



COPPE/UFRJ

REMOÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO PRESENTE NA ÁGUA POR ADSORÇÃO EM
ARGILA MODIFICADA POR SURFATANTE CATIONICO.

Rodrigo da Silva Borges

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Farias de Oliveira

Rio de Janeiro

Abril de 2009

REMOÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO PRESENTE NA ÁGUA POR ADSORÇÃO EM
ARGILA MODIFICADA POR SURFATANTE CATIONICO.

Rodrigo da Silva Borges

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) 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^a. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Dr. Jefferson Leixas Capitaneo, D.Sc.

Dr. Arnaldo Alcover Neto, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2009

Borges, Rodrigo da Silva

Remoção de ácido húmico presente na água por adsorção em argila modificada por surfatante catiônico/
Rodrigo da Silva Borges. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XIV, 58 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Farias de Oliveira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 51-57.

1. Remediação de águas . 2. Argila Organofílica. 3. Ácido Húmico. I. Oliveira, José Farias de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

À minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde e força em meu caminho permitindo que eu chegasse até aqui vencendo cada etapa dessa caminhada.

À minha família, pelo apoio incondicional que sempre me ofereceram para continuar na minha formação.

Ao meu orientador Prof. José Farias de Oliveira, pela preocupação com o meu crescimento profissional, orientação acadêmica e pelos ensinamentos transmitidos.

A todos os professores de Pós-graduação do PEMM que contribuíram com seus ensinamentos.

Ao amigo Cristian Patricio Elgueta Rodriguez que não se encontra mais entre nós, mas que sempre foi uma pessoa alegre, divertida, inteligente e companheira. Obrigado pela experiência de vida que me transmitiu. Você foi uma das pessoas mais incríveis que já conheci e lembrarei com saudades os momentos bons que passamos juntos.

Ao Jean Carlo, Thiago Moraes, Mariana Martins e João Augusto, amigos do Laboratório de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais, pela ajuda e incentivo prestado. Agradeço de forma especial a Mariana Brum pelas valiosas dicas dadas no decorrer deste trabalho e também a amiga Iranildes que sempre esteve presente.

Ao Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, pelo auxílio nos ensaios de fluorescência de raios x.

Também foram valiosas as ajudas dadas pelos amigos: Maira, Marcelo, Rene, Márcia, Ana Paula, Tatiana, José Fernandes, Fernanda, George, Edilberto, Roberta, Anastácia, Gabriel, Taila, Cristiane, Cláudia, Lívia, Talita, Patricia, Yanneth, Yenssi, Michele, Ricardo, Jeremias, Roque, Isabel e Rômulo.

Aos funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

E a todas as pessoas com quem convivi que contribuíram direta ou indiretamente para que o meu objetivo fosse alcançado.

Finalmente, gostaria de deixar registrados meus agradecimentos ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao CNPq pelo suporte financeiro.

ESTUDIANTES DE POSTGRADO

“Cada uno cumple el destino que tiene y desea el destino que quiere,
no cumple lo que desea ni desea lo que cumple.

Por eso, Hermano comience a vivir ahora,
cuenta cada día como una vida nueva.

Estoy contigo, en forma incondicional y por siempre.”

Cristian Patricio Elgueta Rodriguez

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 PRESENTE NA ÁGUA POR ADSORÇÃO EM ARGILA MODIFICADA POR SURFATANTE CATIONICO.

Rodrigo da Silva Borges

Abril/2009

Orientador: José Farias de Oliveira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As substâncias húmicas apresentam uma concentração de até 30 ppm e são responsáveis por 50 % da matéria orgânica presente em águas naturais. O ácido húmico (AH) representa a fração das substâncias húmicas solúvel em água, quando o valor do pH é maior do que 2. Trata-se de uma substância de grande importância para o meio ambiente facilitando a germinação de sementes, diminuindo a erosão dos solos e atuando como fertilizante natural. Entretanto, no processo de purificação da água para consumo humano, o AH reage com o cloro formando produtos carcinogênicos. Na presente pesquisa estudou-se o uso da argila organofílica (AO) na remoção do AH de soluções aquosas.

Na realização dos experimentos, foi utilizada a argila montmorilonita (MMT) do tipo KSF. O surfatante modificador desta argila foi o brometo de hexadecil trimetilamônio (HDTMA). No ensaio de difração de raios X da argila confirmou-se a presença de MMT e de outros minerais, assim como a intercalação do HDTMA nas argilas. Através da microscopia eletrônica de varredura, observou-se uma mudança na morfologia da argila organofílica (AO).

Os ensaios de mobilidade eletroforética mostraram que as cargas superficiais na argila purificada são negativas, tornando-se positiva na AO modificada com 150% da sua capacidade de troca cationica (CTC), na faixa de pH estudada.

A percentagem máxima de adsorção de 50 ppm de AH na AO modificada com 150% da sua CTC, ocorreu em toda a faixa de pH estudada. As isotermas de adsorção demonstraram uma alta afinidade entre o AH e as argilas organofílicas.

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 ADSORPTION ONTO A
CATIONIC SURFACTANT MODIFIED CLAY

Rodrigo da Silva Borges

April/2009

Advisor: José Farias de Oliveira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Humic substances have a concentration of 30 ppm and are responsible for 50% of organic matter in natural waters. Humic acid (HA) is the fraction of humic substances soluble in water, when the pH value is greater than 2. This is a substance of great importance to facilitating the environment for seed germination, reducing soil erosion and acting as natural fertilizer. However, in the process of water purification for human use, the HA reacts with chlorine forming carcinogenic products. In this research the use of organoclays (AO) in the removal of HA from aqueous solutions was studied.

In the experiments, montmorillonite (MMT) clay, type KSF, was used as the adsorption agent and hexadecyl trimethylammonium bromide (HDTMA) as the modifier surfactant of the clay. X-ray diffraction experiments of the clay showed the presence of MMT and other minerals, as well as the intercalation of HDTMA on clays. Scanning electron microscopy images showed a change in the organoclay (AO) morphology.

Electrophoretic mobility tests showed that the surface charges of the purified clay are negative, becoming positive when the AO was modified with 150% of its cation exchange capacity (CEC) in the pH range studied. The maximum adsorption of 50 ppm of humic acid modified with organoclay in 150% of its CEC, occurred throughout the pH range studied. The adsorption isotherms showed a high affinity between the HA and the organoclay.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
I.1 – Ácido Húmico.....	2
I.2 – Argila.....	4
CAPÍTULO II	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
II.1 – Diversas técnicas utilizadas na remoção do ácido húmico.....	7
II.2 – Análise de alguns tipos de adsorventes que são empregados na remoção do ácido húmico.....	9
II.2.1- Adsorção do ácido húmico no carvão ativado.....	9
II.2.2- Adsorção do ácido húmico em quitosana.....	10
II.2.3- Adsorção do ácido húmico em minerais diversos.....	11
II.3 – Remoção de compostos fenólicos.....	12
II.4 – Análise dos diversos tipos de argilas que são empregados na remoção do ácido húmico.....	13
II.4.1- Adsorção do ácido húmico em argilas não modificadas.....	13
II.4.2- Adsorção do ácido húmico em argilas pilarizadas.....	15
II.4.3- Adsorção do ácido húmico em argilas organofílicas.....	16
II.4.4- Exemplo de utilização de argila organofílica para a remoção de ácido húmico.....	20
CAPÍTULO III	22
MATERIAIS E MÉTODOS	22
III.1 – Purificação da argila.....	23

III.2 – Preparação das argilas organofílicas.....	23
III.3 – Análise de difração de raios X.....	24
III.4 – Análise de Fluorescências de raios X.....	24
III.5 – Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	24
III.6 – Ensaio de Potencial Zeta.....	25
III.7 – Ensaio de determinação da massa de adsorvente.....	26
III.8 – Ensaio da influência do pH e do tempo de contato.....	27
III.9 – Ensaio das isotermas de adsorção.....	29
CAPÍTULO IV.....	30
RESULTADOS.....	30
IV.1 – Caracterização das amostras de argila montmorilonita.....	30
IV.2 – Ensaio de potencial zeta.....	35
IV.3 – Efeito da massa de adsorvente.....	37
IV.4 – Influência do pH e do tempo de contato na adsorção do ácido húmico.....	38
IV.5 – Isotermas de Adsorção.....	40
CAPÍTULO V.....	44
DISCUSSÃO.....	44
CAPÍTULO VI.....	48
CONCLUSÕES.....	48
CAPÍTULO VII.....	50
SUGESTÕES.....	50
CAPÍTULO VIII.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
CAPÍTULO IX.....	58
APÊNDICE.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Curva de calibração do ácido húmico de 0-50 ppm obtida em um comprimento de onda de 254 nm.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2. Difratoograma de raios X de amostras da argila montmorilonita após purificação e com vários graus de variação da sua capacidade de troca catiônica.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3. Micrografia obtida em MEV com aumento de 1500 x (a) da argila purificada e (b) da argila organofílica modificada com 100 % da sua CTC.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4. Micrografia obtida em MEV com 1500X de aumento (a) da argila organofílica (AO) e (b) da AO modificada com 100 % da sua CTC após adsorção do ácido húmico em pH 6 e a 25°C.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 5. Variação do potencial zeta em função do pH para uma suspensão de ácido húmico na presença de NaCl (10^{-3} M).....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 6. Variação do potencial zeta em função do pH da (●) argila purificada, da argila organofílica modificada com (■) 125% e (▲) 150% da sua capacidade de troca catiônica na presença de NaCl 10^{-3} M.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 7. Variação da adsorção de 80 ppm de AH em função da massa de AO em pH 3, com um tempo de contato de 4h e a 25°C. A argila foi modificada com 100 % da sua CTC.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 8. Variação da adsorção do ácido húmico (AH) na (●) argila purificada e na (■) argila organofílica (AO) em função do pH, a 25°C, com um tempo de contato de 4 h, utilizando-se 0,5 g de adsorvente em 250 mL de solução e com uma concentração inicial de AH de 50 ppm. A AO foi modificada com 150 % da sua capacidade de troca catiônica.....</i>	<i>38</i>

Figura 9. Variação da densidade de adsorção de ácido húmico em função do tempo de contato na argila organofílica (AO), utilizando-se 0,08g de adsorvente em 40 mL de solução, em pH 6 e a 25°C. A AO foi modificada com 125% da sua capacidade de troca catiônica.....39

Figura 10. Isotherma de adsorção do ácido húmico na argila organofílica modificada com 150 % (■), com 125% (▲) e com 100 % (●) da sua capacidade de troca catiônica, a 25 °C. Utilizou-se 0,08 g de adsorvente em 40 mL de solução, com um tempo de contato de 4 h a) em pH 6, b) em pH 7.....41

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1. Compostos Quaternários de amônio (QUACs) utilizados.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 2. Espaçamento basal para argilas montmorilonita</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 3. Composição das amostras de argilas purificada e organofílica modificada com 100 % da sua capacidade de troca catiônica (% peso).....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4. Dados da isoterma de adsorção do ácido húmico sobre a argila em pH 6....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 5. Dados da isoterma de adsorção do ácido húmico sobre a argila em pH 7....</i>	<i>43</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

AH.....	Ácido Húmico
AO.....	Argila Organofílica
CTC.....	Capacidade de Troca catiônica
UV.....	Ultra Violeta
MEV.....	Microscopia Eletrônica de Varredura
AP.....	Argila Purificada
PEMM.....	Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
CETEM.....	Centro de Tecnologia Mineral
R^2	Coefficiente de Correlação
Q°	Capacidade Máxima de Adsorção.....[mg/g]
q_e	Densidade de Adsorção.....[mg/g]
b	Energia de Adsorção.....[L/mg]
C_e	Concentração de Ácido Húmico remanescente em solução após o equilíbrio...[mg/L]
H	Gradiente de potencial.....[V/m]
μ	Mobilidade eletroforética.....[$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$]
ζ	Potencial zeta.....[mV]
u	Velocidade das partículas.....[cm/s]

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas fazem parte de uma classe de materiais de ocorrência natural. Apresentam uma coloração escura e são uma mistura complexa de compostos com uma heterogeneidade molecular grande e peso molecular entre 500 e 5000. Elas estão presentes nos solos, nas águas superficiais, nas águas subterrâneas, nos rios e em sedimentos de lagos. As substâncias húmicas são normalmente separadas em substâncias húmicas de solo e substâncias húmicas aquáticas.

Em relação as substâncias húmicas aquáticas, elas representam a fração não específica e amorfa. Essas substâncias correspondem a aproximadamente de 30-50% dos compostos orgânicos dissolvidos na água. Os ácido hidrofóbicos são os seus principais constituintes. Esses ácidos, apresentam uma concentração em torno de 20 ppm em águas subterrâneas, 30 ppm em águas superficiais e 0,0029 ppm em águas marinhas. O Rio Negro, no estado do Amazonas, apresenta uma grande quantidade de substâncias húmicas aquáticas. Este fato lhe confere uma coloração escura e um pH na faixa de 3,5 a 3,9 (PERTUSATTI, 2007).

De acordo com SUFFET e MACCARTHY (1989), os principais grupos funcionais que estão presentes nas substâncias húmicas são os grupamentos carboxílicos e fenólicos. A composição das substâncias húmicas aquáticas no rio de Ohio estão em torno de 55% de carbono, 35% de oxigênio, 5% de hidrogênio, 1,5-2,25% de nitrogênio, 1,5-2,0% de enxofre e 0,05-0,30% de fósforo. Eles também afirmam que a classificação das substâncias húmicas é dada em função da sua solubilidade em diferentes faixas de pH dando origem aos denominados: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina. O ácido húmico é solúvel em

água na faixa de pH maior do que 2 e insolúvel abaixo deste valor de pH, o ácido fúlvico é solúvel em toda faixa de pH enquanto que a humina é insolúvel em água em qualquer valor de pH.

I.1 – Ácido Húmico

Segundo LU *et al.* (2005), os ácidos húmicos são macromoléculas com estruturas poliméricas complexas formadas principalmente por grupamentos carboxílicos e fenólicos. Com base neste fato, ZHANG e BAI (2003) observaram que a presença desses grupamentos pode gerar cargas negativas em soluções aquosas. Eles também sugeriram que a estrutura do ácido húmico pode variar de condensada a linear, ou o contrário, em função do pH e da sua concentração em solução. Todavia, JONES e BRYAN (1998) propuseram uma fórmula estrutural para esta macromolécula. Ela apresenta grupamentos hidrofílicos e hidrofóbicos, fornecendo uma superfície ativa em soluções aquosas. Esta superfície ativa aumenta na faixa ácida de pH e está relacionada com o grau de neutralização de substâncias com a carga oposta. O ácido húmico pode interagir com várias moléculas por interações eletrostáticas e hidrofóbicas (GAMBOA e OLEA, 2006).

O ácido húmico apresenta uma grande importância no meio ambiente. A sua presença no solo facilita a germinação de sementes, porque a sua coloração escura aumenta a retenção de calor. O ácido húmico diminui a erosão dos solos devido a sua alta capacidade de retenção de água, pois ao se combinarem com minerais e argilas formam agregados que cimentam as partículas do solo. Fornecem nutrientes importantes para o desenvolvimento das plantas como o NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , desempenhando o papel de fertilizantes naturais (PRADO *et al.*, 1999).

Esse ácido pode ser transportado do solo para sistemas aquosos devido a sua grande solubilidade, favorecendo a distribuição de contaminantes em águas naturais. Isto pode representar um aumento significativo na contaminação de águas superficiais e subterrâneas (KOOPAL *et al.*, 2004). A presença do ácido húmico em sistemas aquáticos afeta os organismos na água devido a sua não biodegradabilidade, leva à formação de complexos com metais pesados e pesticidas que interagem com poluentes orgânicos fornecendo uma cor amarela, turbidez, gosto indesejável e odor na água (BRATSKAYA *et al.*, 2004).

Desta forma, as águas que necessitam de tratamento para se tornarem potáveis, a remoção do ácido húmico é necessária. A sua presença causa uma coloração na água que varia de amarelo escuro a preto, dependendo da concentração. Além disso, quando se realiza a desinfecção das águas através do processo de cloração, ocorre à formação de produtos carcinogênicos como consequência da reação do ácido húmico com o cloro. Os produtos carcinogênicos desta reação são os trihalometanos e outros compostos orgânicos halogenados (JUHNA *et al.*, 2003).

Devido aos problemas relatados, uma grande variedade de técnicas tem sido utilizada na remoção do ácido húmico. Dentre essas técnicas, foram citados por BEALL (2003): a floculação, a troca iônica, a utilização de meios filtrantes, oxidação/redução, aeração, cloração e o carvão ativado utilizado como adsorvente. A coagulação usando o alumínio é muito utilizada em plantas de tratamento de água potável. Porém, esta técnica apresenta um alto custo operacional, gera grandes volumes de sedimentos e favorece o aparecimento da doença de Alzheimer (BAI e ZHANG, 2001).

Recentemente ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN (2007) demonstraram que o uso da argila organofílica remove eficientemente o ácido húmico de águas residuais.

I.2 – Argila

As argilas apresentam uma baixa granulometria natural, adquirem uma plasticidade quando em contato com a água e são formadas por partículas cristalinas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro e certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. As argilas, também apresentam matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais e alguns minerais não cristalinos ou amorfos. Como as argilas apresentam diversas aplicações industriais e relativa abundância são consideradas matéria-primas baratas. Na natureza as argilas apresentam diferenças como a capacidade de troca iônica, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, fórmula estrutural entre outras (SANTOS, 1975).

As estruturas cristalinas das argilas são formadas de camadas, que apresentam folhas de silício e alumínio unidas e interligadas uma no topo da outra. As folhas de alumínio são conhecidas como octaédricas. Elas são formadas por duas folhas de átomos de oxigênio e hidroxilas, no qual o Al^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} estão centralizados nas coordenações octaédricas, de forma que estejam equidistantes de seis oxigênios ou hidroxilas. As folhas de silício são denominadas de tetraédricas. Elas são formadas por tetraedros de silício, nos quais o átomo de silício está equidistante de quatro átomos de oxigênio ou hidroxila. Essas folhas tetraédricas estão ligadas entre si na forma de folhas hexagonais, formando uma

folha de composição $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$. Entre as folhas tetraédricas e octaédricas ocorre o compartilhamento dos átomos de oxigênio.

A distância entre uma camada e a superfície da camada seguinte é conhecida como espaçamento basal. As folhas octaédricas e tetraédricas são unidas por ligações covalentes e as camadas por força de van der Waals e valências secundárias entre os átomos.

Quando a argila está presente em suspensões aquosas, os íons na sua superfície, entre as camadas e dentro do seu retículo cristalino podem ser trocadas por outros íons que estão em solução. Isto é conhecido como troca catiônica e a quantidade total desses cátions trocáveis na argila é conhecida como capacidade de troca catiônica. A capacidade de troca catiônica é expressa em miliequivalentes por cem gramas de argila seca.

O aparecimento de cargas negativas na superfície da argila está relacionado com a substituição isomórfica. Ela ocorre devido à substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} ou Fe^{3+} e do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou Fe^{2+} nas folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. Esta deficiência de cargas positivas gera a absorção de cátions na sua superfície. Nas bordas das argilas ocorre à formação de cátions e ânions devido à interrupção na sua estrutura cristalina ao longo do espaçamento basal.

A esmectita é um tipo de argila na qual apresenta-se uma unidade estrutural de 2:1, ou seja, duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica central. Devido a este tipo de estrutura, a esmectita tem uma grande capacidade de hidratação e troca catiônica.

Entre as camadas desta argila ocorrem fortes forças repulsivas devido aos átomos de oxigênio que estão em lados opostos e ao déficit de cargas positivas devido à substituição isomórfica. Estes fatores contribuem para a entrada da água, aumentando o espaçamento basal e conseqüentemente a absorção dos cátions nas camadas da argila.

A montmorilonita faz parte do grupo das esmectitas e a sua estrutura é classificada como dioctaédrica, onde dois terços dos sítios octaédricos apresentam o Al^{3+} como o seu átomo central. Então, em um terço desses sítios octaédricos ocorre à substituição do Al^{3+} pelo Mg^{2+} , gerando cargas negativas. Essas cargas podem ser balanceadas pelos íons alcalinos terrosos (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) ou alcalinos (Na^+). Se o cátion trocável for o sódio, essa argila é chamada de montmorilonita sódica ou bentonita. A fórmula química para a montmorilonita sódica é: $Na_{0,33}[(Al_{1,67}Mg_{0,33})(O(OH))_2(SiO_2)_4]$ (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

Quando se realiza a troca dos íons inorgânicos naturais presentes nas camadas da argila por moléculas orgânicas, transforma-se essas argilas em organofílicas. Uma das moléculas orgânicas que podem ser utilizadas para modificar a argila são os sais quaternários de amônio. Essas argilas organofílicas aumentam a capacidade de remoção por adsorção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, devido ao aumento da sua hidrofobicidade (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2007).

A presente pesquisa teve como objetivo o estudo da remoção do ácido húmico presente em águas naturais através do uso da argila organofílica. A argila de partida utilizada foi a montmorilonita, sendo posteriormente modificada por diferentes quantidades do surfatante brometo de hexadeciltrimetilamônio.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A remoção das substâncias húmicas presentes em ambientes aquáticos têm sido objeto de vários trabalhos na literatura. Vários fatores que influenciam a remoção deste poluente foram abordados neste trabalho.

II.1 – Diversas técnicas utilizadas na remoção do ácido húmico

JUHNA *et al.* (2003) estudaram o uso do filtro de areia na remoção de substâncias húmicas de águas subterrâneas. Os autores observaram que a adsorção do poluente aumentou devido ao aumento da quantidade de argila utilizada nos filtros. Foi atribuída a essa melhoria a alta área superficial específica das argilas devido ao pequeno tamanho de suas partículas. A eficiência na adsorção das substâncias húmicas foi maior em pH ácido devido às ligações hidrofóbicas que ocorreram entre a superfície da areia e da argila com o poluente.

Na pesquisa desenvolvida por SALTNES *et al.* (2002), também foram utilizados filtros na remoção de substâncias húmicas presentes em sistemas aquosos. Os autores compararam um filtro formado de areia e antracita com outro baseado em agregado de argila expandida. As substâncias húmicas, presentes em solução aquosa, foram coaguladas utilizando-se vários tipos de coagulantes antes de serem filtradas. Os resultados mostraram que as águas tratadas apresentavam resíduos de metais quando se utilizava alguns tipos de coagulantes. Os pesquisadores também observaram que no filtro onde se utilizou a argila, ocorreu um aumento na remoção do poluente.

ZHANG *et al.* (2008) utilizaram dois tipos de coagulantes diferentes na remoção do ácido húmico da água: o cloreto de polialumínio e o cloreto de alumínio. Eles afirmaram que o cloreto de polialumínio apresentou uma maior eficiência de remoção do ácido húmico devido a sua maior capacidade de neutralização das cargas do ácido húmico em uma maior faixa de pH. Também foi observado que este coagulante apresentou uma menor concentração residual de alumínio. Com uma concentração inicial de 10 ppm do poluente e em pH 7, o cloreto de polialumínio conseguiu remover aproximadamente 98% de ácido húmico.

Utilizando um tratamento menos convencional, KATSUMATA *et al.* (2008) removeram o ácido húmico de soluções aquosas pelo processo foto-fenton. Os autores afirmaram, que a redução da quantidade de ácido húmico em solução foi muito dependente do pH neste processo. Foi observado pelos pesquisadores que na faixa de pH 3,5 ocorreu uma maior diminuição da concentração de ácido húmico. Foi também relatado, que aproximadamente 80% desse poluente foi removido em pH= 3,5 utilizando a absorvância no comprimento de onda de 254 nm e de 400 nm na quantificação da concentração residual. A remoção completa de 10 ppm deste poluente foi alcançada em aproximadamente 8 horas.

ODEGAARD *et al.* (1999) relataram alguns processos de remoção das substâncias húmicas da água baseados em experiências obtidas na Noruega. Foram construídas aproximadamente 160 plantas de tratamento com o objetivo de se remover este poluente da água. Dentre elas, 74 foram baseadas em coagulação, 63 em filtração por membrana e 12 em troca catiônica. De acordo com os resultados das pesquisas sobre estas plantas, os processos de coagulação / floculação / sedimentação/ filtração obtiveram uma eficiência de remoção do poluente de 90%. Contudo, a planta de tratamento que utilizou somente o processo de troca iônica só conseguiu remover 51% das substâncias húmicas. Foi também

observado que os filtros que contém antracita podem ser substituídos por agregados de argilas expandidas como realizado por SALTNES *et al.* (2002).

II.2 – Análise de alguns tipos de adsorventes que são empregados na remoção do ácido húmico

II.2.1- Adsorção do ácido húmico no carvão ativado

Apesar de várias técnicas já terem sido utilizadas no tratamento de água, o uso do carvão ativado granular em colunas de leito fixo assume até hoje uma grande importância. Este adsorvente é muito eficiente na remoção de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos que estão presentes no meio aquoso. Todavia, o uso deste adsorvente não é muito indicado na remoção de grandes moléculas como acontece com o ácido húmico. As moléculas de ácido húmico são adsorvidas somente nos macroporos deixando os microporos livres, devido a sua dificuldade em penetrar nos microporos (BEALL, 2003).

A matéria orgânica dissolvida está presente em todas as fontes de água, sendo uma mistura complexa de compostos que dependem do ambiente natural do qual se originam. Ela é formada por compostos de baixo peso molecular e compostos com alto peso molecular. Os ácidos húmicos e fúlvicos são os representantes dos compostos com alto peso molecular (BJELOPAVLIC *et al.*, 1999).

Basendo-se nessas constatações, a pesquisa desenvolvida por BJELOPAVLIC *et al.* (1999) teve como objetivo o estudo detalhado na adsorção da matéria orgânica natural sobre o carvão ativado para se compreender o mecanismo dessa adsorção. Os autores observaram que a matéria orgânica natural apresentava um aumento das cargas negativas em solução aquosa quando aumentava-se o pH de 4 para 9 e que o carvão ativado tinha

cargas positivas em pH 4. Com isso, eles puderam constatar que o mecanismo de adsorção em pH 4 foi atribuído ao volume dos poros no carvão ativado, assim como as interações eletrostáticas existentes entre o adsorvente e o adsorbato.

DAIFULLAH *et al.* (2004) também utilizaram o carvão ativado para verificar a sua influência na adsorção do ácido húmico. Eles observaram que na faixa básica de pH as cargas na superfície do carvão ativado eram negativas. O mesmo processo ocorreu com as moléculas de ácido húmico devido à dissociação dos seus grupamentos carboxílicos e fenólicos. Com isso, pode-se verificar uma repulsão eletrostática entre adsorvente e adsorbato dificultando a adsorção nessa faixa de pH. Os autores também mostraram que o processo de adsorção do ácido húmico sobre o carvão ativado foi endotérmico, pois a adsorção foi mais eficiente com o aumento da temperatura. Observou-se ainda que apenas 4 % do ácido húmico foi desorvido deste adsorvente após um mês de contato.

II.2.2- Adsorção do ácido húmico em quitosana

A quitosana têm sido muito utilizada como adsorvente de substâncias orgânicas, devido a sua alta disponibilidade e por causa dos radicais aminos (-NH₂) e das hidroxilas (-OH) presentes nas suas cadeias. Entretanto, elas apresentam propriedades mecânicas fracas e baixo peso específico. Com isso, tornam-se necessárias modificações químicas para que elas não se dissolvam em soluções ácidas ou básicas, fazendo com que ocorra um aumento no seu custo (CHANG e JUANG, 2004).

Devido a esses fatores, estes pesquisadores prepararam compósitos formados de argila ativada e quitosana com o objetivo de se remover o ácido húmico. Segundo os pesquisadores, esse compósito obteve uma maior capacidade de adsorção deste poluente quando comparado ao carvão ativado. Porém, ocorreu uma pequena redução na adsorção

em relação à quitosana pura. Este fato foi atribuído a uma redução nos sítios de adsorção causados pela formação do compósito.

Da mesma forma, ZHANG e BAI (2003) realizaram ensaios utilizando grânulos cobertos com quitosana para adsorver ácido húmico em soluções aquosas. Os autores fizeram uma adsorção de 15 ppm de ácido húmico na faixa de pH 6,5. Eles observaram que ocorreu uma protonação dos radicais amino nos grânulos de quitosana causando o aparecimento de cargas positivas. Isso facilitou a sua interação com os grupos fenólicos e carboxílicos no ácido húmico que apresentam cargas negativas.

II.2.3- Adsorção do ácido húmico em minerais diversos

Devido às diversas aplicações tecnológicas da vermiculita, foram analisadas as propriedades de adsorção do ácido húmico sobre esse adsorvente por ABATE e MASINI (2003). Eles verificaram que ocorreu um aumento na remoção do poluente na faixa ácida de pH. Segundo os autores, em pH baixo as moléculas de ácido húmico estão mais contraídas porque os grupamentos carboxílicos estão mais protonados causando uma menor repulsão eletrostática intramolecular. Com isso, ocorre uma maior adsorção devido a um aumento na facilidade das moléculas de ácido húmico em penetrar nos poros do adsorvente.

FAIRHURST e WARWICK (1998) estudaram a influência do ácido húmico na interação da goethita e da boehmita com o metal európio. Os pesquisadores observaram que a adsorção do ácido húmico sobre os dois minerais diminuiu com o aumento do pH. Foi analisada também a variação do potencial zeta dos dois minerais na presença e na ausência de ácido húmico. Verificou-se que o potencial zeta das partículas de ácido húmico apresentou cargas negativas em toda a faixa de pH. Com a adsorção de certa quantidade de

ácido húmico nos minerais, eles passaram a apresentar mais cargas negativas na faixa básica de pH e os seus pontos isoelétricos diminuíram.

II.3 – Remoção de compostos fenólicos

Nos processos de purificação da água, a argila pode ser utilizada como um adsorvente eficiente na remoção de poluentes orgânicos. A compreensão da sua interação com esses poluentes é importante, visto que os compostos orgânicos apresentam muitos tipos de substâncias nocivas ao ambiente aquático. Dentre elas pode-se citar o ácido húmico, o tanino e o fenol. O ácido húmico e o tanino são compostos com um alto peso molecular e que apresentam na sua estrutura molecular muitos grupamentos fenólicos.

Devido a esses fatores, JIANG *et al.* (2002) estudaram o efeito de várias argilas organofílicas na remoção do fenol presente no meio aquoso para o tratamento de água. Os estudos revelaram que a argila modificada com alumínio e surfatante, assim como a argila modificada somente com o surfatante, obtiveram uma grande adsorção de fenol na faixa de pH entre 6,7 e 7,0. Essa faixa de pH foi usada a fim de simular um sistema de água natural. Todavia, a argila pura e a modificada somente com os policátions de alumínio e ferro tiveram uma baixa afinidade para a remoção de fenol. Os pesquisadores atribuíram essa pior adsorção à menor natureza hidrofóbica dessas argilas.

Com o mesmo objetivo de remover o fenol de sistemas aquosos para o tratamento de água, JIANG e ZENG (2003) testaram dois tipos de argilas comerciais e as condições das suas modificações. As argilas comerciais testadas foram a montmorilonita K10 e a KSF. A primeira teve uma menor capacidade de adsorção do poluente em relação à segunda argila comercial, tanto antes quanto depois da sua modificação. A melhor performance da argila KSF foi parcialmente atribuída às diferenças apresentadas na fase

cristalina como também ao maior espaçamento basal apresentado por ela após a sua modificação. Porém, não foi observada nenhuma relação entre a área superficial destas argilas com a melhora na adsorção do fenol, visto que a área superficial da argila K10 é aproximadamente dez vezes maior do que a da KSF. Foi relatado pelos autores também que as argilas puras e as modificadas pelos policátions de alumínio e ferro apresentaram uma pequena adsorção do poluente, porém a argila organofílica e a argila modificada pela mistura de surfatante e os policátions de alumínio e ferro apresentaram uma maior capacidade de adsorção.

Em relação ao tanino, ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN (2006) utilizaram a argila organofílica para a adsorção deste poluente que está presente em meio aquoso. Eles constataram que a argila organofílica é quase três vezes mais eficiente na remoção do tanino do que a argila pura. Foi atribuído a este fato a natureza hidrofóbica, a alta área superficial e a porosidade da argila organofílica, quando comparada com a argila pura. Na faixa de pH que variou entre 3 e 4, ocorreu a remoção máxima de tanino presente em soluções aquosas. Essa adsorção máxima foi explicada pelas ligações de hidrogênio formadas entre a superfície da argila e os grupos fenólicos do tanino. Na faixa ácida de pH, as moléculas de tanino pouco se dissociam comportando-se como hidrofóbicas, sendo portanto, mais facilmente adsorvidas. Foi observado também que a quantidade máxima de tanino adsorvida na argila organofílica atingiu o equilíbrio após 6 horas de contato.

II.4 - Análise dos diversos tipos de argilas que são empregados na remoção do ácido húmico

II.4.1- Adsorção do ácido húmico em argilas não modificadas

As argilas podem interagir com as substâncias húmicas que estão presentes no solo, em

sedimentos ou em ambientes aquáticos. Este fato ocasiona o transporte deste poluente no meio ambiente.

SALMAN *et al.* (2007) utilizaram a argila bentonita para adsorver ácido húmico de soluções aquosas. Eles observaram que o tempo de contato para que fosse atingido o equilíbrio na adsorção foi de aproximadamente 24 horas em pH 3 a 25 °C. Este tempo de equilíbrio prolongado foi atribuído à dificuldade das moléculas de ácido húmico de entrarem entre as camadas da argila. A quantidade máxima de ácido húmico adsorvido na bentonita em pH 3 a 25°C foi de 53 mg/g, enquanto que na zeólita em pH 2,7 na mesma temperatura foi de 8,5 mg/g. Este resultado mostrou que as camadas da argila são mais eficientes no processo de adsorção.

A influência do pH também foi estudada e ocorreu uma diminuição na adsorção do ácido húmico com o aumento do pH. Os autores atribuíram este fato ao aumento da repulsão entre as cargas negativas do ácido húmico e da argila e também à repulsão entre as moléculas de ácido húmico adsorvidas e às que estão em solução. Foi observado pelos pesquisadores, uma quantidade significativa de ácido húmico desorvido na faixa de pH 12.

Os ensaios realizados por PETZOLD *et al.* (2004) tiveram como objetivo avaliar a influência da adsorção do ácido húmico sobre a argila na floculação dessas argilas. Por meio da análise da isoterma de adsorção do ácido húmico sobre a argila a 20°C e em pH entre 7 e 8, foram observadas as características aniônicas das suspensões de argila. Eles observaram um aumento nas cargas negativas da argila depois da adsorção do ácido húmico e também que apenas 40% de ácido húmico foi adsorvido nessas condições.

A adsorção do ácido húmico sobre a argila também foi relatado por LIU e GONZALEZ (1999). De acordo com os pesquisadores, com o aumento do pH, houve uma diminuição de 50% na adsorção do ácido húmico. Este fato foi explicado pelo aumento da

repulsão entre as cargas negativas na superfície da argila com as cargas negativas nas moléculas de ácido húmico. Eles afirmaram que os possíveis mecanismos da adsorção do ácido húmico sobre a argila na faixa ácida de pH estão relacionados às ligações de hidrogênio e às hidratações. Na faixa básica de pH, a adsorção acontece provavelmente em decorrência das ligações catiônicas e também por meio das hidratações.

II.4.2- Adsorção do ácido húmico em argilas pilarizadas

Diversas pesquisas já foram realizadas utilizando-se coagulantes de espécies poliméricas (com alumínio e ou ferro) na remoção de poluentes orgânicos para o tratamento de água potável. Portanto, a associação de argilas com estas espécies geram um adsorvente com uma maior capacidade de adsorção de ácido húmico. Com isso, a modificação das argilas com estas espécies geram um novo tipo de adsorvente que são as argilas pilarizadas (JIANG e COOPER, 2003).

Devido a este fato, esses pesquisadores utilizaram argila do tipo pilarizada para adsorver substâncias húmicas de sistemas modelos de águas naturais. Segundo eles, as argilas pilarizadas com ferro e alumínio apresentaram quase o triplo da capacidade de adsorção do ácido húmico em relação a argila não modificada. Os autores atribuíram o aumento de adsorção desse poluente a um aumento na hidrofobicidade dessa argila e à formação de complexos. Os testes foram realizados na faixa de pH entre 6,7 e 7,0 para simular um sistema de águas naturais. A argila pilarizada com a combinação de ferro e alumínio foi mais eficiente na remoção do ácido húmico do que as argilas pilarizadas com ferro ou alumínio devido a sua maior carga catiônica.

Outro tipo de argila pilarizada foi desenvolvida por PENG *et al.* (2005) que utilizaram a bentonita pilarizada com policátions de alumínio para a remoção de ácido húmico de águas naturais. Com base em testes de potencial zeta, foi observado que a bentonita pilarizada apresenta as suas partículas carregadas positivamente abaixo de pH 5,5 e negativas acima desse pH. Com isso, foi esperado pelos pesquisadores que ocorresse uma redução da repulsão entre as partículas de argila e as partículas de ácido húmico abaixo de pH 5,5 facilitando a adsorção dessa substância. Eles empregaram o modelo da isoterma de Langmuir e encontraram uma elevada capacidade de adsorção de 537 mg/g em pH 4. Essa elevada capacidade de adsorção foi atribuída às partículas carregadas positivamente e à sua alta área superficial. Foi testado também o efeito do pH e observou-se que na faixa ácida de pH ocorria uma maior remoção de ácido húmico. Este fato foi atribuído à menor repulsão entre as cargas da argila e às moléculas de ácido húmico nessa faixa de pH e também à diminuição do volume molecular do ácido húmico que facilita a sua adsorção nos poros da argila. Foram necessários 40 minutos de contato entre o ácido húmico e a bentonita pilarizada para que fosse atingido o tempo de equilíbrio com uma remoção do poluente de aproximadamente 98 %. A regeneração do adsorvente foi em torno de 80%, quando concentrações diluídas de NaOH foram empregadas.

II.4.3- Adsorção do ácido húmico em argilas organofílicas

Substituindo os cátions inorgânicos que estão presentes nas argilas pelos íons alquilamônios por meio da reação de troca catiônica, transformam-se as argilas em organofílicas, as quais apresentam uma forte interação com compostos orgânicos que estão presentes em ambientes aquáticos.

A argila organofílica é um melhor adsorvente na remoção do ácido húmico quando comparada com as argilas pilarizadas e com as hidrotalcitas, de acordo com JARUWONG e WIBULSWAS (2003).

O uso de alguns tipos de argilas organofílicas na adsorção de ácido húmico em soluções aquosas foram analisados por ZHAO e VANCE (1998). Estes pesquisadores observaram que a argila organofílica modificada com o surfatante mais hidrofóbico apresentou uma menor remoção de ácido húmico, quando comparada com as outras duas argilas organofílicas. Este fato foi explicado pela sua dificuldade de dispersão em soluções aquosas causando uma agregação e conseqüentemente, dificultando o acesso entre a superfície desta argila e as moléculas de ácido húmico. Porém, as argilas modificadas com o surfatante brometo de hexadeciltrimetilamônio apresentaram uma maior adsorção de ácido húmico. A causa desse aumento na remoção foi relacionada com o fato de elas terem sido modificadas com um excesso da sua capacidade de troca catiônica.

De acordo com XU e BOYD (1995) quando utiliza-se um excesso do surfatante brometo de hexadeciltrimetilamônio, este é adsorvido por troca catiônica e por ligações hidrofóbicas ocasionando o aparecimento de cargas positivas na superfície da argila. Essas cargas positivas podem ter favorecido o aumento na adsorção de ácido húmico que ocorreu principalmente na superfície da argila.

JAYNES e VANCE (1996) afirmaram que as baixas áreas superficiais encontradas para as argilas organofílicas podem ser explicadas pela dificuldade do nitrogênio em penetrar nas superfícies internas da argila. Como o tamanho das moléculas do ácido húmico é maior do que a do nitrogênio, é considerado que o ácido húmico é adsorvido principalmente na superfície externa da argila organofílica.

JARUWONG e WIBULSWAS (2003) estudaram a influência do comprimento na cadeia dos carbonos em compostos orgânicos que são usados para modificar a argila na remoção do ácido húmico. Os compostos orgânicos utilizados são os compostos quaternários de amônio alguns dos quais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Compostos Quaternários de amônio (QUACs) utilizados

QUACs	SIGLA	FÓRMULA
Tetrametilamônio	TMA ⁺	(CH ₃) ₄ N ⁺
Hexadeciltrimetilamônio	HDTMA ⁺	[CH ₃ (CH ₂) ₁₅](CH ₃) ₃ N ⁺
Benzildimetilhexadecilamônio	BDHDMA ⁺	[CH ₃ (CH ₂) ₁₅] N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₆

A adsorção do ácido húmico nas argilas organofílicas aumentou com o número de átomos de carbono nos QUACs. Foi notado também pelos pesquisadores que a área superficial não influenciou na quantidade de ácido húmico adsorvido sobre as argilas em solução aquosa. A remoção do ácido húmico em solução cresceu com o aumento da quantidade de surfatante utilizado na modificação das argilas organofílicas. Esta constatação foi relacionada com as ligações hidrofóbicas que ocorrem entre partes da argila organofílica e as substâncias húmicas que estão pouco dissociadas.

ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN (2007) estudaram o efeito da bentonita modificada por surfatante na remoção do ácido húmico de águas residuais. Eles afirmaram que esta argila é muito eficiente na adsorção de ácido húmico devido à sua natureza hidrofóbica e à sua alta área superficial. A capacidade máxima de remoção do ácido húmico foi alcançada em pH 3 e foi reduzida com o aumento do pH. Os pesquisadores

atribuíram o efeito do pH na adsorção do ácido húmico a dois fatores. O primeiro relacionado com as ligações de hidrogênio que ocorreram entre a superfície da argila e as moléculas de ácido húmico na faixa ácida de pH. O segundo pela liberação dos hidrogênios, nos grupamentos carboxílicos e fenólicos, no ácido húmico que entraram em contato com as cargas positivas na superfície da argila. Com isso, ocorreu uma interação entre a superfície positiva da argila e as cargas negativas nas moléculas de ácido húmico. A quantidade de ácido húmico adsorvido aumentou com o tempo atingindo o equilíbrio entre 4 e 6 horas para todas as concentrações iniciais estudada. Os dados experimentais foram ajustados segundo o modelo da isoterma de Langmuir e a capacidade máxima de adsorção atingida foi de 104,77 mg/g na temperatura de 30°C e em pH 3. Foi também observado que o ciclo de adsorção-dessorção do ácido húmico nessa argila é de aproximadamente três vezes e que a adsorção do ácido húmico é física. Por último, foi relatado pelos pesquisadores que esse adsorvente apresentou um baixo custo e uma boa disponibilidade. Comparando-se com o carvão ativado granular comercial, foi constatado que o seu custo foi de aproximadamente 40 vezes menor na remoção de 1 g de ácido húmico presente em solução.

Outro tipo de modificação na argila foi feito por ANIRUDHAN *et al.* (2008) que desenvolveram um compósito da bentonita com a poliacrilamida. O aumento na capacidade de remoção do ácido húmico por esse compósito ocorreu na faixa básica de pH. Quando na faixa de pH entre 4 e 7, constatou-se a remoção máxima de adsorbato que foi em torno de 100%. Este fato foi relacionado com as fortes interações eletrostáticas que ocorreram entre a superfície do adsorvente carregado positivamente e as moléculas do ácido húmico carregadas negativamente. A razão entre a massa de adsorvente e o volume de solução utilizada foi de 2,0 g/L, porque conseguiu-se obter uma remoção de ácido húmico de 99%

em pH 6 e a 30°C. Na adsorção de ácido húmico sobre o compósito, no qual se variou a concentração de ácido húmico entre 25 e 100 $\mu\text{mol/l}$, foi observado pelos pesquisadores que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 4 horas. Analisando a capacidade máxima de adsorção deste compósito eles verificaram que foi adsorvido em torno de 174,03 mg/g em pH 6 e a 25°C. Os dados foram melhor representados pela isoterma de Langmuir do que pela isoterma de Freundlich. Eles também verificaram que utilizando NaOH 0,1 M, foi desorvido 97,2% de ácido húmico no primeiro ciclo de adsorção-desorção e que esse adsorvente pôde ser usado por quatro ciclos consecutivos. Observou-se, então, que essa alta desorção ocorreu devido a mudança nas interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato gerada pela presença dos íons hidroxilas.

II.4.4- Exemplo de utilização de argila organofílica para a remoção de ácido húmico

De acordo com BEALL (2003), as argilas organofílicas podem ser usadas eficientemente em tratamentos de água para a remoção de ácido húmico. Em uma das aplicações citadas por este pesquisador, está a remoção de ácido húmico presente na água de alimentação de boilers industriais. Ele relatou que com a utilização do carvão, a remoção do poluente foi muito ineficiente e o processo de cloração foi muito caro. Porém, em testes pilotos com as argilas organofílicas, ocorreu uma remoção de cerca de 90% do ácido húmico. Também foi demonstrado que a argila pôde ser regenerada com soda cáustica. Outro caso citado foi a remoção do ácido húmico presente em águas naturais com o objetivo de se diminuir os níveis de trihalometanos gerados. Nestes testes, foram comparados o carvão ativado, a resina e a argila organofílica na remoção de ácido húmico presente nas águas subterrâneas da Flórida. A argila organofílica conseguiu atingir a maior

remoção de ácido húmico e, conseqüentemente, formar a menor quantidade de trihalometanos.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Na realização dos experimentos foi utilizada a montmorilonita do tipo KSF ativada por ácido, fornecida pela SIGMA-ALDRICH. O ácido húmico foi fornecido também pela SIGMA-ALDRICH e o surfatante modificador desta argila foi o brometo de hexadecil trimetilamônio ($C_{16}H_{42}BrN$), também da SIGMA. O papel de filtro utilizado foi o QUANTY JP41- faixa preta 12,5 cm com poros de 28 μm .

A vidraria utilizada era sempre lavada com o uso de uma solução de potassa alcoólica, água corrente e em seguida água destilada. O controle do pH era realizado com soluções de HCl e NaOH e em todos os experimentos utilizou-se água bidestilada.

Os principais equipamentos utilizados foram um medidor de pH HANNA INSTRUMENTS HI 9321, uma centrífuga Centra-CL 3, modelo OM 3750 da Thermo IEC, uma balança analítica STANDARD OHAUS modelo AS 200, um espectrômetro UV-1601PC da Shimadzu Corporation, um medidor de mobilidade eletroforética Rank Brothers Mark II, um agitador CORNING modelo PC-420, uma estufa QUIMIS M 25170 modelo Q 317 B223 e um agitador orbital FANEM modelo 255-B.

A solução de potassa alcoólica foi preparada dissolvendo-se 30 g de pastilhas de KOH em aproximadamente 10 ml de água bidestilada. Em seguida, eram adicionados aproximadamente 990 ml de álcool etílico, sendo posteriormente agitada e colocada em repouso.

A solução estoque de ácido húmico utilizada nos ensaios foi preparada pela dissolução de 0,5 g de ácido húmico com NaOH 0,1 M em um balão volumétrico de 100 mL sendo agitada por 48 horas e posteriormente filtrada (ZOUBOULIS *et al.*, 2003).

III.1- Purificação da argila (retirar matéria orgânica)

A purificação da argila foi realizada preparando-se uma suspensão de 10 g/l dessa argila com uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) concentrado a 30 % até o desaparecimento das bolhas na suspensão. Posteriormente foi adicionada água bidestilada com uma agitação vigorosa. A suspensão ainda concentrada foi diluída com água bidestilada e colocada em repouso para que a argila sedimentasse. Em seguida, o líquido sobrenadante claro foi sifonado. Este processo foi repetido por três vezes consecutivas. Por último a suspensão foi seca a 70 °C. A argila purificada foi tratada lavando-se várias vezes a mesma com um solução de NaCl 1,0 M e então água bidestilada.

III.2- Preparação das argilas organofílicas

O processo de organofilização foi realizado dissolvendo-se certa quantidade de surfatante em 200 mL de água bidestilada. Em seguida, adicionou-se 4,0 g da argila purificada à solução agitando-se a suspensão formada por 6 horas na temperatura de 60°C. Terminada a agitação filtrou-se a suspensão e em seguida lavou-se a mesma várias vezes com água destilada para remover da solução os íons brometos residuais. Por último a suspensão foi colocada na estufa a 70°C por um período de 24 horas (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2007).

A massa de surfatante em gramas (M) foi calculada pela equação:

$M = f \times CTC \times m \times PM$, onde:

capacidade de troca catiônica (CTC) =50 meq /100g

f =1,0 ou 1,25 ou 1,50 (correspondentes a 100, 125 e 150% da CTC da argila).

m = massa de argila utilizada (g)

P.M = peso molecular do surfatante.

III.3- Análise de difração de raios X (realizadas no PEMM)

Os difratogramas de raios X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram auferidos em um equipamento SHIMADZU MODELO XRD- 6000, nas seguintes condições de operação: radiação Cu K α (30 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de 3°/min com passo de 0,02° e com tempo de contagem de 2 segundos por passo coletados de 3 a 80°. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados JC-PDF.

III.4- Análise de Fluorescências de raios X (executadas no CETEM)

As análises das amostras por fluorescência de raios X foram realizadas após preparação por prensagem do material a 20 ton por 3 minutos. As pastilhas prensadas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios X BRUKER-AXS modelo S4-Explorer, equipado com tubo de ródio. Para obtenção da análise química semi-quantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software *Spectra plus* v.1.6 no modo *standardless method*, sem curva de calibração específica.

III.5- Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (realizadas no PEMM)

A microscopia eletrônica de varredura é muito utilizada para se conhecer a morfologia de materiais devido a sua alta capacidade de resolução, além de sua elevada

profundidade de foco.

As amostras de argila foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM (modelo 6460 LV) visando à compreensão da sua morfologia. A amostra foi fixada com fita adesiva de dupla face em um suporte e submetida à metalização com ouro por pulverização á vácuo e observada a 20 KV com aumento de 1500 vezes, sendo os campos de interesse documentados pelas imagens.

III.6- Ensaios de Potencial Zeta

Com objetivo de se determinar a mobilidade eletroforética das partículas de ácido húmico precipitadas e das partículas de argilas em função do pH, utilizou-se um medidor da Rank Brothers, modelo Mark II. Este instrumento é equipado por uma célula plana, um prisma rotatório, eletrodos de paládio e uma videocâmara. A célula era lavada com uma solução de potassa alcoólica seguida de água corrente e água bidestilada. As suspensões eram preparadas a partir de uma solução de NaCl 10^{-3} M visando trabalhar-se com uma força iônica constante. O controle do pH das suspensões era realizado com o uso de soluções de HCl e NaOH. A suspensão era em seguida, transferida para a célula no equipamento.

Ao aplicar-se uma diferença de potencial nos eletrodos, além dos movimentos das partículas por eletroforese, 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 mobilidade eletroforética era determinada em um dos planos onde tais fluxos se cancelam. Esses planos denominados planos estacionários eram focalizados pelo sistema ótico

ajustando-se o parafuso micrométrico do equipamento. Os eletrodos foram acoplados à célula e em seguida era aplicada uma diferença de potencial. Com isso, foi medido o tempo no qual as partículas levavam para percorrer uma distância pré-determinada. As velocidades das partículas foram calculadas quando estas eram iguais à velocidade do prisma e, portanto, quando as partículas apareciam imóveis no monitor. O sentido do movimento das partículas determinou o sinal da mobilidade eletroforética que era determinada pela equação:

$$\mu = u / H$$

onde u é a velocidade das partículas e H é o gradiente de potencial.

O potencial zeta é determinado pela equação de von Smoluchowski:

$$\zeta = 12,83 \mu$$

A mobilidade eletroforética (μ) e o potencial zeta (ζ) podem ser expressos em $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$ e mV, respectivamente.

III.7- Ensaios de determinação da massa de adsorvente

Os testes da massa de adsorvente foram realizados adicionando-se quantidades conhecidas da argila organofílica (AO) em soluções de 80 ppm de ácido húmico, em pH 3, com um tempo de contato de 4 horas e na temperatura de 25°C. A AO foi modificada com 100% da sua CTC. As relações entre a massa de adsorvente e o volume de solução de ácido húmico foram de 0,5 g/L, 1,0 g/L, 1,50 g/L, 1,75 g/L e 2,0 g/L. Após 4 horas de contato entre o adsorvente e o adsorbato a agitação era interrompida e alíquotas do sobrenadante

eram recolhidas para serem centrifugadas durante 20 minutos a 3100 rpm. Por último foram quantificadas as concentrações residuais de ácido húmico utilizando-se o espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 254 nm. A quantidade de ácido húmico adsorvida era calculada pela diferença entre as concentrações inicial e residual de ácido húmico (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2007).

III.8- Ensaio da influência do pH e do tempo de contato

Os testes de adsorção de 50 ppm de ácido húmico sobre a argila organofílica, a 25°C e na faixa de pH que variou de 3 a 7, foram realizados utilizando-se o seguinte procedimento: Preparou-se uma suspensão contendo 0,5 g de argila organofílica em 250 mL de solução aquosa de ácido húmico na concentração de 50 ppm e na temperatura de 25°C. O pH foi ajustado com soluções de HCl nas concentrações de 1,0 M e 0,1 M. Posteriormente a suspensão era agitada por 4 horas e então alíquotas do sobrenadante eram centrifugadas por 20 minutos a 3100 rpm. Essas alíquotas depois de centrifugadas foram analisadas no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 254 nm e determinou-se a concentração residual do ácido húmico. Os testes de adsorção de ácido húmico (50 ppm) na argila purificada, a 25°C e na faixa de pH que variou de 3 a 7, foram realizados utilizando-se o mesmo procedimento descrito para a argila organofílica (AO). A AO foi modificada com 150% da sua capacidade de troca catiônica (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2007).

Os ensaios do tempo de contato do ácido húmico com a argila organofílica a 25°C e em pH 6 foram realizados utilizando-se o seguinte procedimento: Preparou-se 40 mL de soluções de ácido húmico (30 ppm e 100 ppm) em 4 frascos do tipo Falcon a 25 °C.

Ajustou-se o pH destas soluções aquosas com a utilização de HCl e NaOH. Posteriormente, adicionou-se 0,08 g de argila em cada um dos frascos. Os frascos, em seguida, foram levados para um agitador orbital e em intervalos de tempo de 1 hora alíquotas eram retiradas até completar 4 horas de contato. As alíquotas foram centrifugadas por 20 minutos a 3100 rpm e em seguida analisadas no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 254 nm. Então, pode-se determinar a concentração residual de ácido húmico. A argila organofílica foi modificada com 125% da sua capacidade de troca catiônica.

Na Figura 1 foi plotada uma curva de calibração do ácido húmico na faixa de 0 a 50 ppm. O objetivo desta curva é possibilitar o cálculo da concentração residual de ácido húmico, através da absorbância na região do UV no comprimento de onda de 254nm, após a sua adsorção no adsorvente. A quantificação da concentração residual de ácido húmico foi feita em um espectrofotômetro UV-Visible 1601 PC da Shimadzu Corporation, usando-se cubetas de quartzo.

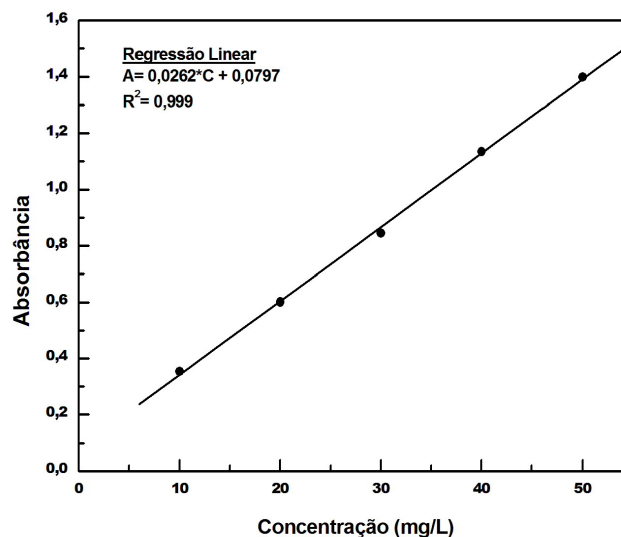


Figura 1. Curva de calibração do ácido húmico de 0-50 ppm obtida em um comprimento de onda de 254 nm.

Foram preparadas soluções diluídas a partir da solução estoque de ácido húmico de 5000 ppm com a finalidade de se obter uma curva de calibração. As soluções utilizadas foram de 10, 20, 30, 40 e 50 ppm. O procedimento foi realizado a partir do conhecimento prévio de que o comprimento de onda no qual o ácido húmico apresenta pico de absorbância é de 254 nm de acordo com MAIER e LAWRENCE (1981).

III.9- Ensaio das isotermas de adsorção

Os experimentos das isotermas de adsorção foram realizados adicionando-se 40 ml de soluções de ácido húmico em tubos do tipo Falcon e ajustando-se o pH em 6 e 7 com o auxílio de soluções de NaOH e HCl. Em seguida, 0,08 g das argilas foram adicionadas aos tubos. Posteriormente esses tubos foram colocados em um agitador orbital durante 4 horas. Ao término da agitação foram retiradas alíquotas para serem centrifugadas por 20 minutos a 3100 rpm. Por último foram analisadas no espectrofotômetro UV-VIS e determinadas às concentrações residuais de ácido húmico.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Nesta pesquisa, os estudos de caracterização, ensaios de potencial zeta, testes do efeito da massa de adsorvente, testes da influência do pH, testes do tempo de contato e as isotermas de adsorção foram abordados visando o estabelecimento de condições de maior eficiência para a remoção do ácido húmico.

IV. 1 – Caracterização das amostras de argila montmorilonita

As análises de difração de raios X podem fornecer informações sobre a intercalação de surfatantes nas argilas e também a presença de outros minerais. A Figura 2 apresenta os resultados das curvas dos difratogramas de raios X de vários tipos de argila montmorilonita.

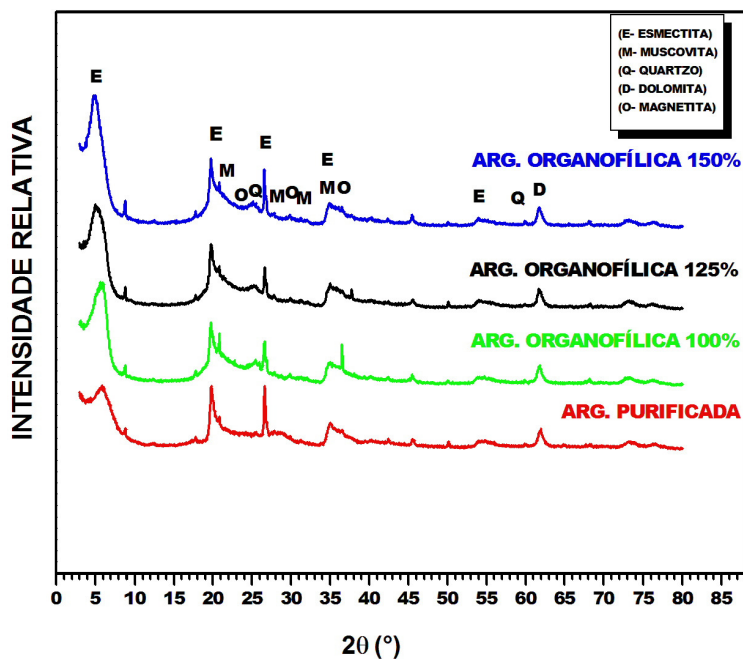


Figura 2. Difratograma de raios X de amostras da argila montmorilonita após purificação e com vários graus de variação da sua capacidade de troca catiônica.

Pode-se observar através dos picos característicos que a amostra apresenta além da montmorilonita vários contaminantes como muscovita, quartzo, dolomita e magnetita em sua composição. Percebe-se também uma diminuição gradual nos valores de 2θ da argila purificada para a argila organofílica modificada com 150% da sua capacidade de troca catiônica no pico característico e mais intenso da montmorilonita. Esta constatação pode ser melhor observada através da Tabela 2. Os resultados indicam que com a diminuição dos valores de 2θ , pode-se constatar o aumento do espaçamento basal nas argilas organofílicas.

Tabela 2. Espaçamento basal para argilas montmorilonita

Tipos de Argilas	Valores de 2θ (°)	Espaçamento Basal (Å)
PURIFICADA	6,01	14,70
ORGANOFÍLICA 100%	5,65	15,64
ORGANOFÍLICA 125%	5,25	16,81
ORGANOFÍLICA 150%	5,09	17,35

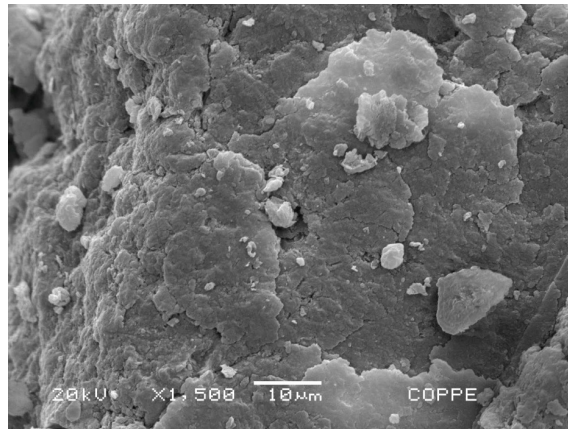
Os resultados da fluorescência de raios-X das amostras de argila purificada e organofílica estão apresentados na Tabela 3. Pode-se observar um alto teor de cálcio e um baixo teor de sódio na argila purificada indicando que se trata de uma argila montmorilonita do tipo cálcica. A pequena quantidade de sódio existente foi causada pelo tratamento da argila com o cloreto de sódio. Os resultados obtidos também mostraram que ocorreu uma diminuição significativa na quantidade de cálcio na argila organofílica confirmando a modificação da argila.

A quantidade de sódio também foi reduzida na argila organofílica demonstrando que ocorreu uma possível substituição do sódio pelos íons alquil amônio do surfatante. Pode-se também verificar que existe uma alta razão entre o silício e o alumínio em todas as argilas e a presença do magnésio. Em relação ao ferro e o potássio, não ocorreu nenhuma alteração significativa.

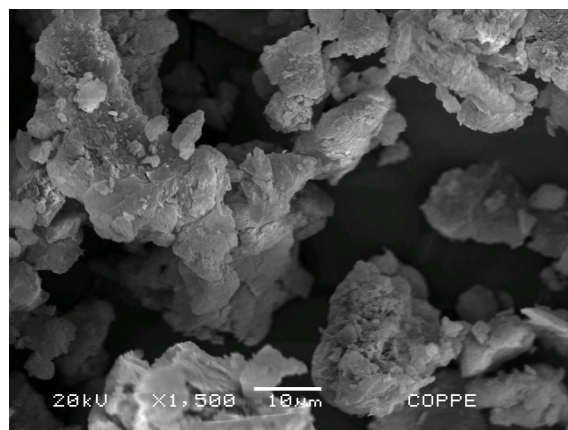
Tabela 3. Composição das amostras de argilas purificada e organofílica modificada com 100 % da sua capacidade de troca catiônica (% peso).

Composição elementar expressa em óxidos	(%)	
	Argila purificada	Argila organofílica
Al ₂ O ₃	12,52	13,60
CaO	0,71	0,05
Fe ₂ O ₃	4,91	5,07
K ₂ O	0,59	0,58
MgO	2,02	2,21
Na ₂ O	0,16	não detectado
SiO ₂	49,79	52,69

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila purificada e da argila organofílica modificada com 100% da sua capacidade de troca catiônica (CTC), estão apresentados na Figura 3. Pode-se observar que a morfologia da superfície na argila purificada apresentou uma aparência uniforme e praticamente plana. Porém, a argila organofílica mostrou mudanças significativas na sua morfologia. Comparado com a morfologia da argila purificada, a argila organofílica apresentou-se de forma aglomerada, mais rugosa e com uma melhor observação dos seus blocos individuais.



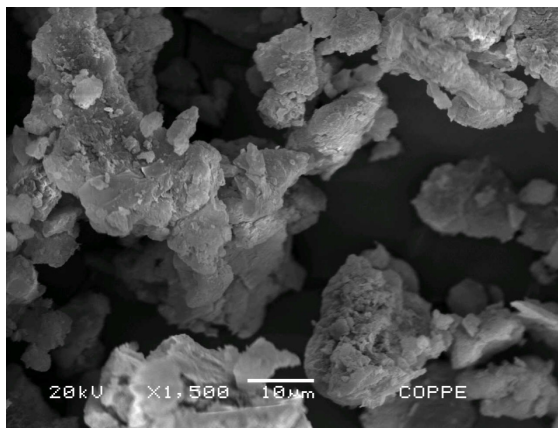
(a)



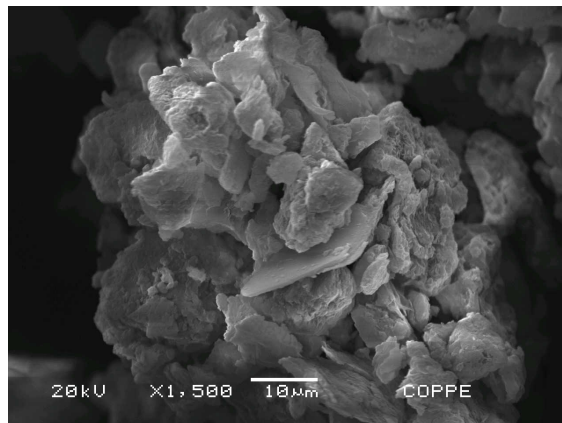
(b)

Figura 3. Micrografia obtida em MEV com aumento de 1500 x (a) da argila purificada e (b) da argila organofílica modificada com 100 % da sua CTC.

Na Figura 4, têm-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura da argila organofílica original e após adsorção com o ácido húmico. O ácido húmico foi adsorvido na argila organofílica em pH 6, a 25°C e a argila foi modificada com 100% da sua CTC. Depois da adsorção do ácido húmico, a argila organofílica apresentou um aumento nos seus blocos individuais.



(a)



(b)

Figura 4. Micrografia obtida em MEV com 1500X de aumento (a) da argila organofílica (AO) modificada com 100 % da sua CTC e (b) da AO modificada com 100 % da sua CTC após adsorção do ácido húmico em pH 6 e a 25°C.

IV. 2 – Ensaio de potencial zeta

A determinação do potencial zeta das partículas de precipitado de ácido húmico teve como objetivo verificar o comportamento das suas cargas superficiais quando se varia o pH. Em seguida, foram realizados ensaios para se conhecer as mudanças que as concentrações de surfatantes exercem nas argilas em relação ao pH.

O resultado do ensaio da variação do potencial zeta em função do pH para o ácido húmico, na presença de NaCl 10^{-3} M, está apresentado na Figura 5. O ácido húmico apresenta o potencial zeta negativo em toda a faixa de pH estudada. O potencial zeta aumenta, assumindo valores mais negativos, na faixa de pH básico.

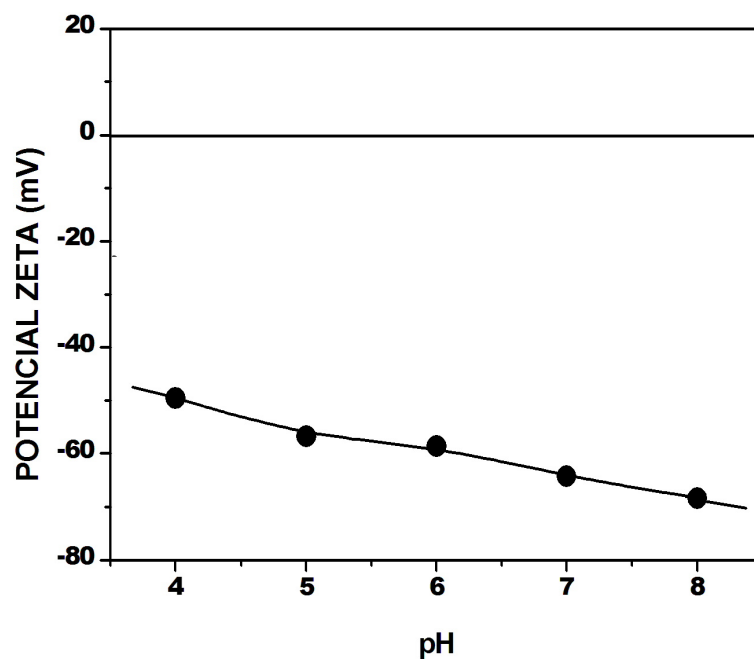


Figura 5. Variação do potencial zeta em função do pH para uma suspensão de ácido húmico na presença de NaCl (10^{-3} M).

A Figura 6 apresenta os resultados dos testes para a determinação do potencial zeta de suspensões aquosas de argila purificada e de argilas organofílicas na presença de NaCl 10^{-3} M em função do pH.

O potencial zeta da argila purificada apresenta valores negativos na faixa de pH estudada e esses valores se tornam um pouco mais negativos quando o pH varia de 4 para 8. Para a argila organofílica (AO) com 125% da sua capacidade de troca catiônica (CTC), os valores tornam-se positivos quando o pH diminui na faixa de 6 a 4.

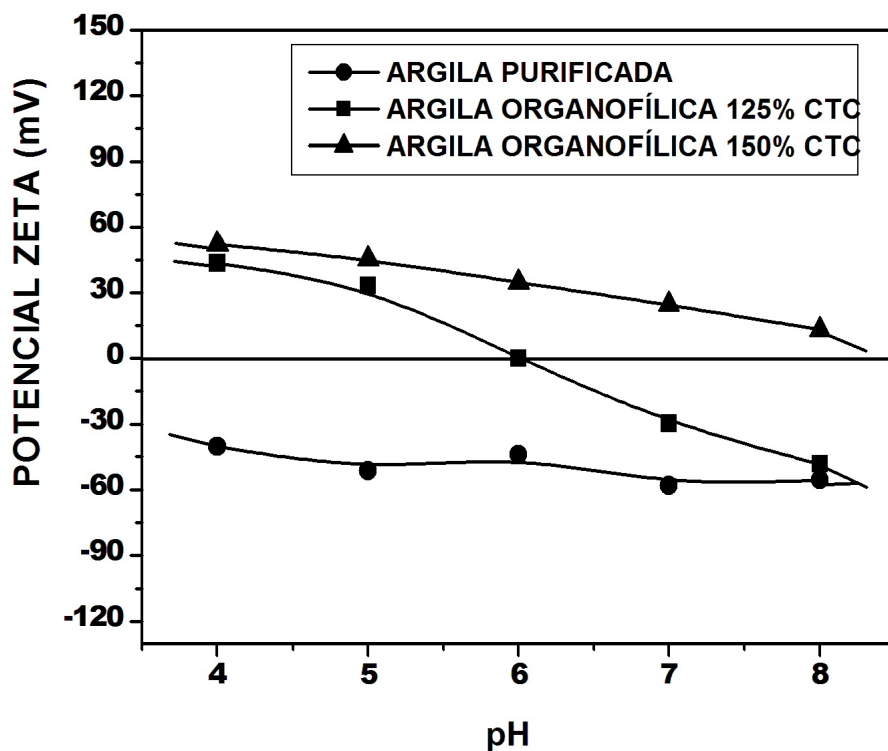


Figura 6. Variação do potencial zeta em função do pH da (●) argila purificada, da argila organofílica modificada com (■) 125% e (▲) 150% da sua capacidade de troca catiônica na presença de NaCl 10^{-3} M.

O seu ponto isoelétrico foi observado em pH 6 e a partir desse pH os valores do potencial zeta tornaram-se mais negativos. Em relação à AO com 150% da sua CTC, os valores do potencial zeta tornam-se positivos em toda a faixa de pH estudada. Porém, ocorre uma redução nas cargas positivas na superfície desta argila com o aumento do pH.

IV. 3 – Efeito da massa de adsorvente

Os resultados apresentados na Figura 7 mostram a variação de ácido húmico (AH) adsorvido em função da massa de AO. Utilizou-se 300 mL de solução de AH. Observa-se um aumento na adsorção de ácido húmico quando a massa de argila é aumentada. A remoção máxima de ácido húmico ocorre quando se utiliza 0,6 g de adsorvente em 300 mL de solução.

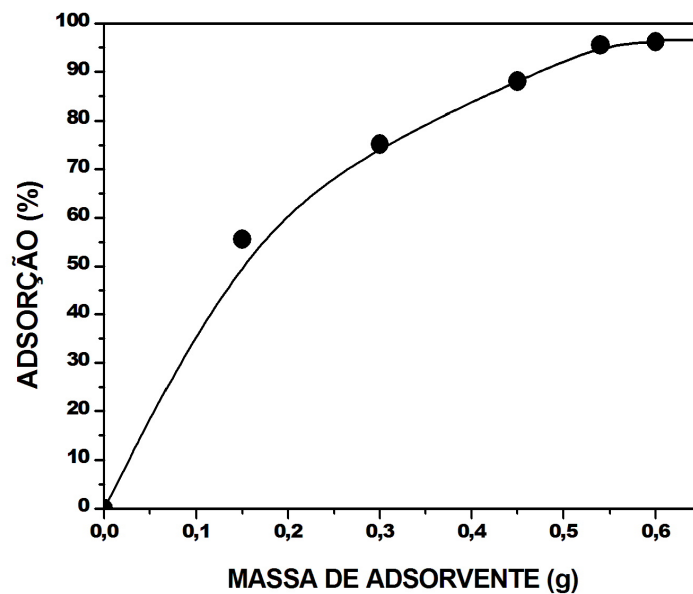


Figura 7. Variação da adsorção de 80 ppm de AH em função da massa de AO em pH 3, com um tempo de contato de 4h e a 25°C. A argila foi modificada com 100 % da sua CTC.

Pode-se afirmar então que 2 g/L de argila organofílica é a quantidade ideal para ser utilizada nos testes posteriores.

IV. 4 – Influência do pH e do tempo de contato na adsorção do ácido húmico

A influência do pH na adsorção do ácido húmico sobre a argila foi analisada na Figura 8. Foi verificado que a maior percentagem de adsorção analisada do ácido húmico na argila purificada (AP) ocorreu em pH 3, enquanto que na argila organofílica (AO) ocorreu em toda a faixa de pH estudada.

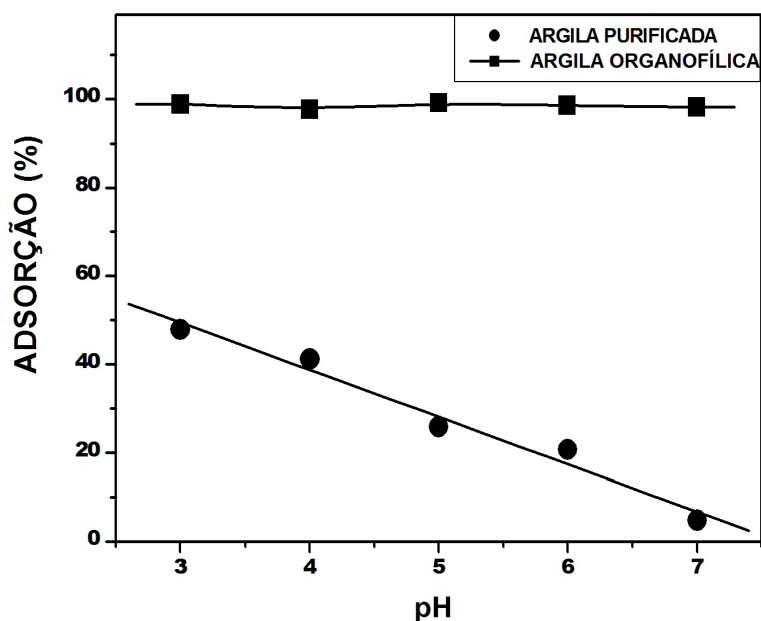


Figura 8. Variação da adsorção do ácido húmico (AH) na (●) argila purificada e na (■) argila organofílica (AO) em função do pH, a 25°C, com um tempo de contato de 4 h, utilizando-se 0,5 g de adsorvente em 250 mL de solução e com uma concentração inicial de AH de 50 ppm. A AO foi modificada com 150 % da sua capacidade de troca catiônica.

Quando o pH variou de 3 a 7 ocorreu uma diminuição da adsorção do ácido húmico na AP, enquanto que na AO permaneceu praticamente constante. Pode-se observar também a maior remoção do ácido húmico na argila organofílica do que na argila purificada em qualquer faixa de pH.

Visando-se determinar o tempo de equilíbrio da adsorção do ácido húmico sobre a argila organofílica foram realizados testes que estão apresentados na Figura 9. Nesta figura são mostradas as curvas que representam a quantidade de ácido húmico adsorvido em função do tempo variando-se as concentrações iniciais.

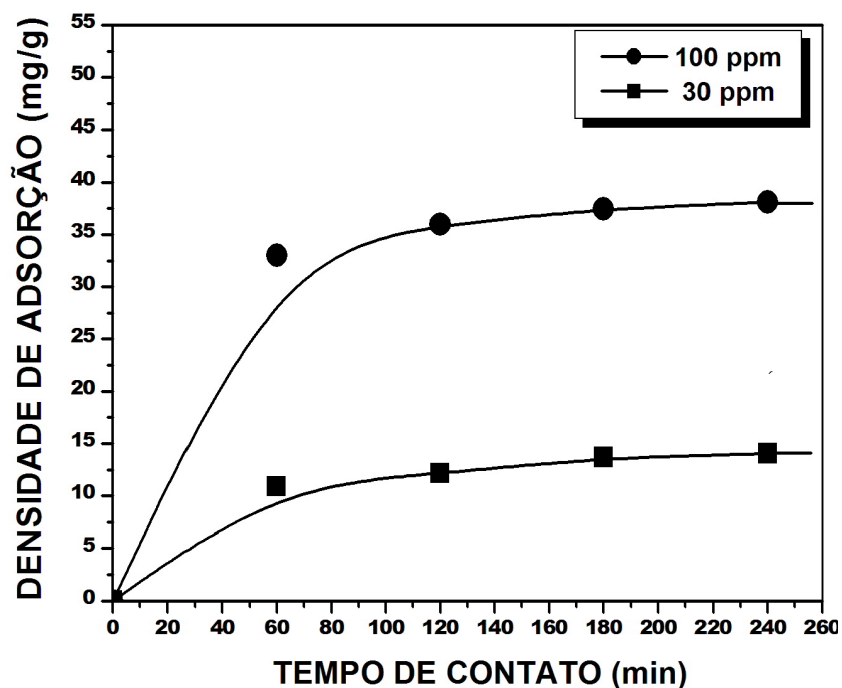


Figura 9. Variação da densidade de adsorção de ácido húmico em função do tempo de contato na argila organofílica (AO), utilizando-se 0,08 g de adsorvente em 40 mL de solução, em pH 6 e a 25°C. A AO foi modificada com 125% da sua capacidade de troca catiônica.

Na argila organofílica modificada com 125% da sua capacidade de troca catiônica em pH 6, ocorreu uma rápida adsorção no início, contudo o tempo de equilíbrio foi atingido em aproximadamente 4 horas independentemente das concentrações iniciais de ácido húmico.

IV. 5 - Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção apresentadas na Figura 10 tiveram como objetivo estudar o comportamento da adsorção do ácido húmico por unidade de massa das argilas organofílicas, em relação à quantidade de ácido húmico que não foi adsorvido e permaneceu em solução em condições de equilíbrio na faixa de pH 6 e 7.

Elas foram correlacionadas com o modelo da isoterma de Langmuir, porque os resultados experimentais sugeriram bem a esse tipo de isoterma. As isotermas construídas com os dados experimentais apresentaram coeficientes de correlação elevados (R^2) e próximos da unidade e também revelaram uma capacidade limitada de adsorção (Q^0) como pode ser visto pelas Tabelas 4 e 5.

A equação da isoterma de Langmuir é: $q_e = (Q^0 b C_e) / (1 + b C_e)$, sendo a forma linearizada representada por: $(C_e / q_e) = 1 / (Q^0 b) + C_e / Q^0$, onde Q^0 representa a capacidade máxima de adsorção, b a energia de adsorção, q_e a densidade de adsorção e C_e a concentração de ácido húmico remanescente em solução no equilíbrio.

De acordo com a Figura 10.a pode-se observar que a argila organofílica modificada com 150% da sua capacidade de troca catiônica apresentou a maior capacidade de adsorção do ácido húmico (AH). Contudo, a diferença em relação à capacidade de adsorção na argila organofílica modificada com 125% da sua capacidade de troca catiônica foi muito pequena, demonstrando que na faixa de pH 6 compensa a sua utilização na remoção do AH.

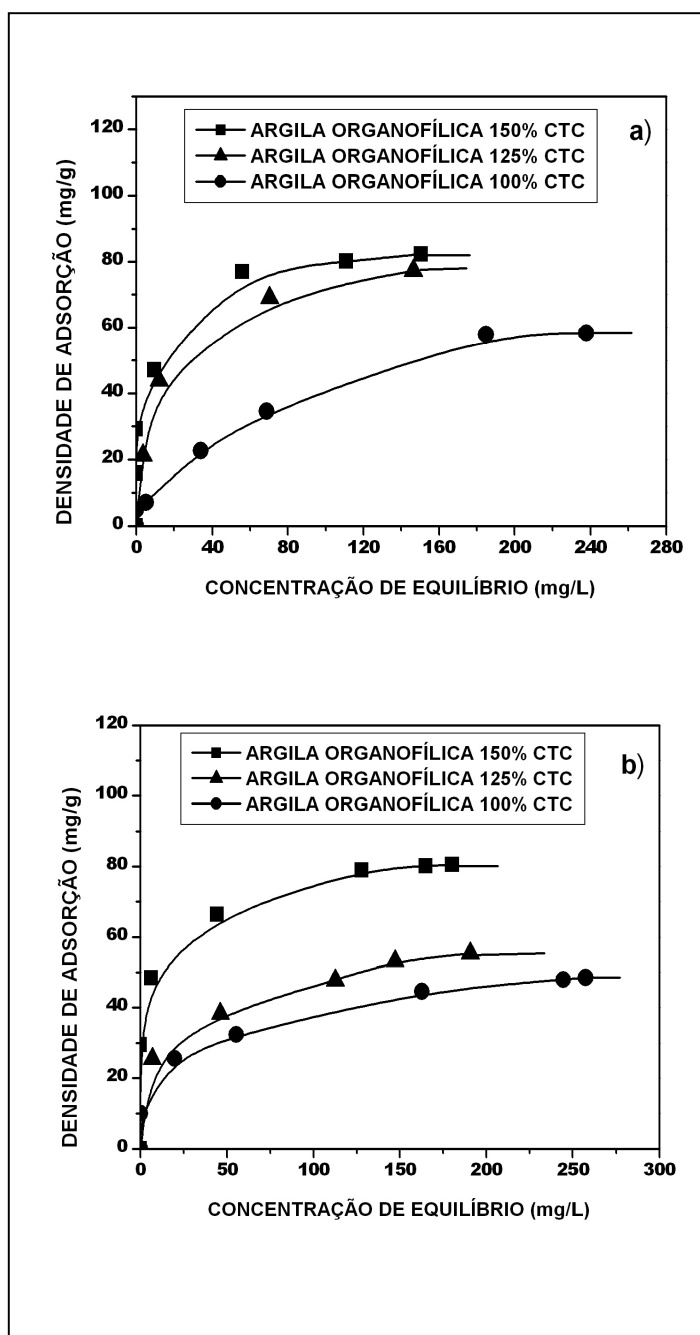


Figura 10. Isotherma de adsorção do ácido húmico na argila organofílica modificada com 150 % (■), com 125 % (▲) e com 100 % (●) da sua capacidade de troca catiônica, a 25 °C. Utilizou-se 0,08 g de adsorvente em 40 mL de solução, com um tempo de contato de 4 h a) em pH 6, b) em pH 7.

Na Figura 10.b as isotermas foram construídas na faixa de pH= 7 e algumas modificações importantes ocorreram. A argila organofílica (AO) modificada com 150% da sua capacidade de troca catiônica (CTC) demonstrou uma capacidade de adsorção do ácido húmico superior as demais. A capacidade de adsorção da AO modificada com 125% e 100% da sua CTC na adsorção do ácido húmico foram mais próximas.

Na Tabela 4, pode-se visualizar melhor os resultados apresentados na Figura 10.a. A AO modificada com 150% da sua CTC apresentou a maior capacidade de remoção (Q^0) do ácido húmico. Foi também confirmado por esta tabela que existe uma pequena diferença entre a capacidade de adsorção (Q^0) das argilas organofílicas modificadas com 150% e 125% da sua CTC.

De forma análoga, os dados na Tabela 5 demonstraram melhor os resultados na Figura 10.b. Foi verificado que o valor de Q^0 para a argila organofílica (AO) modificada com 150% da sua capacidade de troca catiônica (CTC) era maior do que as demais demonstrando ter uma maior interação com o ácido húmico (AH).

Tabela 4. Dados da isoterma de adsorção do ácido húmico sobre a argila em pH 6

Tipos de Argilas	Capacidade de Adsorção	Valores de R^2
	Q^0 (mg/g)	
ORGANOFÍLICA 100%	64,10	0,9351
ORGANOFÍLICA 125%	80,00	0,9946
ORGANOFÍLICA 150%	82,64	0,9979

Em relação à AO modificada com 125% da sua CTC o valor de Q° foi bem inferior, devido a menor interação eletrostática entre o AH e esta argila.

Tabela 5. Dados da isoterma de adsorção do ácido húmico sobre a argila em pH 7

Tipos de Argilas	Capacidade de Adsorção	Valores de R^2
	Q^0 (mg/g)	
ORGANOFÍLICA 100%	49,75	0,991
ORGANOFÍLICA 125%	56,18	0,988
ORGANOFÍLICA 150%	81,30	0,998

Estas isotermas podem ser consideradas como tipo L de acordo com a classificação de Giles (Giles *et al.*, 1974). De acordo com esta classificação ocorre a formação de uma monocamada na superfície e os sítios ativos presentes são supostamente iguais.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

Por meio do difratograma de raios X, apresentado na Figura 2, pode-se verificar a interação entre a argila e o surfatante causando uma expansão do espaçamento basal devido à intercalação dos cátions alquilamônio mostrada na Tabela 2. O aumento do espaçamento basal reflete a presença de surfatante entre as camadas da argila confirmando a modificação da argila montmorilonita em organofílica.

Analisando-se os resultados de fluorescência de raios X das argilas constatou-se que existe uma diminuição na quantidade de cálcio na argila organofílica confirmando que o surfatante apresenta-se na estrutura interna da argila e que possui cálcio como cátion trocável. O aumento na quantidade de sódio na argila purificada foi causado pela troca do cálcio pelo sódio devido o tratamento realizado com o cloreto de sódio. Com isso, ocorreu também uma substituição do sódio pelo surfatante na argila organofílica. De acordo com RODRIGUEZ *et al.* (2004), a presença do magnésio está relacionada com o argilomineral montmorilonítico. VENUGOPAL e RAJAMATHI (2008) associaram a alta razão silício/alumínio a impurezas ricas em silício.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura da argila organofílica mostrou uma mudança na morfologia de sua superfície. Segundo MARRAS *et al.* (2007) a aparência mais rugosa e o aparecimento dos blocos individuais é explicado pela presença dos cátions alquilamônio que expandem a estrutura da argila. A formação de aglomerados é devido a uma diminuição das forças de repulsão eletrostáticas entre as partículas da argila por causa da redução das cargas negativas geradas pelos surfatantes. O aumento nos blocos

individuais na argila organofílica com o ácido húmico adsorvido demonstra a presença do ácido húmico na superfície da argila.

Pode-se observar através da Figura 5 que o potencial zeta do ácido húmico mostrou-se negativo em toda a faixa de pH. Este fato deve-se à dissociação dos grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes no ácido húmico. Esta dissociação aumentou na faixa de pH básico devido à maior desprotonação desses grupamentos.

Na Figura 6, a presença das cargas negativas na superfície da argila purificada é resultado da substituição isomórfica que ocorre na sua rede cristalina provocando um déficit de cargas positivas. Os íons que estão presentes na rede cristalina são substituídos por outros com cargas menores gerando esse déficit. Na faixa básica de pH ocorre um aumento das cargas negativas na argila purificada devido às cargas das bordas na superfície serem influenciadas pelos grupamentos Al-OH e Si-OH. Em relação às argilas organofílicas, o aparecimento de cargas positivas nas superfícies das argilas ocorre devido às ligações hidrofóbicas entre as cadeias alquil das moléculas do surfatante. Como se utilizou um excesso de surfatante, ele será adsorvido nas camadas da argila por meio da reação de troca catiônica e também através de ligações hidrofóbicas entre os surfatantes. Quando se aumenta o pH da suspensão essas cargas positivas diminuem devido à adsorção dos ânions OH⁻ do meio aquoso.

Analisando-se a Figura 7, observa-se que a quantidade ideal de adsorvente na remoção do ácido húmico em soluções aquosas é de 2,0 g/L, em consonância com os resultados de ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN (2007). O aumento na remoção do ácido húmico ocorreu com o aumento da massa de adsorvente em solução devido à maior quantidade de partículas de argila organofílica para um mesmo número de moléculas de ácido húmico.

A diminuição da adsorção do ácido húmico na argila purificada com o aumento do pH ocorreu devido à maior repulsão entre as cargas negativas do ácido húmico e da argila, visto que em pH básico o ácido húmico se dissocia mais. Porém, como as cargas na superfície da argila organofílica permanecem positivas na faixa de pH trabalhada pode-se observar que a percentagem de adsorção do ácido húmico não se alterou.

Pelo ensaio do tempo de contato apresentado na Figura 9 pode-se observar claramente que o tempo de equilíbrio foi o mesmo independente das concentrações iniciais de ácido húmico. Este fato foi também observado pelos pesquisadores JARUWONG e WIBULSWAS (2003), ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN (2007) e ANIRUDHAN *et al.*, (2008). Os resultados obtidos na Figura 9 demonstraram que em 4 horas o tempo de saturação na argila é atingido. Esta constatação também foi obtida por ANIRUDHAN *et al.*, (2008). Estes pesquisadores atribuíram este comportamento ao grande número de sítios de adsorção disponíveis em dado momento (60 min) até que ocorresse uma redução atingindo uma saturação e conseqüentemente o equilíbrio.

A pequena diferença na capacidade de adsorção do ácido húmico entre as argilas modificadas com 125% e 150% das suas capacidades de troca catiônica demonstrada na Figura 10.a pode ser devido às cargas superficiais das argilas. Na faixa de pH 6, os efeitos das cargas presentes nas superfícies das argilas são semelhantes fazendo com que a interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato seja com intensidades similares.

Os resultados na Figura 10.b mostraram a maior afinidade da argila organofílica modificada com 150% da sua capacidade de troca catiônica na remoção do ácido húmico. Este fato pode ser explicado devido as cargas superficiais desta argila serem bastante positivas e as cargas nas moléculas do ácido húmico serem negativas na faixa de pH 7. Com isso aumenta a interação eletrostática entre adsorvente e adsorbato. Todavia na faixa

de pH 7 ocorre uma repulsão entre as cargas na superfície das outras duas argilas e o ácido húmico já que possuem cargas negativas. Em relação à Classificação de Giles, estas isotermas podem ser relacionadas devido à progressiva saturação presentes nas argilas.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

1- Nos ensaios de caracterização da argila montmorilonita, a difração de raios X e a fluorescência de raios X confirmaram a transformação da argila purificada em organofílica. A microscopia eletrônica de varredura também revelou a modificação da argila, devido à mudança que ocorreu na morfologia da superfície dessa argila.

2- Por meio dos ensaios de potencial zeta verificou-se que as partículas do precipitado de ácido húmico apresentam cargas negativas em toda a faixa de pH estudada. Em relação às argilas pode-se constatar que a utilização de um excesso de surfatante na sua modificação causa o aparecimento de cargas positivas na sua superfície.

3- A argila organofílica modificada com 150% da sua capacidade de troca catiônica demonstrou uma alta percentagem de remoção de ácido húmico em toda a faixa de pH trabalhada.

4- O tempo de equilíbrio, alcançado na adsorção do ácido húmico pela argila organofílica, foi o mesmo independente das concentrações iniciais utilizadas.

5- As isotermas de adsorção do ácido húmico sobre a argila organofílica modificada com 125% e 150% da sua capacidade de troca catiônica em pH 6, demonstraram uma pequena diferença nas suas capacidades de adsorção. Este fato pode estar relacionado com a pequena diferença das cargas superficiais das duas argilas. Porém, em pH=7 a argila modificada com 150% da sua capacidade de troca catiônica apresentou uma remoção superior as demais, devido a sua carga superficial ser mais positiva e com isso interagir mais com o ácido húmico.

6- As isothermas construídas com os dados experimentais estão em consonância com o modelo da isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção foi de 82,64 mg/g a 25 °C e em pH= 6.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES

Com o objetivo de complementar a presente pesquisa, pode-se sugerir:

- 1- A utilização de argila granular nos ensaios, a fim de facilitar a separação das fases líquidas e sólidas.
- 2- Testes com ácido húmico proveniente de outras fontes, assim como a sua interação com outros tipos de poluentes.

CAPÍTULO VIII**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABATE, G., MASINI, J., 2003, "Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite" , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.226, pp.25-34.

ANIRUDHAN, T.S., RAMACHANDRAN, M., 2006, "Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.299, pp.116-124.

ANIRUDHAN, T.S., RAMACHANDRAN, M., 2007, "Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters", *Applied Clay Science*, v.35, pp.276-281.

ANIRUDHAN, T.S., SUCHITHRA, P.S., RIJITH, S., 2008, "Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.326, pp.147-156.

BAI, R., ZHANG, X., 2001, "Polypyrrole-Coated Granules for Humic Acid Removal", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.243, pp.52-60.

BEALL, G.W., 2003, "The use of organo-clays in water treatment", *Applied Clay Science*, v.24, pp.11-20.

BJELOPAVLIC, M., NEWCOMBE, G., HAYES, R., 1999, "Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.210, pp.271-280.

BRATSKAYA, S., SCHWARZ, S., CHERVONETSKY, D., 2004, "Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate", *Water Research*, v.38, pp.2955-2961.

CHANG, M.Y., JUANG, R.S., 2004, "Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.278, pp.18-25.

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.

FAIRHURST, A.J., WARWICK, P., 1998, "The influence of humic acid on europium-mineral interactions", *Colloids and Surfaces*, v.145 , pp. 229-234.

GAMBOA, C., OLEA, A.F., 2006, "Association of cationic surfactants to humic acid: Effect on the surface activity", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.278, pp.241-245.

GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A., 1974, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical" *Journal of Colloid and Interface Science*, v.47, pp.755-765.

JARUWONG, P., WIBULSWAS, R., 2003, "Influence of Organo-Clay's Carbon Number on the Adsorption of Humic Acid", *Asian Journal Energy Environmental*, v.4, pp.41-59.

JAYNES, W.F., VANCE, G.F., 1996, "BTEX sorption by organo-clays: Cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes", *Soil Science Society American Journal*, v. 60, pp.1742-1749.

JIANG, J.Q., COOPER, C., 2003, "Preparation of Modified Clay Adsorbents for the Removal of Humic Acid" , *Environmental Engineering Science*, v.20 , pp.581-586.

JIANG, J.Q., COOPER, C., OUKI, S., 2002, "Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparing, characterization and phenol adsorption" , *Chemosphere*, v. 47 ,pp.711-716.

JIANG, J.Q., ZENG, Z., 2003, "Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance" , *Chemosphere* , v.53 , pp.53-62.

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

JUHNA, T., KLAVINS, M., EGLITE, L., 2003, "Sorption of humic substances on aquifer material at artificial recharge of groundwater", *Chemosphere*, v.51, pp.861-868.

KATSUMATA, H., SADA, M., KANECO, S., SUZUKI, T., OHTA, K., YOBIKO, Y., 2008, "Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process", *Chemical Engineering Journal*, v. 137, pp.225-230.

KOOPAL, L.K., GOLOUB, T.P., DAVIS, T.A., 2004, "Binding of ionic surfactants to purified humic acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.275, pp.360-367.

LIU, A., GONZALEZ, R.D., 1999, "Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.218, pp.225-232.

LU, Y., LIU, J., TANG, J., WEI, B., ZHANG, X., 2005, "The removal of humic acids from water by solvent sublation", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.283, pp.278-284.

LUCKHAM, P.F., ROSSI, S., 1999, "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Advances in Colloid and Interface Science*, v.82, pp.43-92.

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.

MARRAS, S.I., TSIMPLIARAKI, A., ZUBURTIKUDIS, I., PANAYIOTOU, C., 2007, "Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration" *Journal of Colloid and Interface Science*, v.315, pp.520-527.

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.

PENG, X., LUAN, Z., CHEN, F., TIAN, B., JIA, Z., 2005, "Adsorption of humic acid onto pillared bentonite", *Desalination* , v.174 , pp.135-143.

PERTUSATTI, J., *Aspectos físico-químicos da protonação e desprotonação da superfície do ácido húmico*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

PETZOLD, G., GEISSLER, U., SMOLKA, N., SCHWARZ, S., 2004, "Influence of humic acid on the flocculation of clay", *Colloid Polymer Science*, v.282, pp.670-676.

PRADO, A.G.S., SOUZA, S.M., SILVA, W.T.L., REZENDE, M.O.O., 1999, "Desenvolvimento de um Sistema de Filtração e Titulação para Determinação da Acidez de Ácidos Húmicos", *Química Nova*, v.22, pp.894-896.

RODRIGUES, M.G.F., SILVA, M.L.P., SILVA, M.G.C., 2004, "Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos" , *Cerâmica*, v.50, pp.190-196.

SALMAN, M., EL-ESWED, B., KHALILI, F., 2007, “Adsorption of humic acid on bentonite” , *Applied Clay Science* , v.38, pp.51-56.

SALTNES, T., EIKEBROKK, B., ODEGAARD, H., 2002, “Contact filtration of humic waters: performance of an expanded clay aggregate filter compared to a dual anthracite/sand filter” , *Water Science and Technology: Water Supply* , v.2, pp.17-23.

SANTOS, P.S., *Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras*. Vol. 2., Editora E.Blucher., 1975.

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

VENUGOPAL, B.R., RAJAMATHI, M., 2008, “Separation of surfactant modified smectite from bentonite by delamination” , *Applied Clay Science* ,v.41, pp. 143-148.

XU, S., BOYD, S.A., 1995, “Cationic surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding” , *Environmental Science Technology* ,v.29, pp. 312-320.

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.

ZHANG, P., WU, Z., ZHANG, G., ZENG, G., ZHANG, H., LI, J., SONG, X., DONG, J., 2008, "Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al₃₀ on humic acid removal from water" , *Separation and Purification Technology* , v.63, pp.642-647.

ZHAO, H., VANCE, G.F., 1998, "Sorption of trichloroethylene by organo-clays in the presence of humic substances", *Water Research*, v.32, pp.3710-3716.

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.

CAPÍTULO IX

APÊNDICE

Cálculo da energia de adsorção (b):

Pela equação linearizada da isoterma de Langmuir, tem-se que : $(C_e/q_e) = 1/(Q^0b) + C_e/Q^0$, onde $1/(Q^0b) =$ coeficiente linear e $1/Q^0 =$ coeficiente angular. Pode-se afirmar então que a energia de adsorção é representada pela seguinte equação:

$$b = (\text{coeficiente linear} \times Q^0)^{-1}.$$

De acordo com os valores de Q^0 fornecidos nas tabelas 4 e 5 e a partir do conhecimento dos coeficientes lineares providenciados na tabela abaixo, pode-se calcular os valores de b.

Equações linearizadas das isotermas de adsorção do ácido húmico sobre a argila em pH 6

Tipos de Argilas	Equações linearizadas de Langmuir	Valores de b (L/mg)
ORGANOFÍLICA 100%	$(C_e/q_e) = 0,4562+0,0156 C_e$	0,0342
ORGANOFÍLICA 125%	$(C_e/q_e) = 0,0889+0,0125 C_e$	0,1406
ORGANOFÍLICA 150%	$(C_e/q_e) = 0,0254+0,0121 C_e$	0,4764

Equações linearizadas das isotermas de adsorção do ácido húmico sobre a argila em pH 7

Tipos de Argilas	Equações linearizadas de Langmuir	Valores de b (L/mg)
ORGANOFÍLICA 100%	$(C_e/q_e) = 0,2321+0,0201 C_e$	0,0877
ORGANOFÍLICA 125%	$(C_e/q_e) = 0,1820+0,0178 C_e$	0,0978
ORGANOFÍLICA 150%	$(C_e/q_e) = 0,0389+0,0123 C_e$	0,3162