

REMOÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO DA ÁGUA POR PRECIPITAÇÃO E FLOTAÇÃO
COM A UTILIZAÇÃO DE SURFATANTES CATIÔNICOS.

Mariana Coutinho Brum

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Maurício Leonardo Torem, D.Sc.

Dr. Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2005

BRUM, MARIANA COUTINHO

Remoção de ácido húmico da água por precipitação e flotação com a utilização de surfatantes catiônicos [Rio de Janeiro] 2005

XIV, 61 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Dissertação– Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Remoção de ácido húmico

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À minha família: Pai , Mãe e Irmã

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. José Farias de Oliveira, gostaria de agradecer não só por sua orientação, mas também pelos ensinamentos transmitidos durante a execução do trabalho.

À Glória e Iranildes, minhas amigas do Laboratório de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais pela ajuda prestada durante a realização do trabalho. Ao técnico João Augusto, pela presteza nos serviços de apoio. E, de modo especial, aos estagiários João Felipe e Rodrigo, pela dedicação e eficiência com que participaram na execução dos ensaios experimentais.

Ao Hudson , pesquisador do Programa de Engenharia Química (PEQ), pela realização das análises do tamanho de partículas.

Ao meu namorado Alessandro pelo incentivo e ajuda.

Ao programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, onde foi realizado este trabalho. A todos os professores, pelos conhecimentos transmitidos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

REMOÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO DA ÁGUA POR PRECIPITAÇÃO E FLOTAÇÃO COM A UTILIZAÇÃO DE SURFATANTES CATIÔNICOS.

Mariana Coutinho Brum

Dezembro/2005

Orientador: José Farias de Oliveira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O ácido húmico (AH) 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, importante. No presente trabalho são abordados alguns aspectos do processo de precipitação/flotação.

Os estudos foram realizados com o uso de CTAB (“cetyl trimethyl ammonium bromide”) e DDA (dodecilamina) como coletor precipitante. Esses surfatantes mostraram distintas regiões de precipitação do ácido húmico em pH = 6,0. O diâmetro médio das partículas foi obtido pela técnica de espalhamento de luz para os dois tipos de precipitado (AH/CTAB e AH/DDA), confirmando a influência do tamanho de partículas na flotação dos precipitados.

Os estudos de mobilidade eletroforética foram realizados em equipamento Rank Brothers Mark II. Os estudos mostraram que o potencial zeta do precipitado AH/CTAB, 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 na concentração de 250 ppm.

Os ensaios preliminares de flotação do precipitado foram realizados em uma célula EMDEE. Posteriormente a flotação foi estudada utilizando-se uma coluna com placa porosa e os resultados revelaram que dependendo da concentração do surfatante catiônico, a flotação do precipitado pode ser efetuada sem a adição de espumante.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

REMOVAL OF HUMIC ACID FROM WATER BY PRECIPITATE FLOTATION
USING CATIONIC SURFACTANTS.

Mariana Coutinho Brum

December/2005

Advisor: José Farias de Oliveira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Humic acid (HA) is an ubiquitous substance in the earth environment and is very important regarding soil fertility. However, its presence in water used by human population can create problems due to the treatment with chlorine, which results in formation of trihalomethanes that are carcinogenic products. Thus, prior removal of HA is important. In this work some aspects of the precipitate flotation are approached.

The studies were carried out with the use of CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) and DDA (dodecylamine) as precipitant collectors. They showed distinguished precipitation regions of humic acid in pH =6,0. The mean diameter of the particles were obtained by using light scattering technique for both precipitates (HA/CTAB and HA/DDA). They supported the influence of particle size on the floatability of the precipitates.

The electrophoretic mobility studies were conducted with Rank Brothers Mark II equipment. The studies showed that the zeta potential of AH/CTAB precipitate was negatively charged (near -70 mV). However, the increase in the concentration of CTAB reduced the precipitate's negative charge reaching the isoelectric point at a concentration of 250 ppm.

The preliminary precipitate flotation experiments were conducted in a EMDEE cell. Afterwards some experiments were carried out in a column cell containing a porous frit plate and showed that the precipitate flotation can be preformed without the addition of a frother depending on the surfactant's concentration.

ÍNDICE

<u>I. INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u>	<u>5</u>
II.1. FORMAÇÃO DE PRODUTOS CARCINOGENÉTICOS NO TRATAMENTO DA ÁGUA _____	5
II.2. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A REMOÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO _____	6
II.2.1 REMOÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO ATRAVÉS DO USO DE ADSORVENTES	6
II.2.2 COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO	9
II.2.3 INTERAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO COM SURFATANTES	12
II.2.4 UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO.....	14
II.2.5 EMPREGO DA FLOTAÇÃO PARA REMOVER ÁCIDO HÚMICO.....	15
II.3. MECANISMOS ENVOLVIDOS NA FLOTAÇÃO _____	16
II.3.1 FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS FINAS	17
II.3.2 PARTICULARIDADES DA REMOÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO POR FLOTAÇÃO	19
<u>III. MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>23</u>
III.1. MATERIAIS _____	23
III.2. MÉTODOS _____	24
<u>IV. RESULTADOS.....</u>	<u>33</u>
IV.1. DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA _____	33
IV.2. ENSAIOS REFERENTES À INTERFACE LÍQUIDO-GÁS _____	35

IV.3. EFEITO DOS SURFATANTES CATIÔNICOS	37
IV.4. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO	40
IV.5. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	43
IV.6. ENSAIOS PRELIMINARES DE FLOTAÇÃO	44
IV.7. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO EM COLUNA	46
<u>V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</u>	<u>48</u>
<u>VI. CONCLUSÕES</u>	<u>53</u>
<u>VII. SUGESTÕES</u>	<u>54</u>
<u>VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>55</u>
<u>IX. APÊNDICE</u>	<u>61</u>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Estado da arte do conceito estrutural de um ácido húmico (JONES e BRYAN, 1998).</i>	2
<i>Figura 2. Representação esquemática das reações: (a) de protonação do grupamento amino do quitosan e (b) formação do complexo quitosan/ácido húmico – NH₃⁺ ...⁻OOC-R. (ZHANG e BAI, 2003).</i>	7
<i>Figura 3. Efeito do pH na adsorção do ácido húmico na concentração de 15 ppm; volume de solução: 75 ml; massa de grânulos revestidos de quitosan: 10g; temperatura : 25°C (ZHANG e BAI, 2003).</i>	8
<i>Figura 4. Representação esquemática do efeito de polímero catiônico na adsorção de ácido húmico em partículas de óxido de ferro em diferentes faixas de pH (KIM e WALKER, 2001).</i>	10
<i>Figura 5. Diagrama esquemático de uma planta de coagulação/floculação/sedimentação/ filtração para remover substâncias húmicas (ODEGAARD et al., 1999)</i>	12
<i>Figura 6. Ilustração da escala das bolhas e partículas finas e a formação de agregado bolha - partícula (EDZWALD, 1995).</i>	18
<i>Figura 7. Faixa de tamanho das partículas em meio aquoso (GAFFNEY et al, 1996).</i>	20
<i>Figura 8. Relação entre o diâmetro médio da bolha e a remoção percentual de AH após transcorridos um minuto do início da flotação. Diâmetro médio da bolha (O), remoção de AH (□) (CASSEL et al.,1975).</i>	21
<i>Figura 9. Espectro da solução estoque de ácido húmico (AH) na concentração de 5000 ppm na faixa de 200 nm até 900 nm.</i>	27
<i>Figura 10. Detalhe do espectro da solução estoque de ácido húmico (AH) na concentração de 5000 ppm fazendo ampliação na faixa de 247 nm até 260 nm.</i>	27

<i>Figura 11 .Curva de calibração do ácido húmico obtida em um comprimento de onda de 254 nm.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 12. Fotografia e representação esquemática da célula de microflotação EMDEE utilizada nos ensaios de remoção do ácido húmico após precipitação com CTAB e com DDA.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13. Representação esquemática da coluna de flotação projetada para os ensaios de remoção do ácido húmico com CTAB e com DDA.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 14. Fotografia do ensaio de flotação em diferentes etapas: (I) adição da amostra na coluna, (II) início da flotação com o formação de bolhas pela injeção de gás através da placa porosa e (III) final da flotação, tempo: 5 min.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 15. Variação do potencial zeta de três sistemas distintos que contêm a mesma concentração final de 100 ppm de AH em solução preparada com NaCl (0,001M) em função do pH.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 16. Variação do potencial zeta do sistema AH (100 ppm) precipitado com CTAB em pH= 8,0: com adição subsequente de etanol (o) e sem adição de etanol (■). Todas as soluções foram preparadas com NaCl (0,001M).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 17. Variação do potencial zeta em função do pH do sistema AH (100 ppm) precipitado com CTAB(50 ppm) (■) e DDA (50 ppm) (●).....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 18. Variação da tensão superficial em função da concentração (ppm) de AH puro (o),CTAB puro (▲) e da concentração de CTAB no sistema AH (50 ppm)/CTAB (■).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 19. Variação da tensão superficial em função da concentração de AH puro (o), DDA puro (▲) e da concentração de DDA no sistema AH (50 ppm)/DDA (■).</i>	<i>37</i>
<i>Figura 20. Concentração mínima e máxima de CTAB necessária para a precipitação do AH em função da sua concentração em pH=6,0.....</i>	<i>38</i>

<i>Figura 21. Concentração mínima de DDA necessária para a precipitação do AH em função da sua concentração em pH=6,0.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 22. Variação da transmitância em função da concentração de ácido húmico. .</i>	<i>39</i>
<i>Figura 23. Variação da precipitação do AH_i 10 ppm (a), 20 ppm (b) e 30 ppm (c) em função da concentração de CTAB em pH= 4,0, 6,0 e 8,0, para um tempo t=10 minutos.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 24. Variação da precipitação do AH_i 10 ppm (a), 20 ppm (b) e 30 ppm (c) em função da concentração de DDA em pH= 4,0, 6,0 e 8,0, para um tempo t=10 minutos.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 25. Variação da flotabilidade do ácido húmico em função da concentração de CTAB em pH=6,0 na célula EMDEE, para três valores de concentração de ácido húmico (10, 20 e 30 ppm).</i>	<i>45</i>
<i>Figura 26. Variação da flotabilidade do ácido húmico em função da concentração de DDA em pH=6,0 na célula EMDEE, para três valores de concentração de ácido húmico (10, 20 e 30 ppm).</i>	<i>45</i>
<i>Figura 27. Variação da remoção de ácido húmico em função da concentração de CTAB por flotação realizada em coluna para uma concentração de AH= 20 ppm em pH= 6,0.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 28. Variação da remoção de ácido húmico em função da concentração de DDA por flotação realizada em coluna para uma concentração de AH= 20 ppm em pH= 6,0.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 29. Representação esquemática do sistema AH/CTAB face ao aumento da concentração de CTAB.....</i>	<i>51</i>

Figura 30. Resumo dos resultados da precipitação e flotação em coluna quanto à variação da remoção de AH (20 ppm) em função da concentração de CTAB em pH 6,0. 52

Figura 31. Resumo dos resultados da precipitação e flotação em coluna quanto à variação da remoção de AH (20 ppm) em função da concentração de DDA em pH 6,0. 52

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1. Resultados das pesquisas sobre plantas para remoção de substâncias húmicas da água na Noruega (ODEGAARD et al., 1999).</i>	11
<i>Tabela 2. Concentração ótima e remoção de COT obtida pelo uso de vários surfatantes catiônicos</i>	15
<i>Tabela 3. Vantagens e desvantagens de métodos para purificação de água (RULYOV, 1999).</i>	19
<i>Tabela 4. Remoção de ácido húmico da água através da flotação com a utilização de agentes espumantes. (ZOUBOULIS et al., 2003)</i>	22
<i>Tabela 5. Fórmulas estruturais e moleculares dos surfatantes utilizados.</i>	24
<i>Tabela 6. Diâmetro médio das partículas precipitadas em função da intensidade de agitação do sistema. Medidas feitas em equipamento Malvern Mastersizer</i>	43

LISTA DE SÍMBOLOS

H	Gradiente de potencial	[V/m]
L	Distância entre os eletrodos na célula plana	[cm]
u	Velocidade das partículas	[cm/s]
ζ	Potencial zeta	[mV]
μ	Mobilidade eletroforética	[$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$]

I. INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas (SH) referem-se à matéria orgânica no meio ambiente que resulta da decomposição de plantas e microorganismos. Em águas naturais as SH apresentam concentração variando de 20 µg/l em aquíferos até 30 mg/l em águas superficiais. Constituem 40-60% do carbono orgânico dissolvido na água natural e apresentam um peso molecular entre 500 e 5000. A composição destas substâncias é de aproximadamente 50% de carbono, 35-40% de oxigênio e 4-5 % de hidrogênio, 1-2% de nitrogênio e menos de 1% de enxofre e fósforo. Os grupos funcionais importantes presentes nas SH são os carboxílicos e fenólicos (SUFFET e MACCARTHY,1989).

As propriedades coloidais das SH foram revisadas e atualizadas recentemente por JONES e BRYAN (1998). Porém, as propriedades físicas e químicas continuam indefinidas na literatura pelo fato de apresentarem estrutura química complexa. No meio ambiente, as SH se comportam como ligantes aniônicos e estão misturadas com outros compostos orgânicos e espécies inorgânicas precisando ser isoladas para posterior utilização em estudos. Segundo AIKEN (1988) estas substâncias podem ser extraídas do solo e da água utilizando-se ácido e base forte e ao final do processo com a utilização de resina hidrofóbica obtendo-se assim os três tipos de SH. Esta subdivisão consiste de humina, ácido fúlvico e ácido húmico. O ácido húmico (AH) apresenta solubilidade em água quando o valor de pH é maior que 2 e a coloração da solução varia de amarelo escuro a preto em função da concentração.

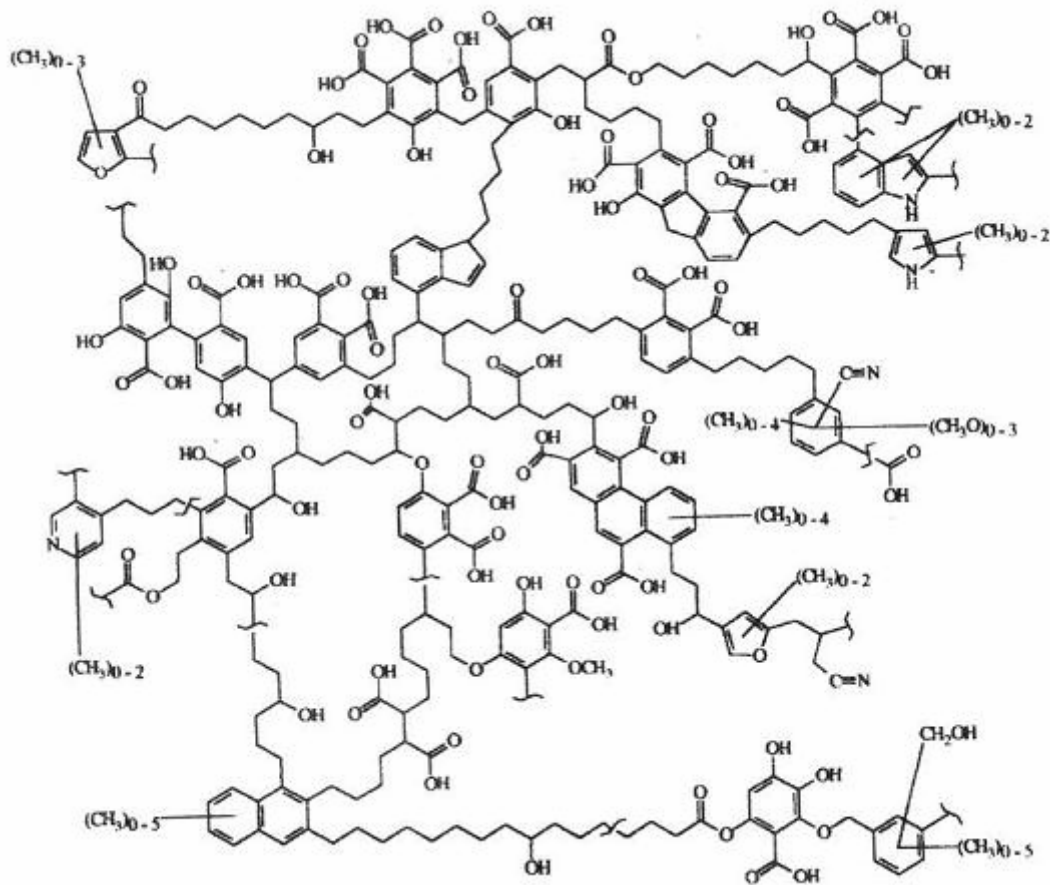


Figura 1. Estado da arte do conceito estrutural de um ácido húmico (JONES e BRYAN, 1998).

Apesar do AH apresentar uma estrutura complexa com seu elevado teor de aromáticos e muitos grupamentos carboxílicos, como ilustra a Figura 1, não se trata de uma substância tóxica sendo muito importante para a fertilidade dos solos. No entanto a sua presença no meio ambiente, pode tornar-se um fator complicador na remoção de íons metálicos pesados, devido à formação do complexo AH-íon metálico (STUMM e MORGAN 1981). Outro problema consiste da resistência do AH ao ataque de microorganismos, afetando a eficiência do tratamento biológico empregado em lixívia de aterro sanitário. Porém, uma das maiores preocupações quanto ao risco ambiental causado pelo AH consiste na presença de ácido húmico nas águas para consumo

humano. Esta substância altera a qualidade da água devido à sua coloração escura, tornando-a indesejável para o consumo, além da formação de produtos carcinogênicos decorrentes do tratamento com cloro. Dentre os produtos formados estão os chamados trihalometanos (THMS) e o seu limite na água potável foi definido em 100 ppb pela Organização Mundial de Saúde (BAIRD,2002). A remoção prévia do ácido húmico, é portanto, necessária.

Devido aos problemas mencionados acima, várias técnicas vêm sendo utilizadas com sucesso na remoção de AH visando à purificação da água. Uma delas consiste na coagulação/floculação seguida de sedimentação ou filtração. Normalmente os agentes utilizados nesta técnica são floculantes inorgânicos (sulfato de alumínio) e polímeros sintéticos (derivados de poliacrilamida). O sulfato de alumínio é o mais utilizado em processos de tratamento de água e foi utilizado por CASSEL *et al.* (1975) e DUAN *et al.* (2002), para remover AH da 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.

Os trabalhos de ZOUBOULIS *et al.* (2003 e 2004) tentam contornar os problemas citados utilizando a técnica da flotação e a biofloculação para a remoção de elevada concentração de AH presente em água de lixívia na faixa entre 50 e 300 ppm.

A adsorção de ácido húmico com a utilização de materiais carboníferos é outro tipo de técnica utilizada e foi estudada por ABE *et al.*(1992) para remover AH dissolvido em água.

Além destas técnicas, tem-se registro de outras que podem ser aplicadas visando à remoção de AH da água, como é o caso da troca-iônica, filtração por membrana,

oxidação/biofiltração e a fotodegradação. Porém tratam-se de técnicas de custo mais elevado.

Os trabalhos citados acima serviram de base para o presente estudo que visa a remoção de ácido húmico da água de uso domiciliar utilizando surfatante e a técnica da flotação. O uso de surfatante no tratamento de água, representa uma tecnologia em ascensão na remoção de contaminantes por apresentar baixa toxicidade e biodegradabilidade favorável, causando um menor impacto ambiental quando comparado a outros solventes orgânicos. Surfatantes representam um papel importante no processo de flotação, onde são conhecidos por adsorverem-se nas interfaces sólido-líquido, influenciando propriedades tais como tensão superficial e ângulo de contato (ROSEN ,1989).

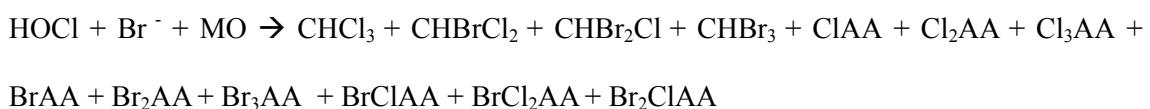
Neste trabalho, estudos de mobilidade eletroforética, ensaios referentes à interface líquido-ar, determinação do tamanho das partículas e alguns aspectos do processo de precipitação/flotação são abordados. Procurou-se contribuir para o estabelecimento de uma metodologia efetiva para a remoção de ácido húmico em baixas concentrações da solução com o menor número de reagentes possíveis.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Formação de produtos carcinogênicos no tratamento da água

As unidades de tratamento de água para o abastecimento público são normalmente projetadas para utilizar águas com certas características mínimas. Normalmente a qualidade da água está muito abaixo dos padrões ou com excesso de matéria orgânica devendo ser submetida à etapa de desinfecção na maioria das vezes com a utilização de produtos à base de cloro por serem baratos e eficazes. Porém, nessa etapa pode ocorrer a formação de “subprodutos de desinfecção” de acordo com o desinfetante utilizado, a presença de material orgânico, íons brometo e outros fatores ambientais.

Na década de 70 os EUA confirmaram a correlação entre o câncer e os subprodutos de desinfecção (SPDs) formados a partir das reações entre o cloro e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos e fúlvicos contidos na água natural. Estes subprodutos são os trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (AHAs) e outros halogenados. Além disso, quando a água contém uma quantidade considerável de bromo, o cloro oxida o íon brometo à ácido hipobromoso que reage com o ácido húmico formando por exemplo o bromofórmio (CHBr_3) (NOBUKAWA e SANUKIDA, 2001 e ICHIHASHI *et al.*, 1999). Em termos gerais a reação que melhor explica a formação de SPDs halogenados através da adição de cloro à água natural contendo bromo e matéria orgânica (MO) é a seguinte:



Os estudos de SINGER (1999) relatam que a formação dos subprodutos de desinfecção é proporcional ao número de grupamentos aromáticos presentes nos compostos orgânicos contidos na água. Esta constatação baseia-se no resultado de uma pesquisa realizada em rios localizados nos EUA que mostra que o ácido húmico consome maior quantidade de cloro e conseqüentemente forma mais THMs e AHAs do que o ácido fúlvico.

Atualmente a concentração máxima permitida de trihalometanos é de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ em água para abastecimento público no Brasil de acordo com a Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000, do Ministério da Saúde (2001),(MACÊDO, 2002).

II.2. Técnicas utilizadas para a remoção de ácido húmico

As técnicas que serão citadas são apenas aquelas que contribuíram de fato para estabelecer uma metodologia efetiva para remover ácido húmico de água.

II.2.1 Remoção de ácido húmico através do uso de adsorventes

O uso de adsorventes para a remoção do ácido húmico presente na água é uma técnica alternativa, na qual predominam as interações eletrostáticas e formação de complexos.

Apesar do carbono ativado ser um dos adsorventes mais utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos o seu uso apresenta algumas desvantagens como alto investimento inicial e custos operacionais elevados envolvidos na regeneração do carbono.

Vários tipos diferentes de adsorventes já foram testados e apresentaram resultados satisfatórios.

DAIFULLAH *et al.* (2004) desenvolveram o carbono ativado partindo de biomassa para a remoção de ácido húmico. Eles verificaram que a adsorção diminui com o aumento do pH, pois em faixas alcalinas o carbono ativado apresenta os grupamentos hidroxila totalmente desprotonados e carregados negativamente. Devido à abundância de grupamentos carboxílicos e fenólicos na estrutura do ácido húmico, esse também é carregado negativamente, impedindo assim a adsorção nessas condições. A influência da temperatura também foi estudada e seu aumento intensificou a adsorção, revelando-se um processo endotérmico.

Um novo tipo de adsorvente foi estudado por ZHANG e BAI (2003) que revestiram grânulos de um polímero com quitosana (biopolímero). O aumento da capacidade de adsorção do AH em quitosana deve-se ao aumento da quantidade de grupamentos amino protonados. Na Figura 2, a reação (a) mostra a protonação do grupamento amino do quitosana de $-NH_2$ para $-NH_3^+$, que interage com o grupamento carboxílico ($A = R-COO^-$) do AH. A reação (b) mostra a formação do complexo quitosana/ácido húmico ($-NH_3^+ \dots -OOC-R$).

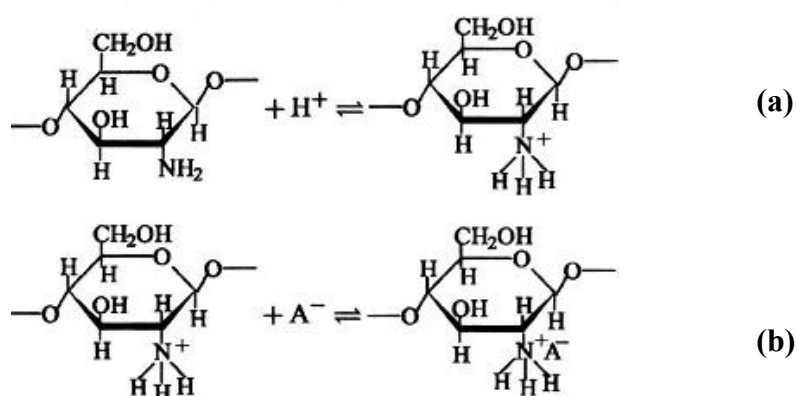


Figura 2. Representação esquemática das reações: (a) de protonação do grupamento amino do quitosana e (b) formação do complexo quitosana/ácido húmico $-NH_3^+ \dots -OOC-R$. (ZHANG e BAI, 2003).

Analisando a reação (a), espera-se que, em altas concentrações de H^+ , ou seja em pH na faixa ácida, o equilíbrio seja deslocado para a direita aumentando assim a quantidade de grupamentos amino protonados. Por outro lado, o aumento do pH da solução reduz a concentração de H^+ , deslocando a reação (a) para a esquerda e conseqüentemente a reação (b) neste mesmo sentido. Por este motivo, a adsorção do AH nos grânulos revestidos de quitosan diminui com o aumento do pH da solução conforme apresentado na Figura 3. (ZHANG e BAI, 2003).

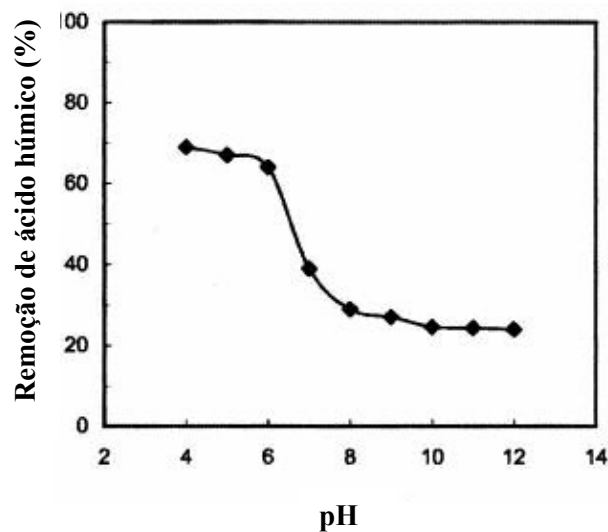


Figura 3. Efeito do pH na adsorção do ácido húmico na concentração de 15 ppm; volume de solução: 75 ml; massa de grânulos revestidos de quitosan: 10g; temperatura : 25°C (ZHANG e BAI, 2003).

II.2.2 Coagulação e floculação do ácido húmico

Nas operações de tratamento de água, os processos de coagulação e floculação são empregados para separar da água os sólidos que estão em suspensão. Apesar do termos coagulação e floculação serem utilizados como um único termo, estes significam dois processos distintos e geralmente são realizados em seqüência. A coagulação é a desestabilização dos colóides através da neutralização das forças que os mantêm afastados por adição de um reagente químico (coagulante). Neste processo é preciso ter agitação suficiente para dispersar o coagulante e este deve ser utilizado na concentração apropriada. Na floculação são adicionados polímeros responsáveis pela formação de pontes entre os flocos formando assim grandes aglomerados. Ao contrário da coagulação, a agitação deve ser muito leve e o floculante deve ser adicionado lentamente. Neste trabalho o termo coagulação/floculação será utilizado como um termo único para efeito de simplificação.

KIM e WALKER (2001) utilizaram aditivos poliméricos do tipo catiônico para revestir partículas de óxido de ferro visando aumentar a remoção do ácido húmico durante o processo de coagulação/floculação. Os pesquisadores conseguiram dobrar a adsorção do AH nas partículas de óxido de ferro com o recobrimento polimérico catiônico somente em pH alcalino (em torno de 9,5). A melhor adsorção nesta faixa de pH é atribuída a alterações nas interações eletrostáticas entre o AH e a superfície da partícula.

A Figura 4 ilustra o efeito do polímero catiônico na adsorção de ácido húmico.

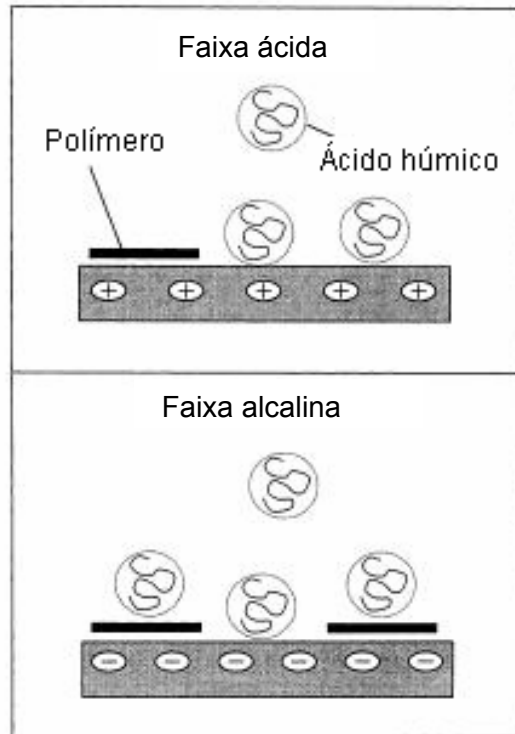


Figura 4. Representação esquemática do efeito de polímero catiônico na adsorção de ácido húmico em partículas de óxido de ferro em diferentes faixas de pH (KIM e WALKER, 2001).

Os polímeros orgânicos sintéticos utilizados no processo de coagulação/floculação, como no estudo anterior, não são biodegradáveis e alguns de seus monômeros, como a acrilamida, são carcinogênicos. Por esse motivo, ZOUBOULIS *et al.* (2004) utilizaram de forma inédita um biofloculante para remover ácido húmico presente em solução e compararam com o uso de agentes de coagulação/floculação convencionais. O biofloculante produzido pela bactéria *Rhizomonas species*, apresentou resultados semelhantes aos encontrados quando o agente era o sulfato de alumínio. O uso dessa técnica contribuiu de forma significativa para o tratamento da água, uma vez que o biofloculante apresenta biodegradabilidade elevada.

DUAN *et al.* (2002) avaliaram o processo de coagulação/floculação de ácido húmico fazendo uso do sulfato de alumínio, em água deionizada, salina e doméstica. Altas concentrações são necessárias para alcançar-se uma remoção elevada de ácido húmico, o que é indesejado do ponto de vista ambiental. A coagulação/floculação é dominada pela co-precipitação entre o sulfato de alumínio e o ácido húmico sendo a condição ótima em pH=6,0. O mesmo fenômeno foi observado para os três tipos de água utilizadas no experimento.

O sulfato de alumínio é muito utilizado na Noruega onde existem aproximadamente 160 plantas projetadas para remover substâncias húmicas. Além deste coagulante são utilizados também, o cloreto de alumínio pré-polimerizado e o cloreto de ferro sendo a faixa de pH na coagulação entre 5,5-7,0 e 4,0-5,0 respectivamente. A Figura 5 ilustra uma das plantas utilizadas para a remoção de substâncias húmicas através da coagulação/floculação e sua eficiência encontra-se na Tabela 1. Verifica-se que a coagulação/floculação/sedimentação seguida de filtração é o processo com a maior eficiência de remoção de substâncias húmicas dentre os outros processos citados na pesquisa realizada na Noruega.

Tabela 1. Resultados das pesquisas sobre plantas para remoção de substâncias húmicas da água na Noruega (ODEGAARD *et al.*, 1999).

Processos para a remoção de substâncias húmicas da água	Eficiência de remoção (%)	Número de plantas existentes
Coagulação/floculação/sedimentação/filtração tradicional	$90 \pm 8 (8)^2$	74
Coagulação/filtração direta convencional	$85 \pm 10 (18)^2$	
Filtração por membrana	$86 \pm 15 (21)^2$	63
Troca iônica	$51 \pm 27 (5)^2$	12

()² Número de plantas que forneceram esta informação

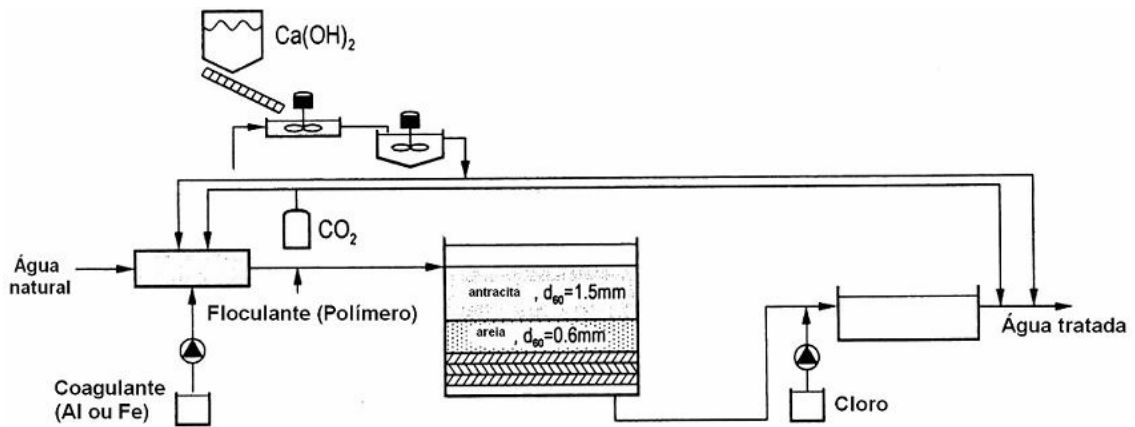


Figura 5. Diagrama esquemático de uma planta de coagulação/floculação/sedimentação/filtração para remover substâncias húmicas (ODEGAARD *et al.*, 1999)

Como muitos compostos orgânicos são aniônicos na faixa de pH da água natural, eles interagem fortemente com polieletrólitos catiônicos. Por essa razão KAM e GREGORY(2001) estudaram os efeitos da carga na interação de substâncias húmicas com 13 polieletrólitos catiônicos diferentes. A maior contribuição para a densidade de carga advém da dissociação de grupos carboxílicos. Os polieletrólitos mais carregados apresentaram remoção de 90%, sendo 70% o menor valor obtido com outros polieletrólitos presentes nos testes. A densidade de carga para o ácido húmico pôde ser calculada, ao assumir-se que as condições ótimas de floculação correspondem à neutralização de carga. Porém, não foi verificada relação estequiométrica entre a carga catiônica adicionada e carga aniônica do ácido húmico.

II.2.3 Interação do ácido húmico com surfatantes

Muitos estudos têm focado na ligação entre componentes inorgânicos e orgânicos para realizar uma remoção efetiva. Entretanto os surfatantes são uma classe de componentes orgânicos que interagem fortemente com o ácido húmico, também orgânico. KOOPAL *et al.* (2004) revelaram a importância das interações eletrostáticas e hidrofóbicas na ligação de ácido húmico com surfatantes. Os autores estudaram a ligação ácido húmico-surfatante aniônico e ácido húmico-surfatante catiônico. A forte repulsão eletrostática entre o surfatante aniônico carregado negativamente e moléculas de ácido húmico excede a atração hidrofóbica. Por outro lado, os surfatantes catiônicos se ligam fortemente ao ácido húmico, demonstrando que surfatantes de cadeia longa irão aumentar a hidrofobicidade do ácido húmico bem como influenciar sua adsorção nestes.

O aumento da afinidade do ácido húmico por surfatantes catiônicos, ocorre com o aumento do pH, devido ao aumento da carga negativa do ácido húmico nessas condições. A separação de fases do complexo surfatante-ácido húmico é observada quando o ponto de compensação de cargas é atingido. Essa separação é induzida pela neutralização de cargas e pela hidrofobicidade do complexo, e mantida em concentrações de surfatante elevadas. O complexo surfatante catiônico-ácido húmico precipita-se quando o ponto de neutralização de carga é atingido a aproximadamente 10% da concentração micelar crítica (CMC).

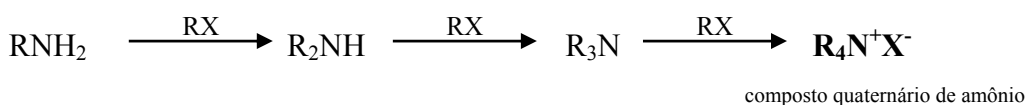
Medidas de difusão têm sido utilizadas para avaliar a forma, tamanho e carga de micelas e estudar as interações intermoleculares. OTTO *et al.* (2003) mediram o coeficiente de difusão para examinar as interações intermoleculares do surfatante aniônico SDS (do inglês, “sodium dodecyl sulfate”) e o catiônico CTAB (do inglês, “cetyltrimethylammonium bromide”) na presença de substâncias húmicas.

A interação intermolecular entre CTAB e ácido húmico induziu à co-precipitação mesmo com concentrações de ácido húmico baixas, não ocorrendo portanto, a formação de micelas. Porém, esse fenômeno foi observado quando o surfatante era o SDS e os valores da CMC foram determinados.

A interação do ácido húmico com surfatante também exerceu um papel importante na técnica de flotação em coluna realizada por ZOUBOULIS *et al.* (2003) para remover ácido húmico de lixívia de aterro sanitário. A concentração de CTAB, surfatante utilizado como coletor, é um dos parâmetros que controla a eficiência do tratamento, assim como o pH da solução, a força iônica e o agente espumante utilizado. Como a concentração de ácido húmico em lixívia de aterro sanitário é superior à da água natural, os testes foram realizados com concentrações que variam entre 50 e 300 ppm ZOUBOULIS *et al.* (2004). A remoção de ácido húmico apresenta eficiência reduzida na medida em que o pH é aumentado. Porém, quando a concentração do surfatante catiônico é elevada o suficiente, a eficiência de remoção não é influenciada pelo pH.

II.2.4 Utilização de compostos quaternários de amônio

A reação da amina com um haleto de alquila forma uma amina de classe elevada. Esta reação é chamada de alquilação da amina sendo o sal quaternário de amônio produto do último estágio da alquilação do nitrogênio (MORRISON e BOYD, 1992).



Estudos mostram que o AH, que pode ser considerado um colóide aniônico, e forma um complexo com o composto quaternário de amônio (CQA). A vantagem de se utilizar o CQA é que este surfatante catiônico não é afetado pelo pH como é o caso dos outros catiônicos (ROSEN, 1989). Além disso, é altamente biodegradável e menos tóxico que os outros surfatantes catiônicos (BOETHLING, 1984).

O CQA combinado com um adsorvente sintético, o polipropileno (PPL), foi utilizado para remover AH de água por ADOU *et al.*(2002). Os valores obtidos para a redução do carbono orgânico total (COT) estão apresentados na Tabela 2. Vale ressaltar que na primeira linha da tabela está o CTAB, mencionado no item II.2.3, que pode ser chamado de “cetyltrimethyl ammonium bromide” ou “hexadecyltrimethylammonium bromide” e apresentou 68 % de remoção.

Tabela 2. Concentração ótima e remoção de COT obtida pelo uso de vários surfatantes catiônicos

Surfatante	Concentração ótima (mg/l)	Redução de COT (%)
Hexadecyltrimethylammonium bromide	14	68
Hexadecyltrimethylammonium chloride	20	80
Tetradecyltrimethylammonium bromide	10	77
Dodecyltrimethylammonium bromide	5	65
Didodecyldimethylammonium bromide	20	81
Hexadecylpyridinium chloride	20	85

II.2.5 Emprego da flotação para remover ácido húmico.

Na revisão da literatura efetuada, apenas dois trabalhos utilizaram a flotação como técnica para remover o ácido húmico. A flotação foi apresentada por RUBIN e CASSEL em 1965 como técnica promissora para a remoção de contaminantes coloidais da água. Dez anos depois CASSEL *et al.*(1975) utilizaram a flotação para remover AH da água na concentração de 50 ppm. ZOUBOULIS *et al.* (2003) utilizaram a técnica da flotação em coluna para remover ácido húmico na concentração de 100 ppm.

II.3. Mecanismos envolvidos na flotação

A flotação teve início na indústria de processamento mineral e passou a ser utilizada para separar outros tipos de partículas recebendo uma nomenclatura especial por este fato. A flotação é descrita em termos do material a ser removido ou separado: flotação mineral, coloidal, iônica e de precipitados. Podendo ser classificada de acordo com o método de formação de bolhas: eletroflotação, flotação por ar disperso e flotação por ar dissolvido.

Qualquer que seja a técnica empregada, é comprovado que o do tamanho das partículas influencia a recuperação na flotação. O tamanho de bolhas é também uma variável importante e o seu controle é algo desafiador. A recuperação começa na etapa de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas e em seguida o agregado é formado e transportado até a espuma que será removida da célula após ter sido enriquecida (OLIVEIRA ,1985).

Os reagentes comumente utilizados no tratamento de água por flotação são os coletores e espumantes. O papel do coletor é o de proporcionar a hidrofobicidade à partícula e deve proporcionar também a formação de espuma necessária à flotação das partículas hidrofobizadas.

No entanto, a concentração de coletor requerida para a hidrofobização pode não ser a mais adequada para a produção ideal de espuma, podendo acarretar um excesso de espuma. Ou inversamente, em alguns casos pode ser necessária a adição de um espumante.

Os coletores são de natureza heteropolar, isto é, cada molécula é constituída de uma parte polar, que é adsorvida na partícula, e de uma parte apolar que permanece voltada para a fase solução. O grupo polar é iônico e por essa razão os coletores podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e anfotéricos. Neste trabalho serão abordados os coletores catiônicos que são reagentes orgânicos de longas cadeias de hidrocarbonetos.

A função coletora é afetada pelo comprimento da cadeia carbônica e o número e a natureza dos grupos iônicos na estrutura do coletor. A solubilidade do coletor diminui em função do comprimento da cadeia carbônica.

Os espumantes são surfatantes que possuem a capacidade de baixar a tensão superficial em solução aquosa. CASSEL *et al.*(1975) verificaram que o espumante é o principal responsável pela redução do tamanho de bolhas utilizadas na flotação por ar induzido para remover ácido húmico.

II.3.1 Flotação de partículas finas

O conceito clássico de flotação despontou da separação de minérios em que o tamanho das bolhas e das partículas são relativamente grandes (0,1 até 1,0 mm). Porém, quando a flotação coloidal ou por ar dissolvido é utilizada para tratar água, estes valores ficam em

torno de 40 μm (tamanho de bolhas) e 20 μm (para as partículas antes da floculação) como mostra a Figura 6.

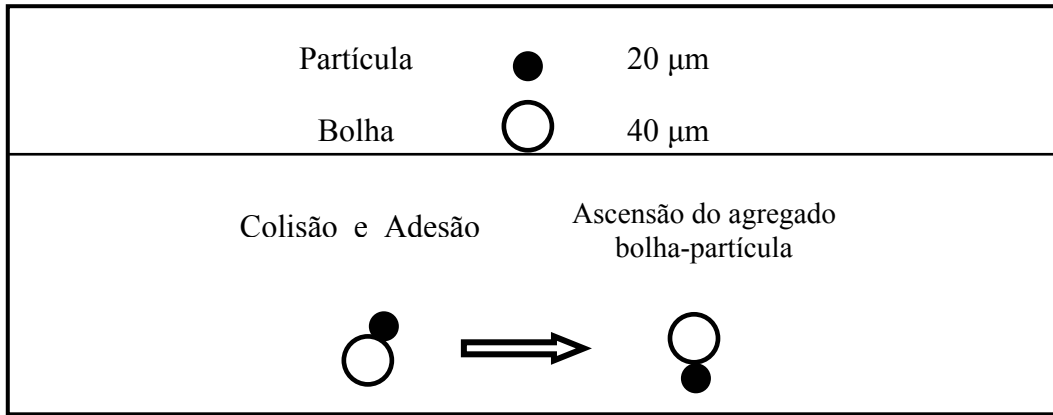


Figura 6. Ilustração da escala das bolhas e partículas finas e a formação de agregado bolha - partícula (EDZWALD, 1995).

Os resultados de um estudo realizado por RULYOV (1999) estão apresentados na Tabela 3, e apresentaram a alternativa de número IV (Sorção - ultra-floculação - micro-flotação turbulenta) como a opção mais promissora. Essa técnica permite tratar um volume grande de água com concentrações reduzidas de contaminantes (por exemplo, menores que 50 mg/l). Nas outras tecnologias, mais convencionais, também apresentadas na Tabela 3, resultados similares foram obtidos mas somente após muitas horas de tratamento, além de exigirem investimento significativo.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de métodos para purificação de água (RULYOV, 1999).

Principais estágios	
Técnica / Desvantagens	Vantagens
<p>I Filtração (sorção, troca-iônica) - regeneração, descarga Excesso de resíduo, regeneração freqüente de filtro e sorventes onerosos</p>	<p>Equipamento simples, de fácil manutenção</p>
<p>II Sorção-Coagulação(floculação) - sedimentação Investimento operacional elevado, grande área exigida, purificação abaixo do padrão</p>	<p>Equipamento simples, processo contínuo, e quantidade reduzida de resíduo</p>
<p>III Sorção-Coagulação(floculação)- filtração - regeneração Processo descontínuo, demanda de energia elevada</p>	<p>Quantidade reduzida de resíduo, purificação satisfatória</p>
<p>IV Sorção - ultra-floculação - micro-flotação turbulenta Equipamento sofisticado, assistência laboratorial</p>	<p>Eficiência elevada, investimento baixo, purificação elevada, pouco resíduo, combinação com equipamentos existentes</p>

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 a geração de pouco resíduo, a rapidez, a eficiência de separação elevada e o custo reduzido (RUBIO *et al.*, 2002).

II.3.2 Particularidades da remoção de ácido húmico por flotação

Conforme apresentado na Figura 7 o AH encontra-se na faixa coloidal que varia de 0,001 até 1,0 μm . Isto é um fator complicador na sua remoção por flotação e necessita de uma precipitação prévia para que o aglomerado formado seja flotado.

Além disso, os materiais do tipo coloidais húmicos consistem de macromoléculas espiraladas, de cadeia longa e tridimensionais com cargas elétricas distribuídas de forma diferente. Estas macromoléculas podem sofrer expansão máxima causada por repulsão mútua devido à presença de sítios carregados provenientes dos grupamentos ionizados. Portanto, os fatores que controlam a conformação molecular do AH são: a concentração do AH, o pH e força iônica do sistema. Em águas naturais, onde a concentração de AH e a força iônica são baixas e o pH acima de 3,0 o AH deve existir como polieletrólitos lineares (GAFFNEY *et al*, 1996).

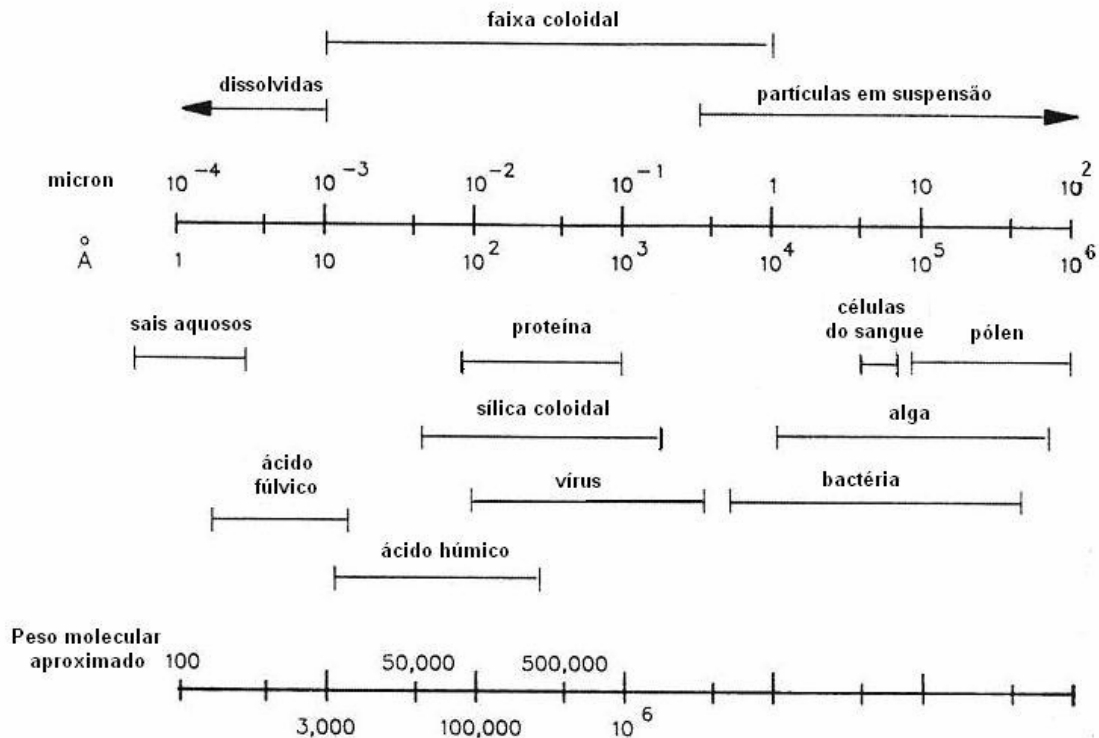


Figura 7. Faixa de tamanho das partículas em meio aquoso (GAFFNEY *et al*, 1996).

Na Figura 8 estão apresentados os valores da remoção de AH da ordem de 100 % ao utilizar-se ácido láurico como coletor, sulfato de alumínio como coagulante e etanol como agente espumante (CASSEL *et al.*, 1975). Os autores avaliaram o efeito do

tamanho de bolhas na flotação e concluíram que o aumento da concentração de etanol contribui para a formação de bolhas menores que são decisivas para a eficiência da remoção. A complexidade desta técnica de pesquisa não esteve na flotação em si, mas sim na aparelhagem utilizada para fotografar as bolhas visando determinar o tamanho que garantisse a maior remoção do AH.

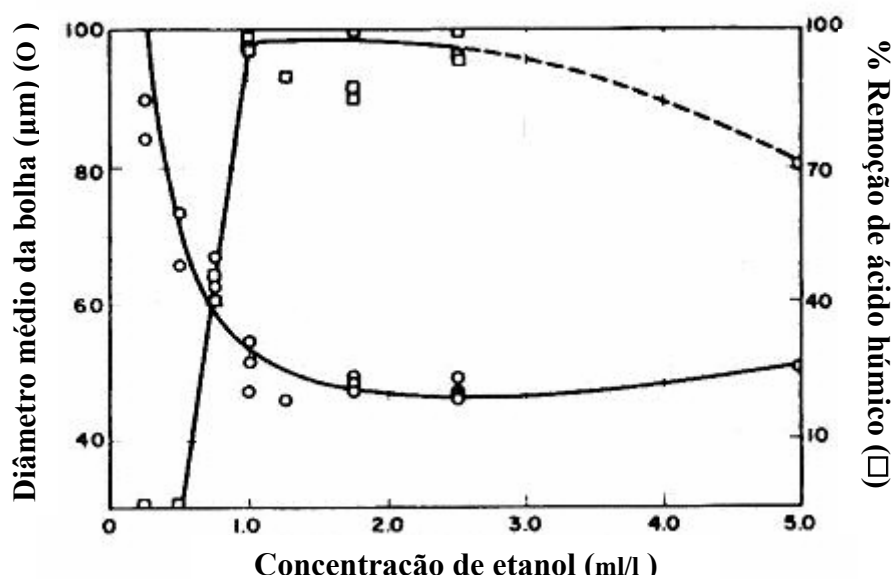


Figura 8. Relação entre o diâmetro médio da bolha e a remoção percentual de AH após transcorridos um minuto do início da flotação. Diâmetro médio da bolha (O), remoção de AH (□) (CASSEL *et al.*,1975).

Na flotação em coluna empregada por ZOUBOULIS *et al.*(2003) fez-se necessária uma avaliação prévia sobre a eficiência dos espumantes. Os resultados dessa avaliação estão descritos na Tabela 4 e os autores escolheram o etanol para a realização dos ensaios. Os resultados da flotação foram satisfatórios ao utilizarem etanol com base nos estudos realizados anteriormente por CASSEL *et al.*(1975).

Tabela 4. Remoção de ácido húmico da água através da flotação com a utilização de agentes espumantes.(ZOUBOULIS *et al.* ,2003)

Agente espumante	Concentração (%)	Remoção de ácido húmico (%)
MIBK	0,4	23,7
Álcool amílico	0,25	56,3
Etanol	0,4	59,8
	0,25	58
	0,1	43,7

Vale lembrar que nos dois estudos citados acima a concentração do ácido húmico em solução é maior do que aquela a ser utilizada no presente trabalho e o único reagente a ser utilizado na flotação será o surfatante catiônico desempenhando a função de coletor, precipitante e espumante.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais

A água utilizada no presente trabalho era inicialmente destilada e em seguida purificada pelo sistema Milli-Q, apresentando um pH de 5,8 e resistividade igual à 18,2 Ωm . Toda a vidraria utilizada (becheres, pipetas, provetas, funis, erlenmeyeres, etc.) era primeiramente lavada com potassa alcoólica, preparada com KOH a 85%, e posteriormente com água Milli-Q.

A amostra de ácido húmico utilizada neste trabalho foi fornecida pela ALDRICH, pelo fato de ter sido também utilizada na maioria dos estudos encontrados na revisão da literatura. A solução estoque de AH na concentração de 5000 ppm era preparada com 0,5 g de AH e o balão de 100 ml avolumado com NaOH 0,1 M sendo agitada durante 48 horas e em seguida filtrada (ZOUBOULIS *et al.*, 2003).

As soluções de CTAB, fornecido pela MERCK, eram preparadas com água Milli-Q, sob agitação moderada e leve aquecimento em uma placa até a dissolução completa em aproximadamente 5 minutos. A concentração da solução estoque de CTAB utilizada nos ensaios de foi de 1000 ppm pois acima desta concentração a formação de espuma inviabiliza o preparo correto da solução.

A solução estoque de dodecilamina (DDA) na concentração de 5000 ppm era preparada com 0,5 g de DDA, 98% de pureza, fornecido pela FLUKA, dissolvidos em 50 ml de água Milli-Q. Algumas gotas de HCl eram adicionadas até que a solução ficasse límpida. O balão de 100 ml foi avolumado com água Milli-Q. Em seguida o pH era ajustado para 6,0 com NaOH 1M. O HCl foi utilizado para transformar a DDA em sal

tornando-a mais solúvel em meio aquoso. As soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas a partir da diluição das soluções estoque descritas acima. Os demais reagentes utilizados foram: Álcool etílico 95% P.A (Isotar ICPQ) e NaCl (Quimibrás S.A)

Tabela 5. Fórmulas estruturais e moleculares dos surfatantes utilizados.

Surfatante	Fórmula Estrutural	Fórmula Molecular
Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_{33}\text{C}_{16}-\text{N}^+\text{H}_2-\text{CH}_3 \text{ Br}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$
Dodecilamina (DDA)	$\text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{NH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$

III.2. Métodos

O potencial zeta do AH puro e do sistema AH/surfatante foi obtido através do método eletroforético utilizando-se um instrumento Rank Brothers, Mark II montado com célula plana, acoplado com videocâmara e prisma rotatório que permite acompanhamento da velocidade das partículas.

Todas as soluções utilizadas nestes ensaios eram preparadas com NaCl 10^{-3}M , visando manter a força iônica aproximadamente constante. O ajuste do pH desta solução era feito utilizando-se um medidor de pH ORION, modelo 710, com soluções de NaOH e HCl. A solução era, então, transferida para a célula plana.

Ao aplicar uma diferença de potencial nos eletrodos, cria-se por eletrosmose, um fluxo de líquido nas vizinhanças da parede e um fluxo de compensação no sentido contrário,

na parte central do tubo. A medida da velocidade eletroforética das partículas só pode ser feita nos planos da célula onde esses fluxos se cancelam. Para a realização das leituras era, inicialmente, identificada pelo sistema ótico a parede interna da célula e o micrômetro girado em direção ao interior da célula até o nível estacionário. Os eletrodos de paládio eram acoplados à célula e em seguida era aplicada uma diferença de potencial. Desta forma, era medido o tempo que as partículas levam para percorrer uma distância pré-determinada. O sinal da mobilidade eletroforética foi determinado pela observação do sentido do movimento das partículas.

O gradiente de potencial H do campo externo é calculado através da equação:

$$H = \frac{E}{L} \quad (\text{III.2.1})$$

onde E é a diferença de potencial aplicada e L é a distância entre os eletrodos.

Após a obtenção experimental da velocidade das partículas u , era calculada a mobilidade eletroforética através da equação:

$$\mu = \frac{u}{H} \quad (\text{III.2.2})$$

Após a determinação da mobilidade eletroforética, era determinado o valor do potencial zeta usando-se a equação:

$$\xi = 12,83\mu \quad (\text{III.2.3})$$

para μ em $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} / \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ e ξ em mV ; que são unidades usuais para a mobilidade eletroforética e potencial zeta.

Nos ensaios referentes à interface líquido-gás um tensiômetro KSV Sigma 70 foi utilizado para as medições de tensão superficial das soluções pelo método do anel.

O equipamento era verificado ao se iniciar cada experimento pela medida da tensão superficial da água Milli-Q. Em média, o valor obtido era de 71,4 mN/m que está de acordo com os valores da literatura que são em torno de 72,0 mN/m a 20°C.

O tensiômetro é composto pela própria eletro-balança de torção com suporte para o anel e é controlado por computador. Para a realização dos ensaios fez-se necessário a transferência de aproximadamente 50 ml de solução para um recipiente de vidro, preenchido com cuidado até a metade para evitar que o anel, muito frágil, pudesse encostar no fundo.

Na Figura 9, observa-se o espectro do AH na região do UV-Vis que foi obtido entre 200 e 900 nm em um espectrômetro UV-1601PC da Shimadzu Corporation utilizando-se uma cubeta de quartzo. Observa-se que no comprimento de onda em torno de 250 nm o AH apresenta pico de absorbância, estando de acordo com o estudo de MAIER e LAWRENCE (1981). Além disso, existem vários sinais de interferência no espectro da Figura 9. Os autores atribuem este fenômeno à presença de uma variedade de grupamentos que mascaram a contribuição de um composto único. Utilizando a ferramenta de ampliação presente no software do equipamento foi possível achar um pico em torno de 254 nm conforme apresentado na Figura 10.

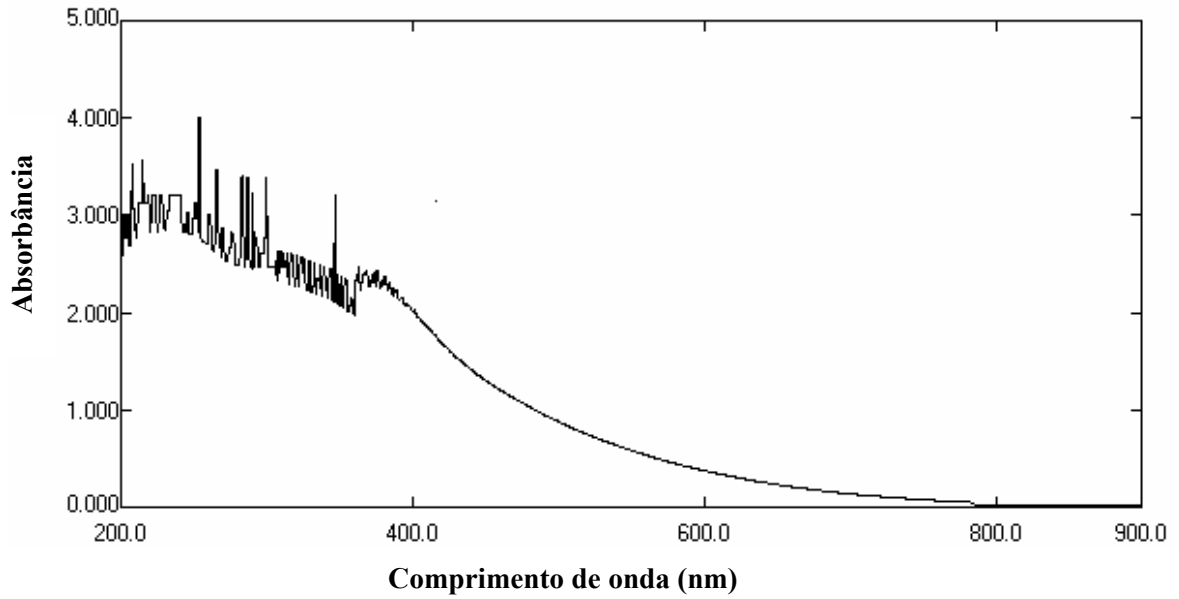


Figura 9. Espectro da solução estoque de ácido húmico (AH) na concentração de 5000 ppm na faixa de 200 nm até 900 nm.

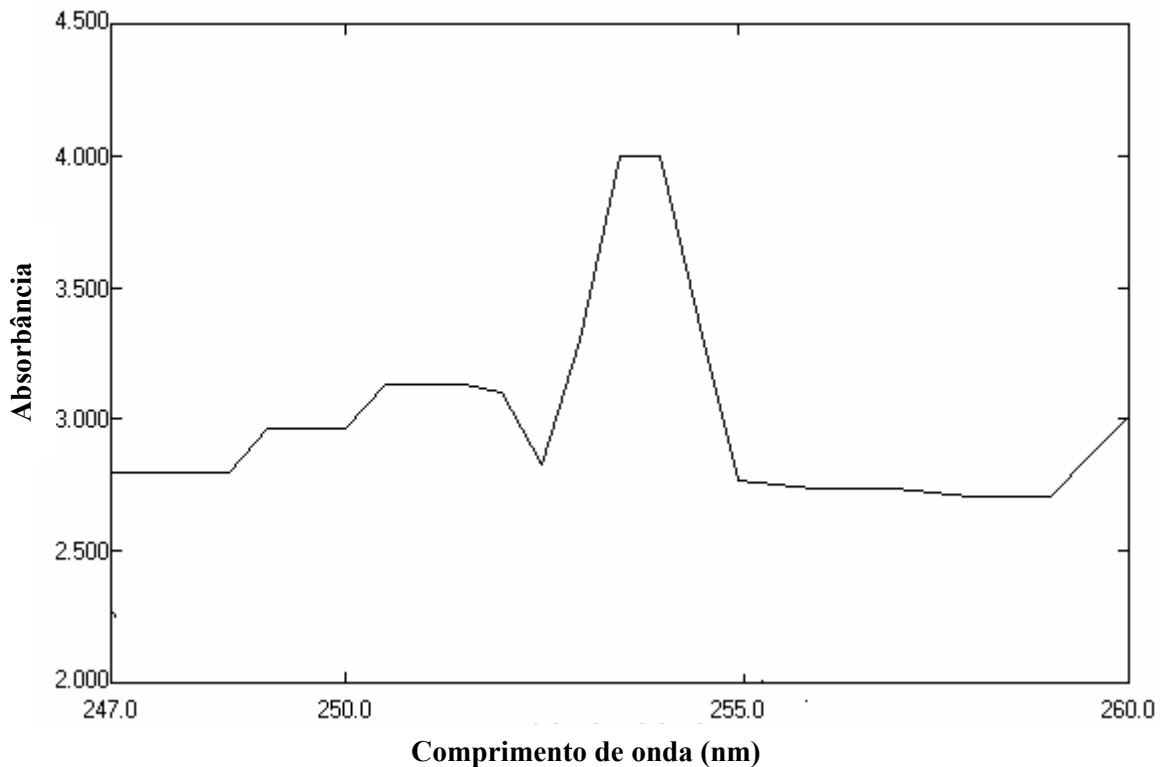


Figura 10. Detalhe do espectro da solução estoque de ácido húmico (AH) na concentração de 5000 ppm fazendo ampliação na faixa de 247 nm até 260 nm.

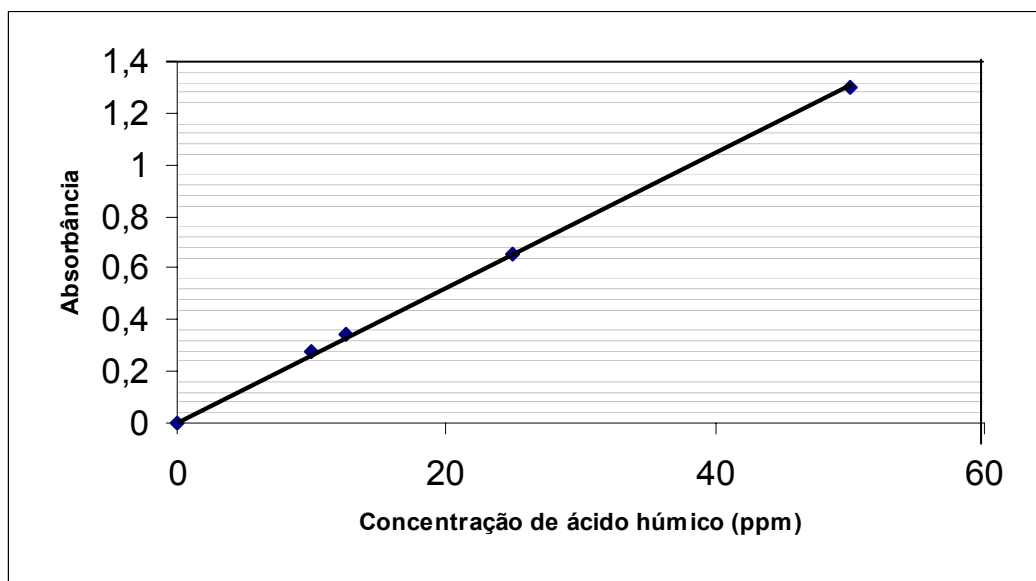


Figura 11 .Curva de calibração do ácido húmico obtida em um comprimento de onda de 254 nm.

A determinação da concentração residual de AH foi feita através da curva de calibração representada na Figura 11. Um ajuste linear muito bom foi obtido na faixa de 0-50 ppm de concentração de AH e absorbância na região do UV no comprimento de onda de 254 nm. Neste comprimento de onda não existiu a influência de qualquer que fosse a concentração residual de surfatante em solução.

Nos ensaios de precipitação a mesma fração de AH e surfatante foi utilizada para preparar a amostra. Após um período de 10 minutos, com leve agitação em um agitador magnético, a mistura era colocada em um tubo de centrifugação. A centrífuga utilizada para estes ensaios foi uma Centra-CL3, modelo OM 3750 da Thermo IEC. As soluções eram centrifugadas a 4000 rpm durante 20 minutos. O sobrenadante era separado para posterior quantificação da concentração residual de AH .

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada através da análise no 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 . Um exemplo da distribuição obtida pode ser observado no APÊNDICE.

Os ensaios de flotação preliminares dos precipitados formados a partir de uma mistura de AH e surfatante catiônico foi efetuada em uma célula de flotação EMDEE Microflot. A mesma fração dos dois reagentes foi utilizada para preparar a amostra para a flotação dos precipitados. Esta célula de flotação foi originalmente desenvolvida para ser utilizada em testes de flotabilidade de minerais e neste trabalho foi utilizada com o objetivo de avaliar previamente a flotabilidade dos precipitados. Na parte operacional, a agitação nesse equipamento é controlável variando-se o número de ciclos (10 -90 ciclos).

A célula de flotação EMDEE está representada na Figura 12 com as principais dimensões, sendo utilizado um volume de amostra de aproximadamente 60 ml. A necessidade de pouca quantidade de amostra é uma das vantagens da célula EMDEE em relação a outras técnicas de flotação. O condicionamento da amostra era feito em 10 minutos com agitação moderada em um agitador magnético. A concentração final de AH em solução foi fixada em 10, 20 e 30 ppm com base nos ensaios de precipitação previamente realizados. Pelo fato do pH inicial médio ser igual a 9,8 para o sistema AH/CTAB e 8,8 para o AH/DDA foi preciso fazer o ajuste com HCl até atingir-se o pH 6,0, utilizando-se um medidor de pH ORION, modelo 710.

Ao final da etapa de flotação, a espuma era recolhida depois de decorrido 1 minuto, tempo recomendado para partículas finas, e em seguida descartada.

A quantificação da concentração residual de AH era feita retirando-se uma alíquota da solução que restava na célula e levando-a para o espectrofotômetro.

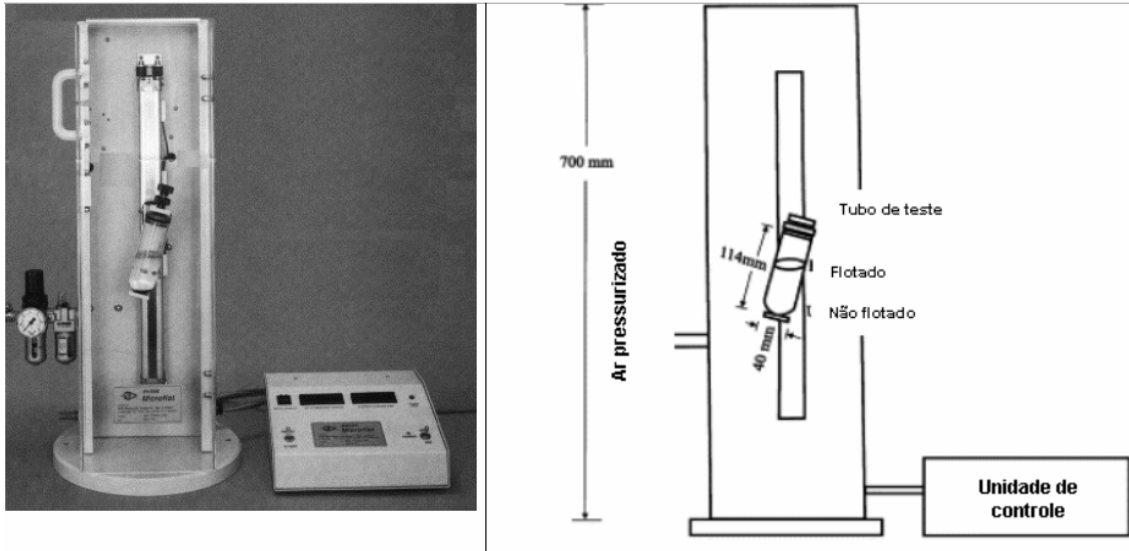


Figura 12. Fotografia e representação esquemática da célula de microflotação EMDEE utilizada nos ensaios de remoção do ácido húmico após precipitação com CTAB e com DDA.

A flotação dos precipitados foi realizada também em uma coluna contendo uma placa porosa de vidro com tamanho de poros entre 4-5.5 μm . Esta aparelhagem foi projetada com o objetivo de adequar a flotação para o tipo de precipitado a ser flotado neste trabalho. A vazão era medida com um fluxímetro de bolhas e o gás utilizado foi o nitrogênio. Na Figura 13 está representada esquematicamente a aparelhagem onde se observa a saída lateral por onde eram recolhidas as amostras para analisar a concentração residual de ácido húmico. A espuma contendo o ácido húmico flotado que sai no topo da coluna, era descartada. O volume total de solução utilizado era de 120 ml.

A amostra era condicionada do mesmo modo que nos ensaios preliminares de flotação e em seguida adicionada à coluna de flotação pelo topo.

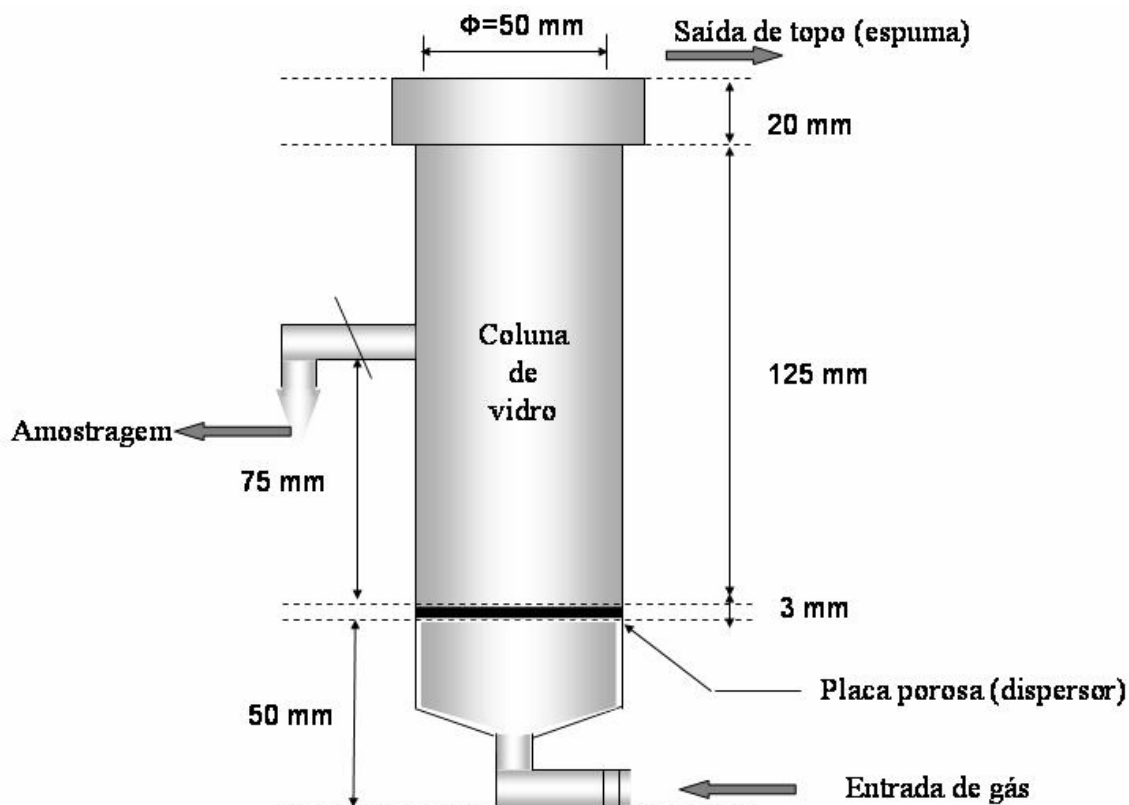


Figura 13. Representação esquemática da coluna de flotação projetada para os ensaios de remoção do ácido húmico com CTAB e com DDA.

A Figura 14 mostra uma seqüência de fotografias tiradas em um dos ensaios de flotação realizados. Observa-se nitidamente a diferença entre a coloração da solução na etapa I e III revelando a remoção de AH da solução inicial.

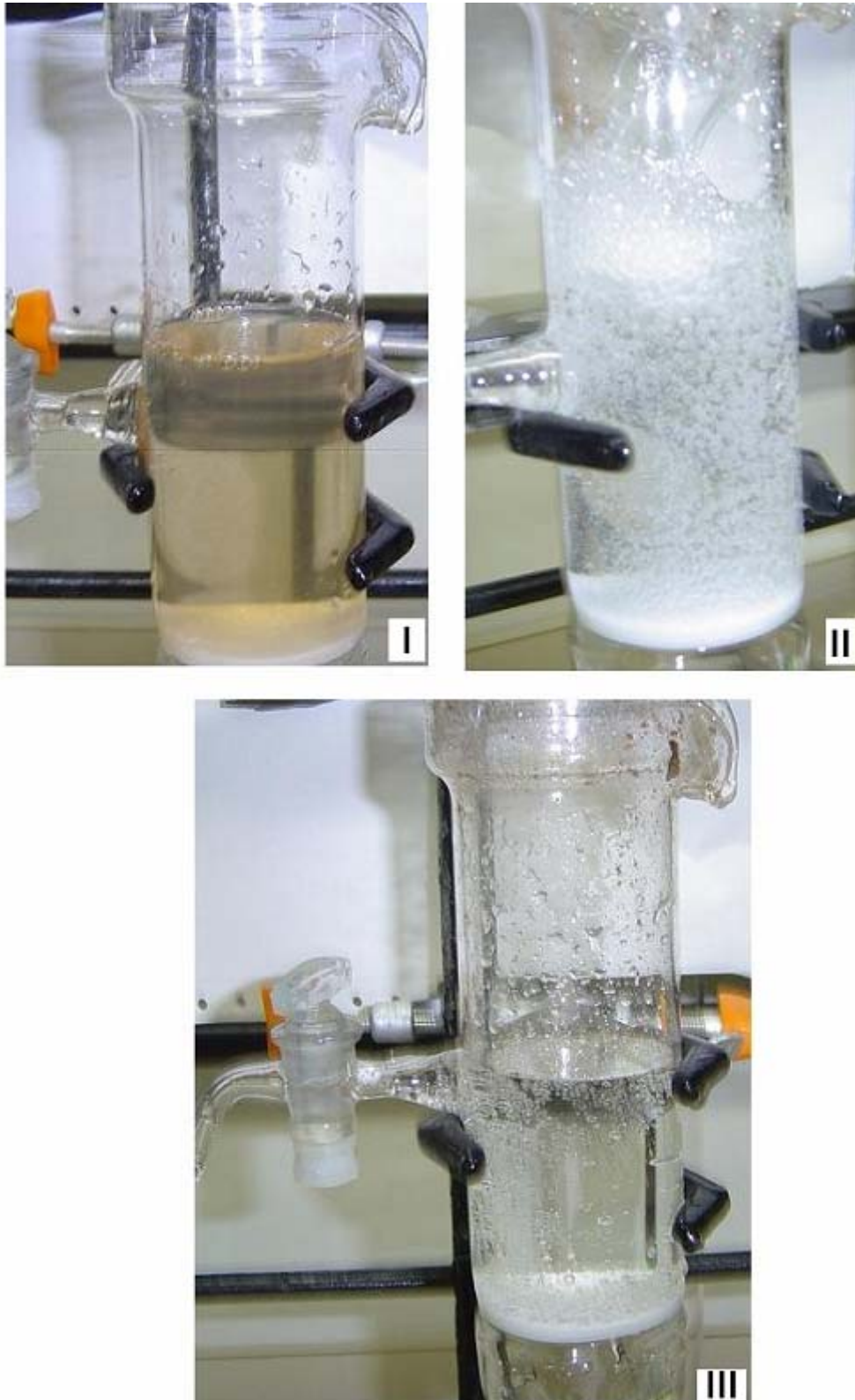


Figura 14. Fotografia do ensaio de flotação em diferentes etapas: (I) adição da amostra na coluna, (II) início da flotação com o formação de bolhas pela injeção de gás através da placa porosa e (III) final da flotação, tempo: 5 min.

IV. RESULTADOS

IV.1. Determinação do potencial zeta

Na Figura 15 observa-se que os valores de potencial zeta para os três sistemas aumentam com a redução do pH, indicando um aumento da protonação do AH. O ponto isoelétrico do sistema AH (100 ppm)/CTAB (50 ppm) e 1% etanol ficou em torno de $\text{pH} = 4,0$ indicando interação específica do surfatante catiônico CTAB com o ácido húmico.

Nos dois sistemas apresentados na Figura 16 verifica-se que os valores de potencial zeta tornam-se maiores, ou seja, mais positivos com o aumento da concentração de surfatante catiônico no sistema. Observa-se o ponto isoelétrico no ponto em que a concentração de CTAB é de 125 ppm e a concentração fixa de AH 100 ppm para o sistema contendo etanol (1%). Por outro lado, no sistema sem a presença de etanol é necessário uma concentração maior de CTAB de aproximadamente 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

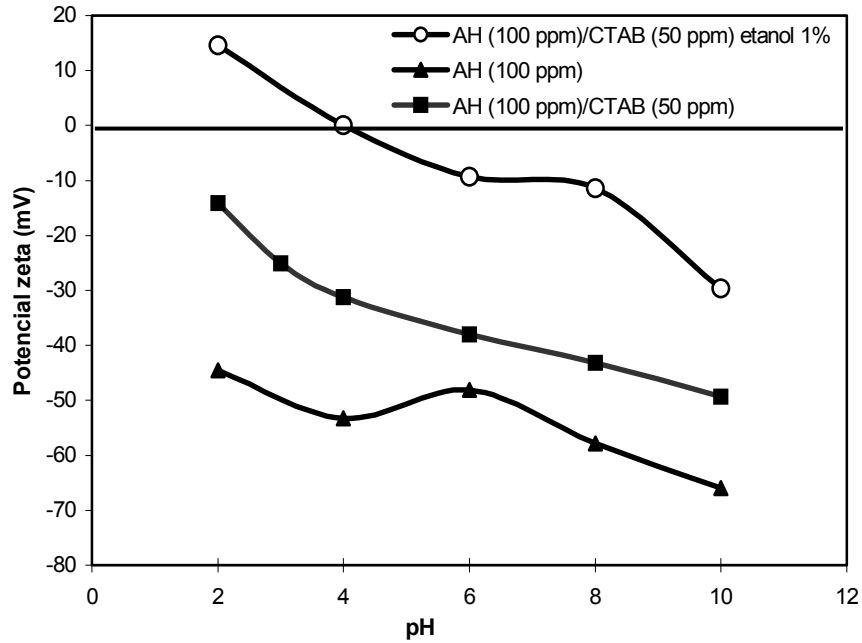


Figura 15. Variação do potencial zeta de três sistemas distintos que contêm a mesma concentração final de 100 ppm de AH em solução preparada com NaCl (0,001M) em função do pH.

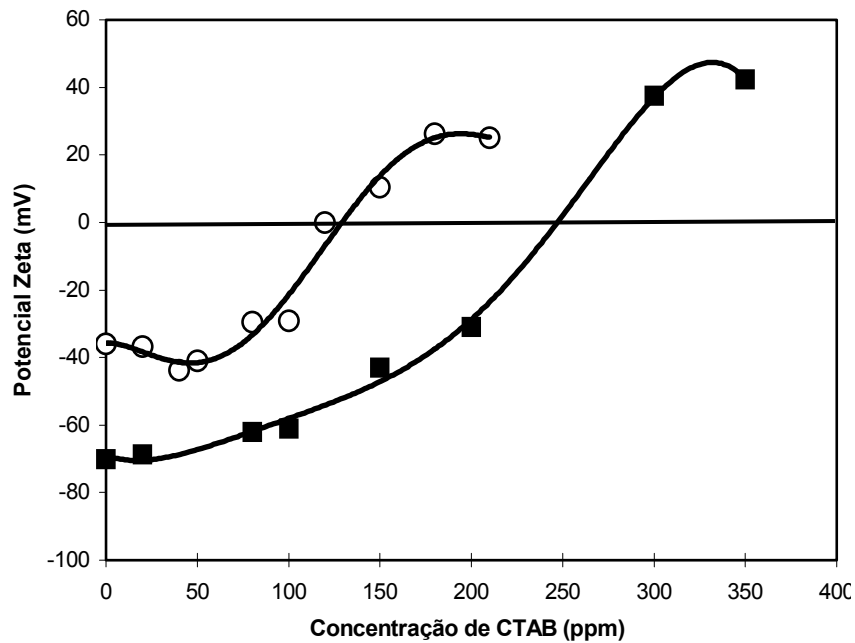


Figura 16. Variação do potencial zeta do sistema AH (100 ppm) precipitado com CTAB em pH= 8,0: com adição subsequente de etanol (○) e sem adição de etanol (■). Todas as soluções foram preparadas com NaCl (0,001M).

Na Figura 17 são apresentados os valores de potencial zeta para os dois sistemas (AH/DDA e AH/CTAB) em função do pH. Os valores de potencial zeta do sistema AH/DDA são mais negativos 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 $\text{pH} < 2$.

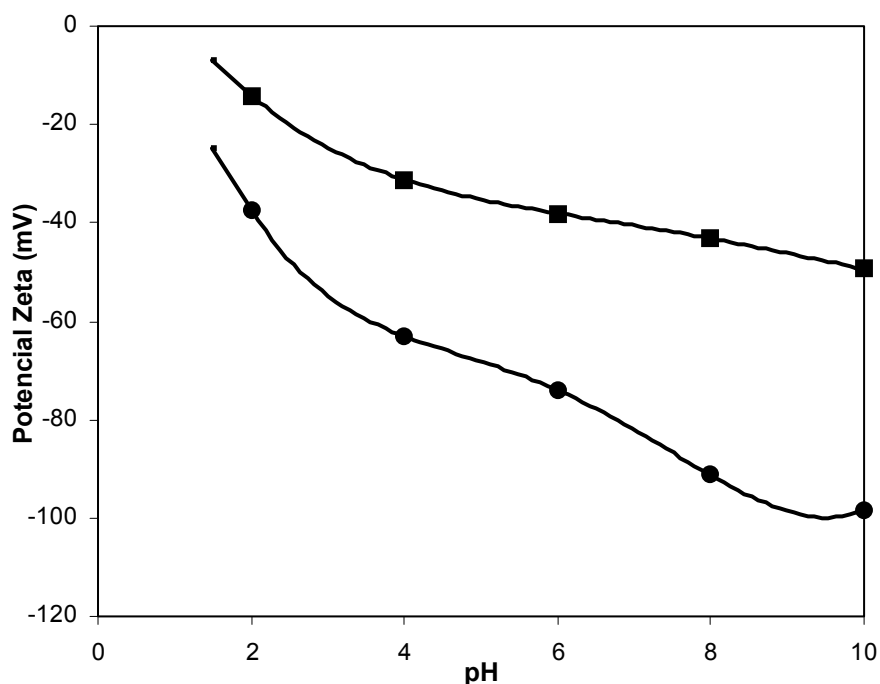


Figura 17. Variação do potencial zeta em função do pH do sistema AH (100 ppm) precipitado com CTAB(50 ppm) (■) e DDA (50 ppm) (●).

IV.2. Ensaio referentes à interface líquido-gás

Visando verificar a variação da tensão superficial em função da concentração do AH puro para o sistema AH (50 ppm)/surfatante bem como para o surfatante puro foram feitos os ensaios que estão apresentados nas Figuras 18 e 19. A curva de tensão superficial do AH puro ficou constante após o ponto em que a concentração de AH é de 1000 ppm. As figuras também mostram que nos dois casos em que misturou-se ácido

húmico com surfatante catiônico a tensão superficial baixou de 70 mN/m, ponto inicial encontrado na medida da solução de AH puro, para valores em torno de 45 mN/m, relativos à medida da mistura de AH com surfatante. Nas concentrações de interesse para este trabalho, que variam de 10 até 100 ppm de surfatante, comparou-se a influência na tensão superficial para os dois tipos de surfatante catiônico utilizados na mistura. Pode-se verificar, comparando-se as Figuras 18 e 19, que a tensão superficial diminuiu de forma mais acentuada para a mistura AH(50 ppm)/DDA).

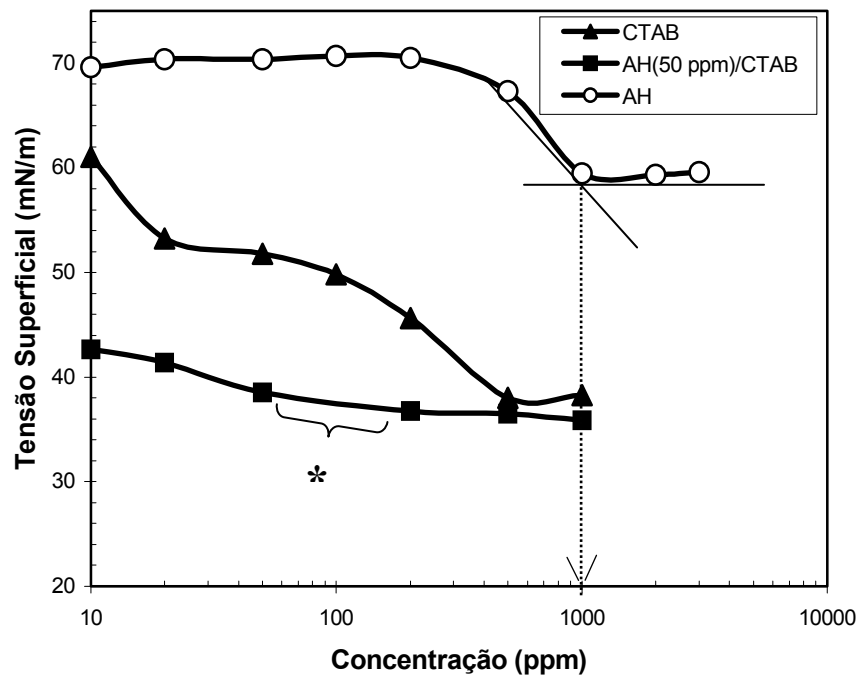


Figura 18. Variação da tensão superficial em função da concentração (ppm) de AH puro (o),CTAB puro (▲) e da concentração de CTAB no sistema AH (50 ppm)/CTAB (■).
(*)Região de precipitação da mistura

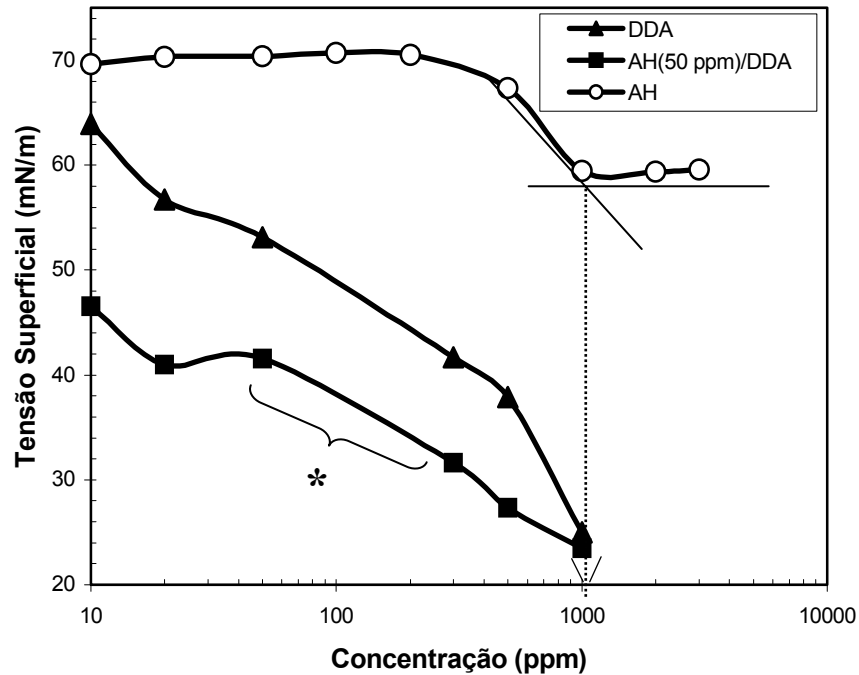


Figura 19. Variação da tensão superficial em função da concentração de AH puro (o), DDA puro (▲) e da concentração de DDA no sistema AH (50 ppm)/DDA (■).

(*) Região de precipitação da mistura

IV.3. Efeito dos surfatantes catiônicos

Foram realizados ensaios de precipitação do AH na faixa de 10-60 ppm, utilizando-se os surfatantes CTAB e DDA, a fim de comparar o efeito de diferentes surfatantes na precipitação do AH. Na Figura 20 estão apresentados os pontos de concentração máxima e mínima de CTAB para precipitar o ácido húmico em pH = 6,0. Porém, no caso da precipitação do ácido húmico com DDA (Figura 21) os valores de concentração máxima não estão representados por serem valores muito elevados. Esta informação pôde ser extraída da Figura 19 (Item IV.2) pois o ponto final da região de precipitação do AH (50 ppm) ocorre com a concentração de DDA em torno de 300 ppm. Comparando-se as Figuras 20 e 21 observa-se que na faixa de concentração estudada a

região de precipitação do sistema AH com CTAB é maior que a região de precipitação do AH com DDA.

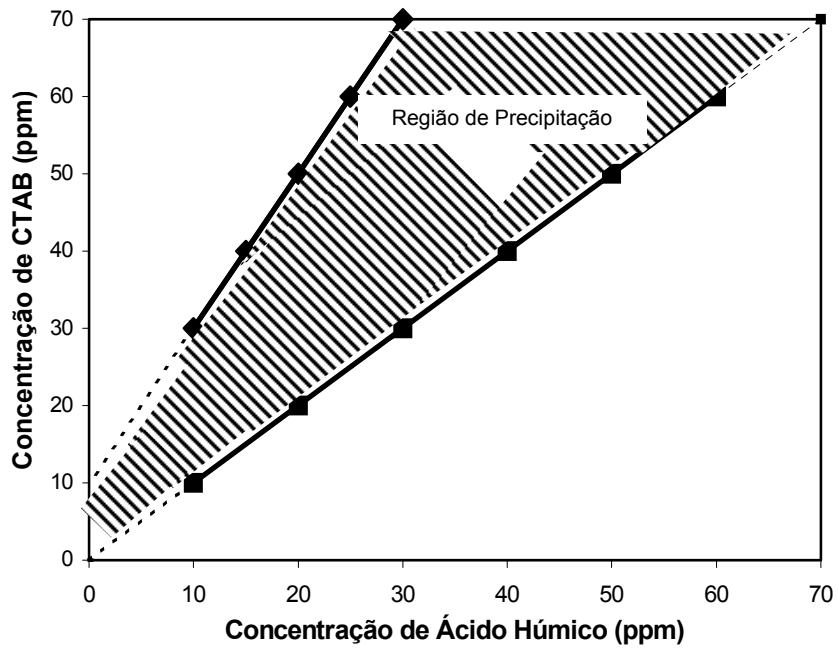


Figura 20. Concentração mínima e máxima de CTAB necessária para a precipitação do AH em função da sua concentração em pH=6,0.

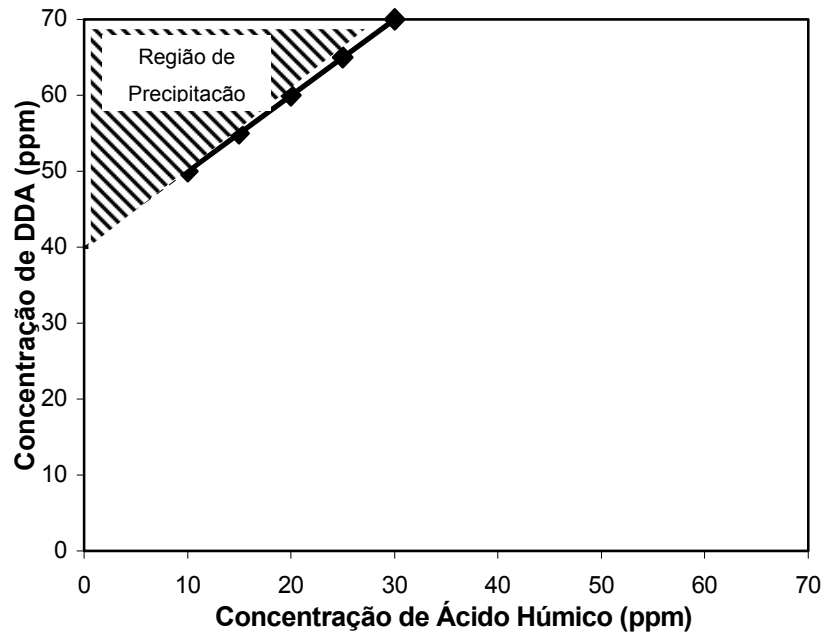


Figura 21. Concentração mínima de DDA necessária para a precipitação do AH em função da sua concentração em pH=6,0.

A precipitação de ácido húmico com surfatante pode estar ocorrendo através de dois mecanismos distintos: (1) precipitação por limite de solubilidade ou (2) formação do complexo insolúvel AH-surfatante. Pela variação da transmitância em função da concentração de AH (Figura 22) observa-se que a partir da concentração de 50 ppm de ácido húmico o valor da transmitância correspondente é praticamente nulo. Isto indica que abaixo deste valor a precipitação de AH provavelmente deve estar ocorrendo pela formação do complexo AH-surfatante.

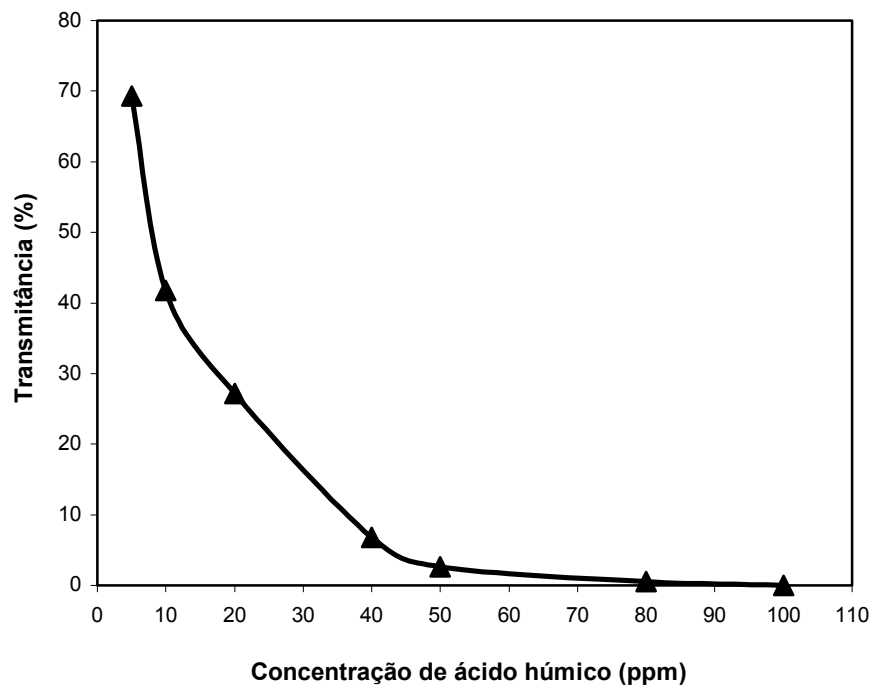


Figura 22. Variação da transmitância em função da concentração de ácido húmico.

IV.4. Ensaio de precipitação

Os resultados dos ensaios de precipitação apresentados na Figura 23 e Figura 24 mostram a influência da concentração de surfatante em relação à variação do pH mantendo-se constante a concentração de AH em solução. Estes resultados mostram que o efeito do pH é significativo na precipitação do AH. Em pH 4,0 a concentração de surfatante necessária para atingir a precipitação máxima do AH foi mais baixa do que nos outros valores de pH estudados (Figura 23 e Figura 24).

Com relação ao aumento da concentração de AH observa-se pela Figura 23 que em pH=6,0 faz-se necessária uma concentração de 20 ppm de CTAB para a precipitação máxima do AH (10 ppm), 35 ppm para AH (20 ppm) e 40 ppm para AH (30 ppm). Percebe-se claramente um deslocamento de todas as curvas para a direita com o aumento da concentração de AH .

Além disso, a comparação entre as Figuras 23 e 24 mostra que a concentração de surfatante para atingir a precipitação máxima, em torno de 90%, é menor no sistema AH/CTAB para todos os valores de pH.

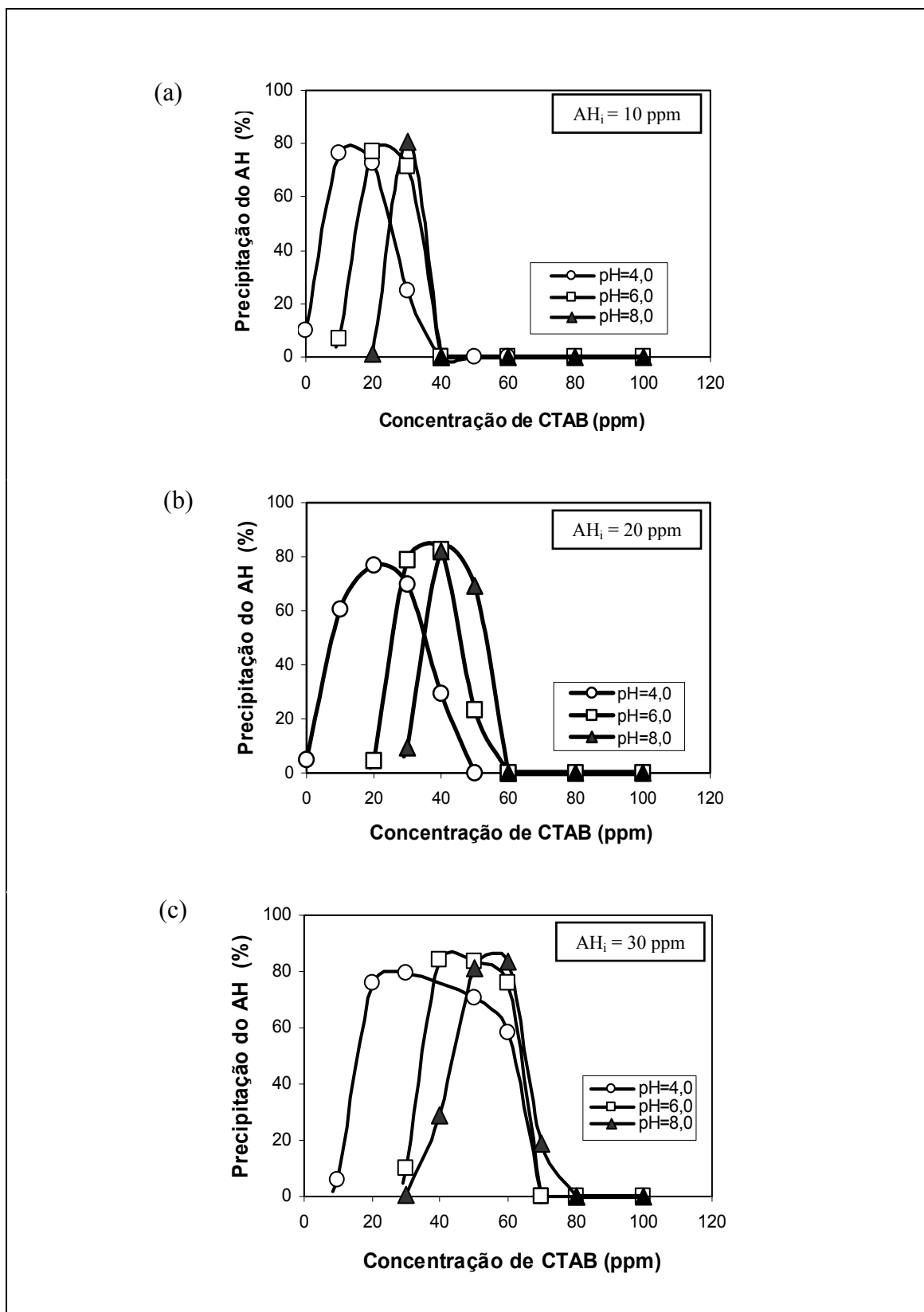


Figura 23. Variação da precipitação do AH_i 10 ppm (a), 20 ppm (b) e 30 ppm (c) em função da concentração de CTAB em pH= 4,0, 6,0 e 8,0, para um tempo $t=10$ minutos.

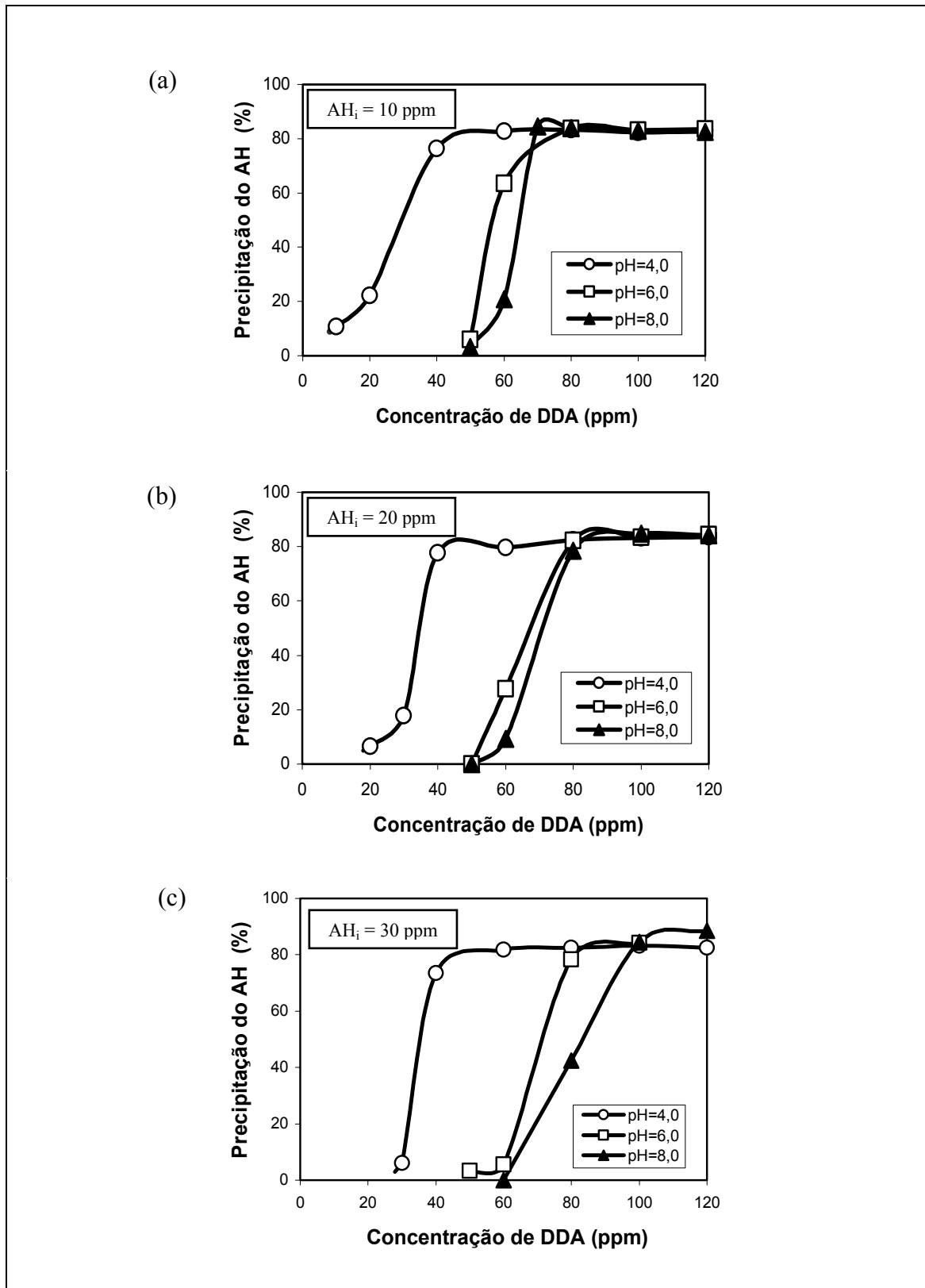


Figura 24. Variação da precipitação do AH_i 10 ppm (a), 20 ppm (b) e 30 ppm (c) em função da concentração de DDA em pH= 4,0, 6,0 e 8,0, para um tempo $t=10$ minutos.

IV.5. Distribuição do tamanho de partículas

Na Tabela 6 estão apresentados os valores de diâmetro médio das partículas 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 6. 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 (μm)
AH-CTAB (30-50 ppm) pH=6,0	600	43,35
	1000	39,00
	2000	11,43
AH-DDA (30-50 ppm) pH=4,0	600	56,99
	1000	44,08
	2000	29,67

IV.6. Ensaio preliminares de flotação

Os ensaios preliminares foram realizados em célula EMDEE visando a obtenção rápida de resultados que pudessem subsidiar os estudos subseqüentes. As Figuras 25 e 26 apresentam, respectivamente, a variação da remoção de AH por flotação em função da concentração de CTAB ou DDA. A faixa de concentração utilizada tomou como referência os ensaios de precipitação previamente realizados. Os ensaios de flotação foram realizados para 10, 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 máximas típicas da ordem de 40 ppm.

As curvas das Figuras 25 e 26 mostram que a remoção máxima independe da concentração de AH em solução para 20 e 30 ppm. A remoção de AH com CTAB apresentou valor máximo situado em torno de 65%. Observa-se que a remoção do AH através da flotação caiu de forma brusca com o aumento da concentração de CTAB a partir de 60 ppm (Figura 25). Porém, a remoção do AH utilizando DDA como coletor precipitante apresentou valores mais elevados da ordem de 90% (Figura 26).

No entanto, estes resultados são ainda satisfatórios pois a concentração de DDA para atingir-se o valor máximo de remoção é ainda muito elevada. Esta técnica utiliza agitação intensa e conseqüentemente os aglomerados formados são quebrados resultando assim em uma baixa eficiência de remoção.

No entanto, com base nesses resultados preliminares foram realizados subseqüentemente ensaios de flotação do ácido húmico em coluna projetada para esta finalidade, na concentração de 20 ppm de AH.

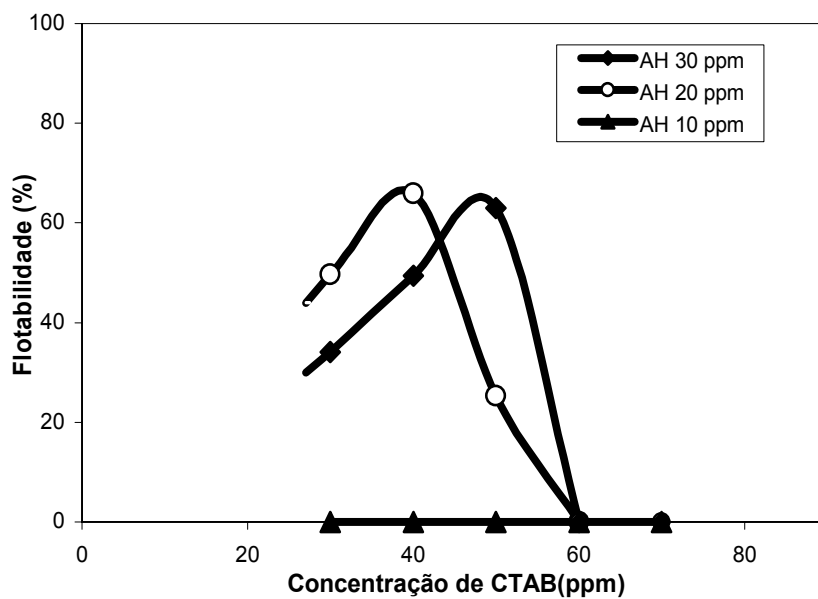


Figura 25. Variação da flotabilidade do ácido húmico em função da concentração de CTAB em pH=6,0 na célula EMDEE, para três valores de concentração de ácido húmico (10, 20 e 30 ppm).

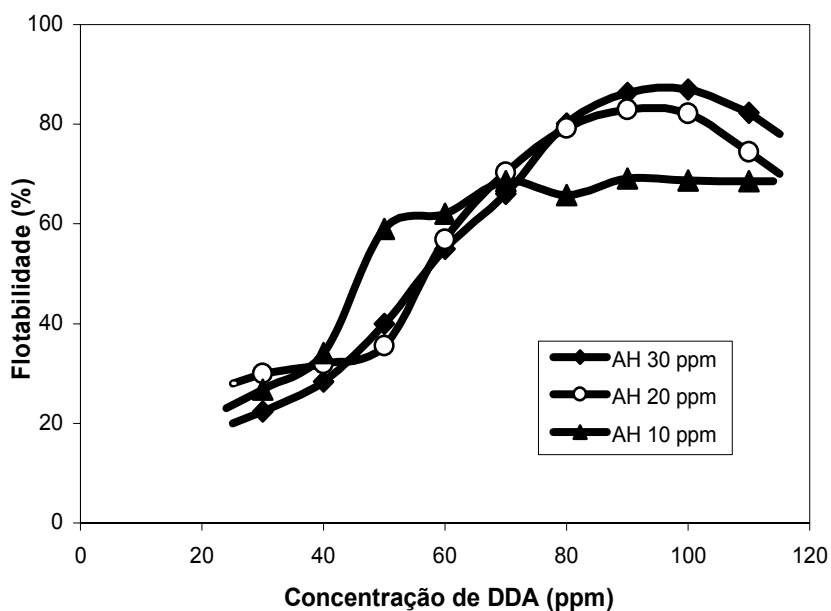


Figura 26. Variação da flotabilidade do ácido húmico em função da concentração de DDA em pH=6,0 na célula EMDEE, para três valores de concentração de ácido húmico (10, 20 e 30 ppm).

IV.7. Ensaio de flotação em coluna

Nos ensaios de flotação em coluna procurou-se trabalhar com pouca agitação de modo que os aglomerados formados não fossem quebrados. A flotação foi realizada utilizando-se valores de concentração do coletor precipitante abaixo de 60 ppm pois acima deste valor o ensaio teve que ser interrompido pelo excesso de espuma formado. Pela Figura 27 observa-se que o comportamento da curva é semelhante ao encontrado na Figura 25 onde a remoção atinge um valor máximo e depois cai bruscamente. Porém, a remoção obtida nos ensaios preliminares de flotação em célula EMDEE, que havia sido em torno de 60%, nos ensaios de flotação em coluna passou a 95% para a concentração de AH (20 ppm) e CTAB (30 ppm) em pH= 6,0. O máximo de recuperação foi também deslocado para uma concentração mais baixa de CTAB.

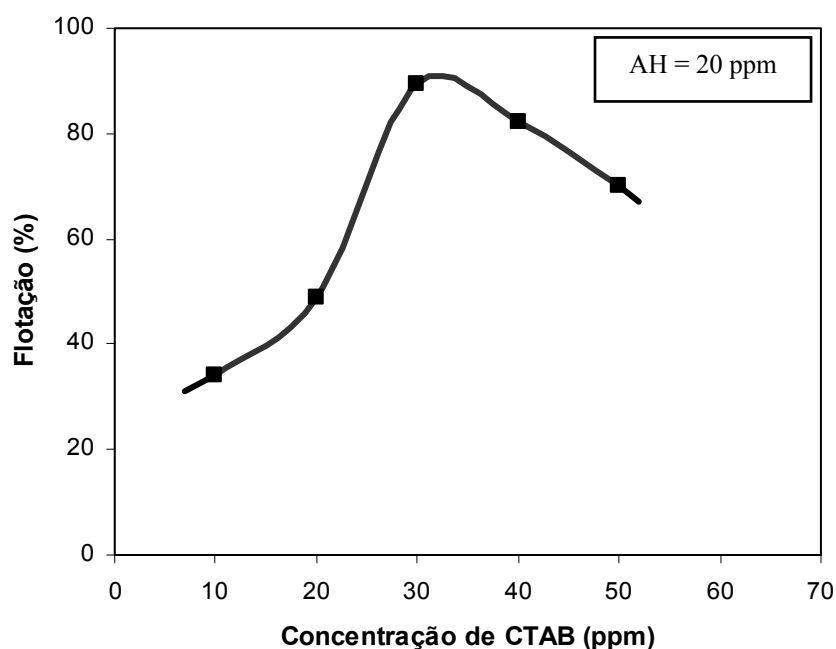


Figura 27. Variação da remoção de ácido húmico em função da concentração de CTAB por flotação realizada em coluna para uma concentração de AH= 20 ppm em pH= 6,0.

A remoção máxima de AH (20 ppm) com a utilização de DDA em célula EMDEE (Figura 26) foi da ordem de 90 % para uma concentração de DDA igual a 80 ppm. Nos ensaios de flotação em coluna a remoção máxima do AH (20 ppm) obtida foi também de 90 % mas dessa vez para uma concentração de DDA em torno de 25 ppm (Figura 28).

Portanto, existe um grande deslocamento para uma concentração mais baixa de DDA na flotação em coluna.

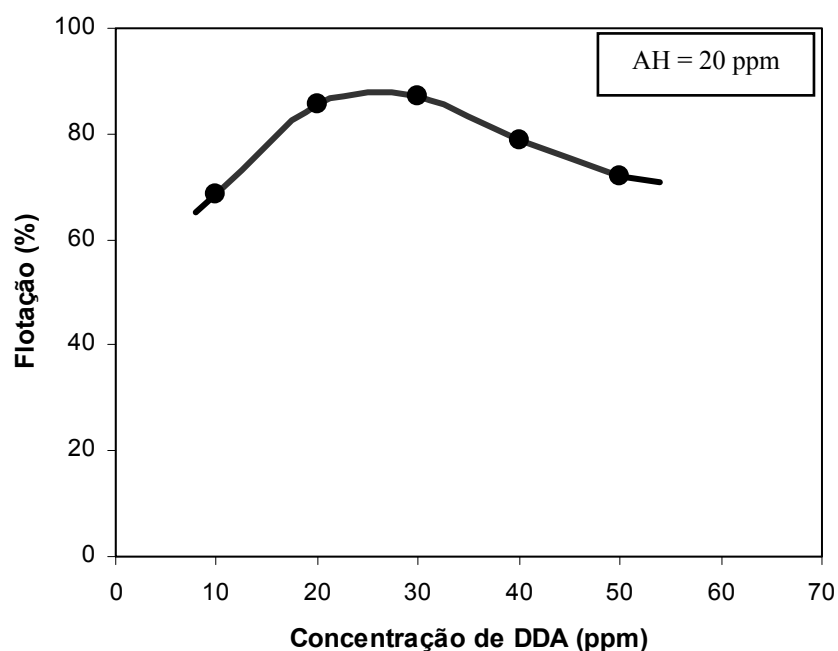


Figura 28. Variação da remoção de ácido húmico em função da concentração de DDA por flotação realizada em coluna para uma concentração de AH= 20 ppm em pH= 6,0.

Nas condições dos ensaios de flotação em coluna foi possível observar que houve uma maior formação de precipitados no caso do ácido húmico precipitado com o CTAB.

V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os valores do potencial zeta do AH puro em função do pH estão apresentados na Figura 15 e se mostraram negativos em toda faixa de pH. Isto deve-se ao fenômeno da dissociação dos grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes na molécula de AH.

Os resultados da variação do potencial zeta em função da concentração de coletor precipitante catiônico (Figura 16) foram de extrema importância para a determinação do valor ótimo do reagente catiônico a ser utilizado na flotação. A razão aproximada de 1:2 (AH/CTAB) no ponto isoelétrico, sem a presença de etanol (Figura 16) foi levada em consideração nos ensaios de flotação em coluna.

A eficiência de flotação de precipitados tende a ser elevada quando o potencial zeta das partículas aproxima-se de zero. Quando o potencial zeta das partículas é nulo, a taxa de coagulação é muito alta. Portanto, o aumento da eficiência de flotação pode estar associado à formação de agregados de maior diâmetro que flutam mais facilmente.

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 (Figura 17) 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, a predominância das cargas negativas, também ocorre quando se utiliza CTAB, porém em menor escala.

A diferença entre a região de precipitação do sistema AH/CTAB (Figura 20) e AH/DDA (Figura 21) 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 numa 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.

Pelos ensaios de tensão superficial (Figura 18) foi confirmada a natureza anfifílica do ácido húmico devido à sua capacidade de reduzir a tensão superficial na solução aquosa. Além disso, é possível que a formação de micelas esteja ocorrendo a partir do ponto em que a tensão permanece constante para valores acima de 1000 ppm de AH em solução. Esta constatação está de acordo com os estudos de GAFFNEY *et al.* (1996) que relatam a formação de micelas para soluções aquosas de concentrações muito elevadas. Portanto, exclui-se qualquer possibilidade de formação de micelas em águas naturais.

Os ensaios de precipitação indicam que a demanda pelo precipitante é maior em função do aumento do pH. Isto se deve ao fato do aumento do número de grupamentos carboxílicos do AH dissociados ao ser variado o pH em seqüência 4, 6 e 8 (Figuras 23 e 24).

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. 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 encontram-se na Tabela 6, para os precipitados formados com surfatantes, são significativamente maiores que os das substâncias húmicas precipitadas espontaneamente. Porém a questão da fragilidade dos flocos também foi revelada ainda nos resultados da Tabela 6 que indicam que quanto maior a rotação menor será o valor o tamanho da partícula. Isto não é exclusivo dos precipitados AH/surfatantes pois BACHE *et al.* (1999) avaliaram a fragilidade dos flocos do sistema ácido húmico-alumínio através de um modelo teórico que combina a densidade do floco com sua fragilidade, subsidiando o detalhamento da estrutura do floco e sua resposta à turbulência.

De um modo geral os resultados apresentados nas Figuras 25 e 26 mostram que a concentração de surfatante interfere diretamente na remoção do AH. Uma maior remoção do ácido húmico, da ordem de 90 % (Figura 26), foi observada para o sistema AH/DDA. 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.

Observa-se, que a remoção caiu de forma brusca com o aumento da concentração de CTAB a partir de 60 ppm (Figura 25). 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 (Figura 29), afetando a hidrofobicidade do precipitado, devido à formação de hemi-micelas.

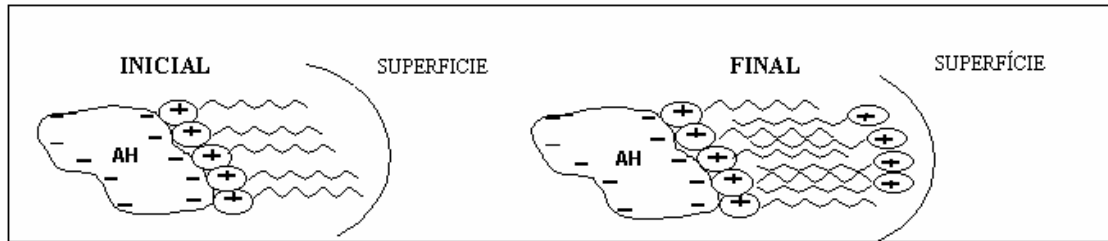


Figura 29. Representação esquemática do sistema AH/CTAB face ao aumento da concentração de CTAB.

Segundo os estudos realizados por SOMASUNDARAN (1996) este fenômeno também pôde ser observado quando o CTAB adsorve-se na alumina carregada negativamente.

Os resultados obtidos nos ensaios de precipitação e flotação em coluna estão apresentados juntos na Figura 30 e 31 e indicam que em baixa concentração de surfatante, menor que 50 ppm, a remoção através da flotação apresentou-se mais eficiente do que a precipitação nos dois sistemas (AH/CTAB e AH/DDA). No sistema AH/CTAB o incremento da flotação se deve à formação de precipitados maiores na faixa de concentração de coletor precipitante entre 20 e 50 ppm (Figura 30). Isto explica o fato do valor da concentração de CTAB necessária para atingir a remoção máxima ser próximo comparando-se a flotação em célula EMDEE e em coluna. Evidencia-se assim que o desempenho da célula EMDEE está relacionado com a formação de grandes aglomerados. Pela Figura 31 observa-se que a remoção de AH através da precipitação utilizando-se DDA foi menor do que os valores encontrados com o CTAB (Figura 30). Portanto, uma remoção significativa do AH em célula EMDEE ocorre somente para valores de DDA acima de 50 ppm conforme representado anteriormente na Figura 26. Na flotação em coluna o desempenho da flotação está associado a uma maior hidrofobicidade dos precipitados formados.

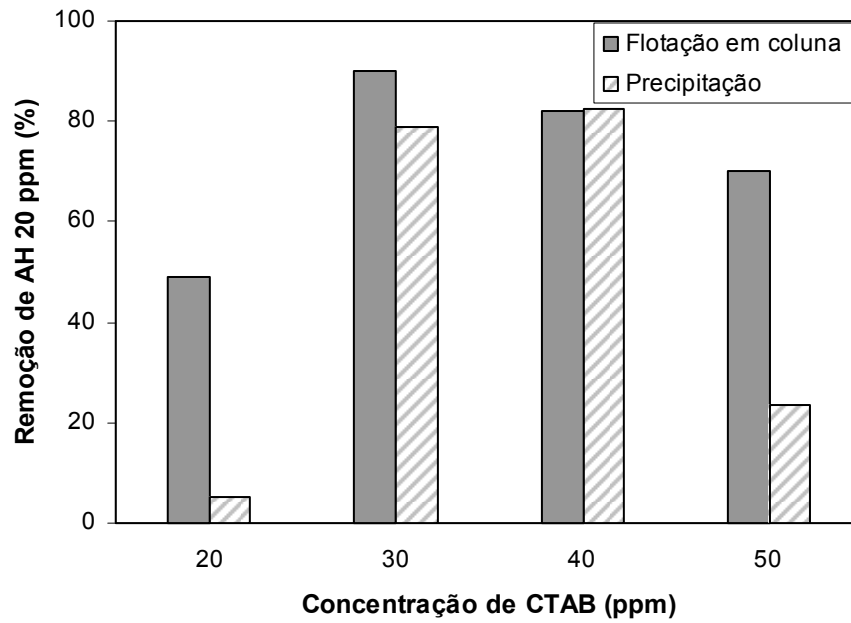


Figura 30. Resumo dos resultados da precipitação e flotação em coluna quanto à variação da remoção de AH (20 ppm) em função da concentração de CTAB em pH 6,0.

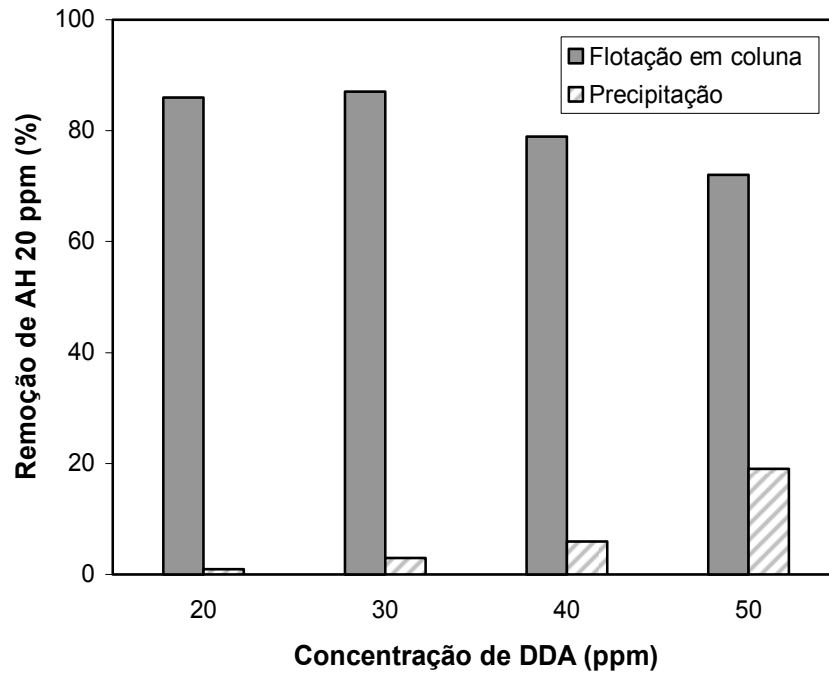


Figura 31. Resumo dos resultados da precipitação e flotação em coluna quanto à variação da remoção de AH (20 ppm) em função da concentração de DDA em pH 6,0.

VI. CONCLUSÕES

1. Os estudos realizados mostraram a diferença de adsorção dos dois coletores precipitantes utilizados na remoção do AH e revelaram uma adsorção do DDA no ácido húmico menos intensa do que a do CTAB.
2. Nos ensaios de precipitação verificou-se que com o aumento do pH tem-se um aumento da remoção. De maneira correspondente, a concentração de coletor precipitante necessária para atingir o máximo de remoção aumenta gradativamente. Além disso, altas concentrações de ácido húmico requerem altas concentrações de coletores. Porém um excesso de coletor pode acarretar resultados contrários e diminuir a remoção de ácido húmico, como detectado claramente no caso do sistema ácido húmico/CTAB.
3. Os ensaios de flotação preliminares na célula EMDEE serviram de base para os ensaios em coluna projetada com uma placa porosa para a geração de bolhas pequenas. A remoção do ácido húmico em baixas concentrações mostrou-se efetiva através da metodologia utilizada no presente trabalho sendo a eficiência de remoção da ordem de 90% no sistema ácido húmico/CTAB para uma relação da concentração em torno de (1:2).
4. Os resultados finais obtidos indicam não ser essencial a adição de espumante e além disso se os parâmetros operacionais forem ajustados de maneira apropriada a flotação pode ser uma técnica promissora para a remoção de baixas concentrações de ácido húmico porém suficientemente altas para causar problemas em muitos sistemas aquáticos naturais.

VII. SUGESTÕES

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho é possível sugerir :

1. Determinação da influência da temperatura sobre a eficiência da flotação.
2. Visando sua aplicabilidade, sugere-se que outros ensaios sejam feitos com vários tipos de ácido húmico uma vez que este pode ser extraído de diversas fontes produtoras com características mais ou menos variáveis. Portanto é preciso saber previamente a procedência da amostra do ácido húmico e suas especificidades.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, M., KANEKO, Y., AGUI, W., OGINO, K., 1992, "Removal of humic substances dissolved in water with carbonaceous adsorbents", *The Science of the Total Environment*, v.117/118, pp.551-559.

ADOU, A.F.Y, MUHANDIKI, V.S., SHIMIZU, Y., MATSUI, S., 2001, "A new economical method to remove humic substances in water: adsorption onto a recycled polymeric material with surfactant addition." *Water Science & Technology* , v.43, n. 11, pp.1-7.

ADOU, A.F.Y, MUHANDIKI, V.S., SHIMIZU, Y., MATSUI, S., 2002, "Effect of solution parameters on the removal efficiency of humic substances by a reuse material", *Water Science & Technology*, v.45, n. 12, pp.217-224.

AIKEN, G.R., 1988, "A critical evaluation of the use of macroporous resins for the isolation of aquatic humic substances". In: *Humic substances and their role in the environment*, John Wiley & Sons Limited, pp.15-28.

AVENA, M.J., KOOPAL, L.K., RIEMSDIJK, W.H, 1999, "Proton Binding to Humic Acids: Electrostatic and Intrinsic Interactions", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.217, pp.37-48.

BACHE, D.H, RASOOL, E., MOFFAT, D., MCGILLIGAN, F.J, 1999, "On the strength and character of alumino-humic flocs", *Water Science & Technology*, v.40, n 9 ,pp.81-88.

BAIRD, C., 2002 *Química Ambiental*, 2 ed., Porto Alegre, Bookman.

BOETHLING, S.R., 1984, "Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants", *Water Research*, v.18, pp.1061-1076.

CASSEL, E.A., KAUFMAN, K.M., MATIJEVIC, E., 1975, "The Effects of Bubble Size on Microflotation, Water Research, The Journal of the International Association on Water Pollution Research, v.9, n.12, pp. 1017-1024.

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

DAIFULLAH, A.A.M., GIRGIS, B.S., GADA H.M.H., 2004, "A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 235, pp.1-10.

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

EDZWALD, J.K, 1995, "Principles and applications of dissolved air flotation" *Water Science & Technology*, v.31, n.3-4, pp.1-23.

FRIMMEL, F.H., CHRISTMAN, R.F, *Humic substances and their role in the environment*, S.Bernhard, John Wiley & Sons,1988.

GAFFNEY, J.S, MARLEY, N.A, CLARK, S.B, 1996, *Humic and fulvic acids: isolation, structure, and environmental role*, Washington ,DC, American Chemical Society.

GURSES, A., BAYRAKÇEKEN, S., DOYMUS, K., GÜLABOĞLU, M.S., 1995. "Adsorption of CTAB at lignite-aqueous solution interface", *Fuel Processing Technology*, v.45, pp.75-84.

ICHI HASHI, K., TERANISHI, K., ICHIMURA, A., 1998, "Brominated trihalomethane formation in halogenation of humic acid in the coexistence of hypochlorite and hypobromite ions", *Water Research*, v.33, n.2, pp.477-483.

JONES, M.N., BRYAN, N.D., 1998, “Colloidal properties of humic substance”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v.78, pp.1-48.

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

KIM, E.K. WALKER, H.W., 2001, “Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.194, pp. 123–131.

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

LYKINS, B.W., CLARK, R.M, 1989, “Trihalomethane precursor and total organic carbon removal by conventional treatment and carbon.” In: *Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants*, American Chemical Society, pp.597-621.

MACÊDO, J.A.B, et al., 2002, “Formação de trihalometanos em soluções sanificantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação”, *Revista Técnica da Sanepar*, v.17, n.17, pp.31-48.

MAIER, W.J., LAWRENCE, E.C., 1981, “Ultraviolet Multiwavelength Absorbance Measurements for Monitoring Trace Organics in Water”. In: COOPER, W.J., *Chemistry in Water Reuse*, v.1, cap.5, Ann Arbor Science Publishers INC/The ButterWorth Group.

MORRISON, R.T, BOYD, R.N., *Organic Chemistry*, 1992, 6^a ed., New York, Prentice-Hall, Inc.

NOBUKAWA, T., SANUKIDA, S., 2001, "Effect of bromide ions on genotoxicity of halogenated by-products from chlorination of humic acid in water", *Water Research*, v.35, n.18, pp.4293-4298

ODEGAARD, H., EIKEBROKK, B., STORHAUG, R., 1999, "Processes for the removal of humic substances from water: an overview based on Norwegian experiences", *Water Science & Technology*, v.40, n 9 , pp.37-46.

OLIVEIRA, J.F.,1985, "Flotação de partículas finas e processos alternativos em tratamento de minérios", *Revista Politécnica*, USP, pp.20-26.

OTTO, W.H., BRITTEN, D.J, LARIVE, C.K, 2003, "NMR diffusion analysis of surfactant–humic substance interactions", *Journal of Colloid and Interface Science* v. 261, pp. 508–513.

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

ROSEN, M.J., *Surfactant and Interfacial Phenomena*, 1989, 2^a ed., New York, John Wiley & Sons.

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

RULYOV, N.N., 1999, "Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.151, pp.283–291.

SINGER, P.C., 1999, "Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products" *Water Science & Technology*, v.40, n 9, pp.25-30.

SOMASUNDARAN, A.F.P, TURRO, N.J., 1996, “Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina”, *Langmuir*, n.13, p.506-510.

STANDARD METHODS, 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 ed., American Public Health Association, AWWA, and Water Pollution Control Fed., Washington, D.C.

STUMM, W., MORGAN, J.J, 1981, *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, New York, John Wiley.

SUFFET, I.H., MACCARTHY, P., 1989, *Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants*, Washington, DC, American Chemical Society.

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

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999, “Alternative Disinfectants and Oxidants - Guidance Manual”. In: Office of Water (4607), Report EPA N° 815-R-99-014, United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington, D.C.

WIRTH, H.J, HEARN, M.T.W., 1995, “Adsorbents for the removal of humic acid from surface water based on modified porous zirconia and silica”, *Journal of Chromatography A*, v.711, pp.223-233.

ZHANG, X., BAI, R., 2003 “Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan – coated granules”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.264, pp.30-38.

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

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

IX. APÊNDICE

Exemplo de uma distribuição de tamanho das partículas AH/DDA obtidas através do equipamento MALVERN MASTERSIZER.

