas das Figuras 6 e 7 mostram que a remoção máxima independe da concentração de AH em solução. A remoção de AH com DDA (Fig. 6), da ordem de 90%, apresentou valores mais elevados que a do AH com CTAB (Fig. 7), cujo máximo situa-se em torno de 65%. Verifica-se também que a remoção de AH por flotação com CTAB passa por um máximo caindo a zero para uma concentração de 60 ppm.

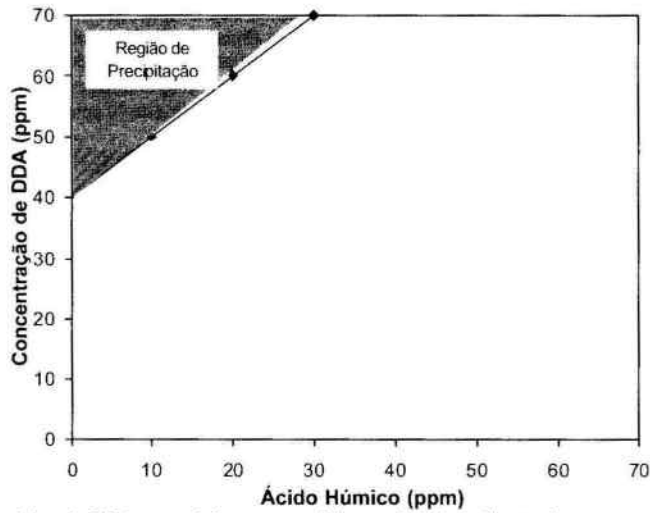


Figura 5. Concentração mínima de DDA necessária para a precipitação do AH em função da sua concentração em pH=6,0.

Foi feita uma comparação visual dos precipitados formados nos pontos em que se obteve a remoção máxima de AH nos sistemas AH/DDA e AH/CTAB. Esta comparação comprovou que, de fato, o tipo de precipitado formado é fundamental para uma remoção efetiva de AH através da flotação. No sistema AH/DDA o precipitado formado é composto de flocos visivelmente maiores do que aqueles formados no sistema AH/CTAB, que apresenta menor remoção de ácido húmico.

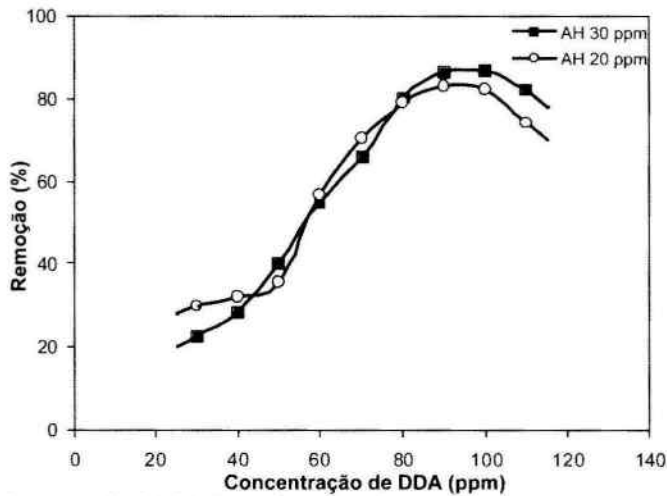


Figura 6. Variação da remoção do ácido húmico por flotação em função da concentração de DDA pH=6,0 na célula EMDEE, para dois valores de concentração de ácido húmico.

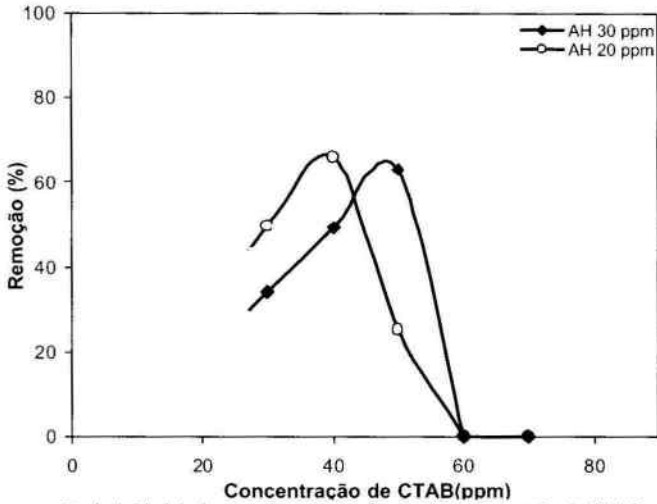


Figura 7. Variação da remoção do ácido húmico por flotação em função da concentração de CTAB em pH=6,0 na célula EMDEF, para dois valores de concentração de ácido húmico.

4. DISCUSSÃO

Os valores mais elevados de potencial zeta negativo dos precipitados no sistema AH/DDA em relação ao sistema AH/CTAB, para toda a faixa de pH (Fig. 3) indicam uma menor neutralização das cargas negativas originárias dos grupamentos carboxílicos do AH. Tem-se, portanto, uma adsorção do DDA no ácido húmico menos intensa do que a do CTAB. Esse fenômeno, o predomínio das cargas negativas nas condições de flotação, também ocorre quando se utiliza CTAB, porém em menor escala.

A diferença entre a região de precipitação do sistema AH/CTAB (Fig.4) e AH/DDA (Fig.5) pode ser explicada pelo tamanho da porção apolar da molécula do surfatante. A molécula de CTAB possui 16 carbonos na porção apolar enquanto que a de DDA possui 12. Assim, uma maior insolubilidade no caso do CTAB acarretaria uma maior região de precipitação. Entretanto, os precipitados formados no sistema AH/CTAB são visualmente menores do que aqueles formados no sistema AH/DDA quando se utiliza uma mesma concentração de AH. A formação de flocos menores no caso do CTAB deve-se provavelmente a um maior impedimento estérico imposto pelas três metilas presentes na porção polar da molécula de CTAB.

A determinação do tamanho das partículas foi de grande importância para a interpretação dos resultados dos ensaios de flotação pois o desempenho destes é influenciado pelo tamanho das partículas do precipitado formado, uma vez que a flotabilidade é normalmente dependente do tamanho de partícula dos minerais. Uma maior remoção do ácido húmico, da ordem de 90 % (Fig.6), foi observada para o sistema AH/DDA. O desempenho da flotação está associado a uma maior hidrofobicidade dos precipitados formados. No entanto, uma menor quantidade de espuma foi observada no sistema AH/DDA do que no sistema AH/CTAB. É importante enfatizar que, no presente estudo, os surfatantes utilizados apresentam uma tripla função: são agentes precipitantes, coletores e espumantes ao mesmo tempo.

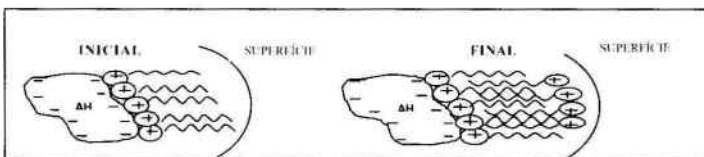


Fig.8. Representação esquemática do sistema AH/CTAB face ao aumento da concentração de CTAB.

Os resultados apresentados na Figura 6 mostram que para as duas concentrações de AH estudadas as recuperações são bastante semelhantes. No entanto, a concentração de surfatante interfere diretamente na remoção do AH. Observa-se, por exemplo, que esta caiu de forma brusca com o aumento da concentração de CTAB a partir de 60 ppm (Fig.7). Isto deve-se ao fato de que cada grupamento carboxílico dissociado, dos 29 existentes aproximadamente na molécula de AH, segundo Jones e Bryan (1998), liga-se eletrostaticamente à porção polar do CTAB iônico, formando precipitados. Porém, quando existe um excesso de CTAB, a porção apolar da molécula de CTAB interage, através de forças de van der Waals, com a que fica para fora na ligação entre a molécula de CTAB com AH (Fig.8), afetando a hidrofobicidade do precipitado.

5. CONCLUSÕES

A remoção de ácido húmico pelo processo de precipitação e flotação apresentou em escala de laboratório resultados promissores. Utilizando-se a célula EMDEE Microflot os ensaios realizados após precipitação com DDA apresentaram uma recuperação da ordem de 90% para uma concentração inicial de 30 ppm de AH. A concentração de surfatante apresentou-se como uma variável crítica no processo. Os resultados obtidos indicam não ser essencial a adição de espumante.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro (Edital Universal) e a Rodrigo dos Santos Borges por sua participação na realização dos ensaios.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASSEL, E.A., KAUFMAN, K.M. & MATJEVIC, E. The Effects of Bubble Size on Microflotation, Water Research, The Journal of the International Association on Water Pollution Research, v.9, n.12, 1975

CHUDACEK, M.W., EMDEE Microflot floatability test, International Journal of Mineral Processing, v. 33, p.383-396, 1991.

DUAN, J., WANG, J., GRAHAM, N. & WILSON F., Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions, Desalination, v. 150, pp.1-14, 2002

JONES, M.N. & BRYAN, N.D., Colloidal properties of humic substances, Advances in Colloid and Interface Science, v.78, p.1-48, 1998

KAM, S.K. & GREGORY, J., The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes, Wat. Res. v. 35, n.15, pp. 3557-3566, 2001

KOOPAL, L.K., GOLOUB, T.P. & DAVIS, T.A., Binding of ionic surfactants to purified humic acid, Journal of Colloid and Interface Science, p.1-8, 2004

PINHEIRO, J.P., MOTA, A.M., OLIVEIRA J.M.R & MARTINHO, J.M.G., Dynamic Properties of humic matter by dynamic light scattering and voltametry, Analytica Chimica Acta v.329, p. 15-24, 1996

RUBIO, J., SOUZA, M.L. & SMITH, R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique, Minerals Engineering, v.15, pp.139-155, 2002

ULUSOY, U. & YEKELER, M., Correlation of the surface roughness of some industrial minerals with their wettability parameters, Chemical Engineering and Processing v.44, p.557-565, 2005

ZHANG, X & BAI, R., Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules, Journal of Colloid and Interface Science, v. 264, 30- 38, p. 2003

ZOUBOULIS, A.I., JUN, W. & KATSOYIANNIS, I.A., Removal of humic acids by flotation, Colloids and Surfaces A, Physicochem.Eng.Aspects, v.231, p.181-193, 2003

ZOUBOULIS, A.I., CHAI, X.L. & KATSOYIANNIS, I.A., "The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates", Journal of Environmental Management, v.70 p.35-41, 2004