



## **MODIFICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PARA A ADSORÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS.**

H. M. B. Eustáquio<sup>1</sup>, Christian W. Lopes, Rafael S. da Rocha, Brena D. Cardoso e Sibebe B. C. Pergher

Laboratório de Peneira Moleculares (LABPEMOL) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Av. Senador Salgado Filho, 3000, Campus Universitário - CEP: 59078-970 - Natal - RN - Brasil.

<sup>1</sup>Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM).  
Telefone: (84) 9976-3077 – Email: hugombeustaquio@gmail.com

### **RESUMO:**

O presente estudo descreve a utilização de carvão ativado comercial tratado pelos ácidos sulfúrico e fosfórico para remoção de ácidos húmicos em água. Para isso, inicialmente os materiais sem e com tratamentos foram caracterizados com a identificação do índice de iodo, difração de raios-X e fisissorção de nitrogênio. Os ensaios de adsorção dos ácidos húmicos avaliaram a quantidade adsorvida em um tempo fixo e uma evolução temporal através das cinéticas de adsorção. Os resultados demonstraram que o tratamento por ácido sulfúrico é mais eficiente, maior quantidade adsorvida de ácidos húmicos em todos os tempos avaliados. Através da avaliação da área específica foi verificado que tal desempenho é um reflexo do aumento da quantidade de mesoporos no material.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carvão ativado; Ácidos Húmicos; Adsorção.

### **ABSTRACT:**

This project describes the use of commercial active carbon treated with sulfuric and phosphoric acid in order to remove humic acids from water. To do this, firstly treated and untreated materials were characterized to identify the iodine index with x-ray diffraction and nitrogen physisorption. The adsorption essays of humic acids evaluate the adsorbed quantity in a fixed time and the temporary evolution from the adsorption kinetics. Results showed that treating with sulfuric acid is more efficient, higher humic acid quantity adsorbed in every evaluated time. The evaluation of specific helped to verify that this fact is a reflection of the mesopores quantity in the material employed.

**KEYWORDS:** Activated Carbon; Húmics Acids; Adsorption.



## 1. INTRODUÇÃO.

O excesso de matéria orgânica em ambientes aquáticos sempre foi um problema a ser considerado por engenheiros, químicos e demais profissionais da área ambiental. Tal interesse de pesquisadores decorre principalmente pelos seguintes aspectos: o aumento da demanda de oxigênio em etapas de degradação; a ação dessas substâncias aglutinando e complexando metais pesados; e as interações com oxidantes formando subprodutos com ação cancerígena aos seres humanos.

De toda a matéria orgânica natural em águas, solos e sedimentos, entre 50 a 80% correspondem às substâncias húmicas (SH's) (Abate e Masini, 2003). De acordo com Thurman e Malcolm (1981), especificamente na água, essas substâncias compõem de um terço a metade da matéria orgânica dissolvida.

Estruturalmente, as SH's possuem uma alta massa molar, complexa, composta de oxigênio, hidrogênio, carbono, algumas pequenas quantidades de nitrogênio, fósforo e enxofre (Jones e Bryan, 1998). E são consideradas como produtos, em diferentes estágios, de degradações oxidativas e subsequente polimerização da matéria orgânica animal e vegetal (RAUEN *et al*, 2002).

Observações mais específicas consideram-nas como misturas de materiais amorfos polifuncionais, polidispersos e com características de polieletrólitos heterogêneos, cujas conformações são influenciadas pelas condições ambientais (Kavurmaci e Bekbolet, 2013).

Tomando como base as suas características de solubilidade, SH's podem ser ainda classificadas em três tipos: ácidos fúlvicos (AF), solúveis em meios ácidos e básicos; ácidos húmicos (AH), que são solúveis em bases, mas insolúveis em ácidos (pH <2); e humina, que raramente se dissolve em ácidos ou bases (Yamashita e Tanaka, 2013).

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para tornar eficiente a remoção de ácidos húmicos do meio aquático. Porém, a principal dificuldade reside no fato desses compostos, aparentemente, possuírem uma alta massa molar e características específicas, que os assemelham a polieletrólitos. Portanto, o conhecimento de propriedades dessas substâncias é fundamental para a definição de processos adequados de remoção em meio aquático e para avaliar o desempenho dos sistemas de tratamento de água.

Alguns materiais já foram testados para remoção de ácidos húmicos do meio aquático. Dentre eles, destacam-se: argilas vermiculitas (Abate e Masini, 2003), montmorilonitas e bentonitas (Kavurmaci e Bekbolet, 2013), (Salman *et al*, 2007) (Peng *et al*, 2005) (Anirudhan *et al*, 2007) (Leodopoulos *et al*, 2012), paligorsquitas (Wang e Zhang, 2012) (Alekseeva e Zolotareva, 2013); zeolitas naturais (Capasso *et al*, 2005), materiais naturais modificados com surfactantes (Zhan *et al*, 2010) (Li *et al*, 2011); compósitos de quitosana e zeólitas (Lin e Zhan, 2012); hidróxidos duplos lamelares com ferro (Seida e Nakana, 2000) (Gassera *et al*, 2008) (Ahmed e Gasser, 2012) e com alumínio (Vreysen e Maes, 2008) (Santosa *et al*, 2008).

Porém, historicamente, carvões ativados são os materiais porosos mais utilizados em processos que buscam a remoção de ácidos húmicos em estações de tratamento de água. Esses materiais são utilizados como adsorventes e suportes para catalisadores heterogêneos devido à sua elevada área específica, porosidade, relativamente baixa reatividade (Gil *et al*, 1997). Torna-se ainda importante perceber que, a capacidade de adsorção de um carvão ativado depende não somente da sua área específica, mas também da sua estrutura de poros interna, características e a presença de grupos funcionais na superfície do poro (Cuerda-Correa *et al*, 2006).

Visando conferir aos carvões ativados algumas propriedades específicas, e que também são necessárias a materiais destinados à adsorção, podem ser aplicados diversos tratamentos químicos e/ou térmicos. Dentre eles, a sulfuração são relatadas por apresentarem ganho de desempenho na adsorção de compostos orgânicos (Rivera-Utrilla *et al*, 2011).

O objetivo desse estudo foi aplicar os tratamentos químicos ácidos com  $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ , em um carvão ativado comercial e avaliar a influência desses na eficiência e nas condições cinéticas da adsorção de ácidos húmicos em água.



## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Tratamento dos Carvões

O carvão ativado utilizado nos experimentos é o modelo CAS [7440-44-0] da empresa Dinâmica Química. Para o tratamento, soluções a 1mol/L dos ácidos foram utilizadas.

Inicialmente, o carvão foi seco a 130 °C por 3 horas e após o resfriamento, alíquotas de 3g foram adicionadas a 150 mL de cada solução e mantidos em agitação (150 rpm) por 1 hora. Posteriormente, procedeu a separação por filtração e lavagem com água destilada até atingir um pH igual a cinco. Finalmente, os carvões foram secos em estufa por 5 horas a 60 °C.

### 2.2. Caracterização

Os materiais obtidos, bem como o carvão de partida foram caracterizados por técnicas complementares.

#### 2.2.1. Índice de iodo:

Os índices de iodo do carvão sem tratamento (ST) e dos tratados foram determinados seguindo a norma Brasileira MB-3410 - NBR 12073 ABNT.

#### 2.2.2. Difração de raios X:

A caracterização por difração de raios X ocorreu em um aparelho de marca Bruker modelo D2 Phaser. com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ), filtro de Ni, passo de  $0,02^\circ$ , corrente de 10 mA, voltagem de 30kV e detector Lynxeye.

#### 2.2.3. Fisissorção de $\text{N}_2$

As análises de adsorção de  $\text{N}_2$  foram usadas para determinar características das áreas específicas dos materiais utilizados. Para isso, o pré-tratamento usado para as amostras foi  $300^\circ$  por 12 horas.

### 2.3. Testes de Adsorção de Ácidos Húmicos.

Os testes de adsorção compreenderam na avaliação da capacidade de adsorção pelos carvões e o estudo cinético.

#### 2.3.1. Avaliação da capacidade de adsorção:

As características dos ensaios foram: sistema de batelada, com 25 mg de adsorvente e 40 mL de solução de AH (Sigma - Aldrich) em concentração 20 ppm (valor dentro do intervalo encontrado em ambiente aquáticos naturais). O contato ocorreu em triplicatas, a uma rotação de 200 rpm, por um tempo de 11 horas (tempo determinado com carvão sem tratamento) e em temperatura ambiente.

Após adsorção as amostras foram filtradas (2,0  $\mu\text{m}$ ) e um espectrofotômetro UV\VIS (HACH modelo DM 5000) foi utilizado para avaliar o teor de ácidos húmicos nos efluentes empregando o comprimento onda de 254 nm.

Além disso, a razão entre os comprimentos de onda 465 e 665 nm (razão  $E_4/E_6$ ) serviu como indicativo da concentração de relativa de grupos aromáticos (O decréscimo da razão está relacionada com o aumento do peso molecular e a condensação dos carbonos aromáticos (Saab e Martin-Neto, 2007)).

#### 2.3.2. Estudo da cinética de adsorção:

Nesta etapa um valor fixo de concentração inicial (20 ppm) foi adotado e as cinéticas de adsorção nos carvões ativados foram avaliadas. Os tempos mensurados variaram entre 30 minutos e 24 horas.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Índices de Iodo

A Tabela 1 abaixo expõe os dados obtidos avaliação dos índices de iodo.



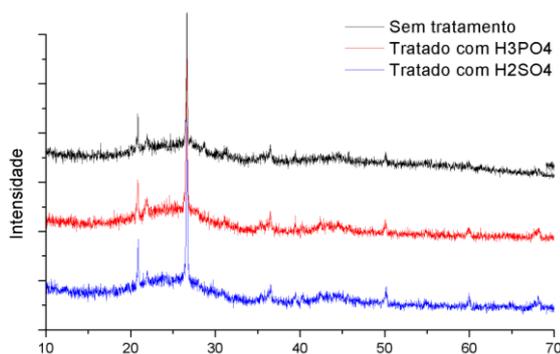
**Tabela 1.** Índices de iodo obtidos nos carvões ativados .

Tratamento	Índice de iodo
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	879,3 ± 10,9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	828,5 ± 9,4
ST	813,1 ± 13,4

Considerando o resultado obtido para o carvão sem tratamento de 813,139 mg I<sub>2</sub>/g, percebe-se que apenas o tratamento com ácido sulfúrico, gerou um aumento significativo nos índices de iodo. O que indica uma modificação estrutural propiciando uma maior acessibilidade a molécula de I<sub>2</sub>.

### 3.2. Análises de DRX

A Figura 1 apresenta difratogramas de raios-X do material antes e após tratamentos com os ácidos. Observa-se que o carvão possui uma reflexão característica do quartzo em 2θ igual 26,59 (Rivera-Utrilla *et al*, 2011). O difratograma é típico de material amorfo o que é próprio de carvões ativados. Após os tratamentos observa-se que os materiais continuam com a estrutura amorfa e que a reflexão referente a quartzo se mantém com a mesma intensidade, indicando que os tratamentos não removem esta impureza presente.



**Figura 1.** Difratogramas dos carvões sem tratamento e tratados.

### 3.3. Fisissorção de Nitrogênio

Os dados obtidos na análise de fisissorção de N<sub>2</sub> estão descritos na tabela 2. Observa-se que os tratamentos ácidos foram capazes de aumentar área BET. Identifica-se também que o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> teve melhor desempenho, e esse está relacionado principalmente com o aumento da quantidade de mesoporos (área externa t-plot).

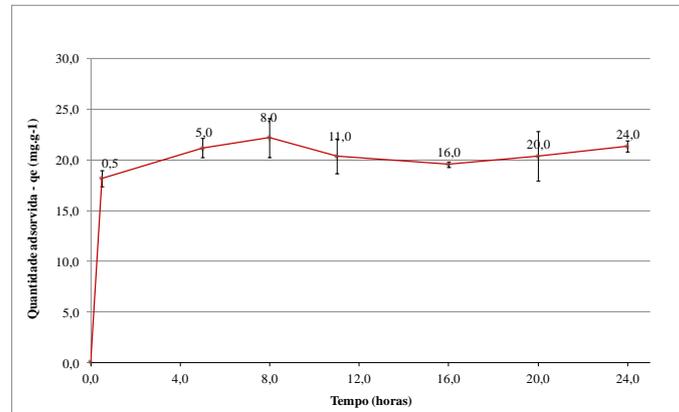
**Tabela 2.** Dados obtidos avaliação por fisissorção de nitrogênio

Parâmetro	ST	Tratado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tratado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Área BET Total (m <sup>2</sup> /g)	659	711	724
Área Microporos t-plot (m <sup>2</sup> /g)	377	411	413
Área da superfície externa t-Plot (m <sup>2</sup> /g)	282	300	311

### 3.4. Avaliação da capacidade de adsorção.

Inicialmente foi realizada a avaliação da cinética de adsorção no carvão sem tratamento (Figura 2). Esse parâmetro foi determinado com intuito de conduzir todos os outros ensaios uniformizando o tempo de adsorção. Com os dados apresentados, é possível observar que o fenômeno de adsorção inicia o equilíbrio aproximadamente com 11 horas onde há o estabelecimento de um patamar na curva da quantidade adsorvida - (q<sub>e</sub>).

Com a finalidade de comparar a capacidade de adsorção de ácidos húmicos entre os carvões tratados e sem tratamento, esse tempo de adsorção de 11 horas foi adotado para ensaios posteriores.



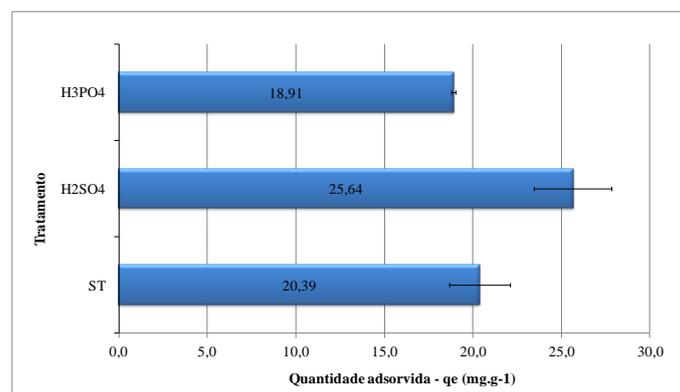
**Figura 2.** Cinética de adsorção de ácidos húmicos em carvão ativado sem tratamento.

Apesar de tal verificação, percebe-se ainda nos dados obtidos, que entre 11 e 24 horas há variações (embora não significativas) gerando inclinações na curva. Tal fato pode ser fruto da heterogeneidade presente nas moléculas de ácidos húmicos e nos tamanhos dos poros do carvão. Onde, frações de maior massa molar da molécula de ácido húmico, que necessitam de maior tempo para atingir mobilidade, conseguem ser adsorvidas em poros maiores.

A Figura 3 demonstra o resultado encontrado na avaliação da capacidade adsorvida de AH por cada carvão usando o tempo de 11 horas.

Nota-se que o carvão tratado com  $H_2SO_4$  foi o que apresentou melhores resultados demonstrando uma maior capacidade de adsorção (maior quantidade adsorvida - qe). Esse fato está de acordo com os resultados de índice de iodo, e com os resultados de área específica BET, onde esse tratamento foi o que mais propiciou maiores valores desses parâmetros.

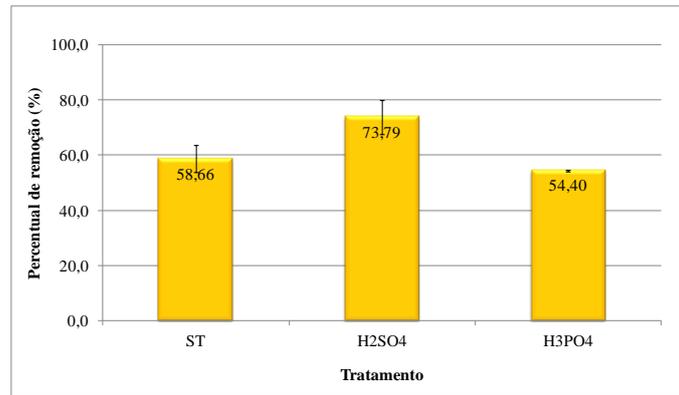
O tratamento com  $H_3PO_4$  obteve resultados aproximados ao obtido com o carvão sem tratamento.



**Figura 3.** Quantidades adsorvidas de AH por cada carvão.

Em termos de eficiência efetiva de remoção, os resultados demonstraram que as remoções pelos carvões que apresentaram quantidades adsorvidas semelhantes (sem tratamento e tratado com  $H_3PO_4$ ) permaneceram entre 54 e 59% (Figura 4).

Seguindo o desempenho verificado no outro teste, a remoção de AH por carvão tratado com  $H_2SO_4$ , demonstrou em média um ganho de 15,13% em relação ao carvão sem tratamento.

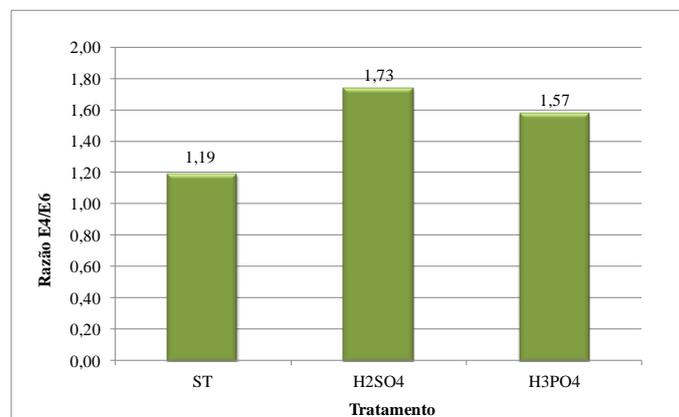


**Figura 4.** Eficiência de remoção.

Os resultados da razão  $E_4/E_6$  (Figura 5) evidenciaram que entre todos os efluentes, o gerado pela a adsorção no carvão tratado com  $H_2SO_4$ , apresentou uma menor concentração relativa de grupos aromáticos (maior razão). Isso é um indício que a maior eficiência e a maior quantidade adsorvida não está relacionada apenas com a remoção de frações de menor massa molar

da molécula, mais sim, relacionada com a remoção grupos mais volumosos presentes na molécula de ácidos húmicos.

Este resultado é explicado principalmente pelo o aumento da mesoporosidade exposto nas análises de adsorção de  $N_2$ .

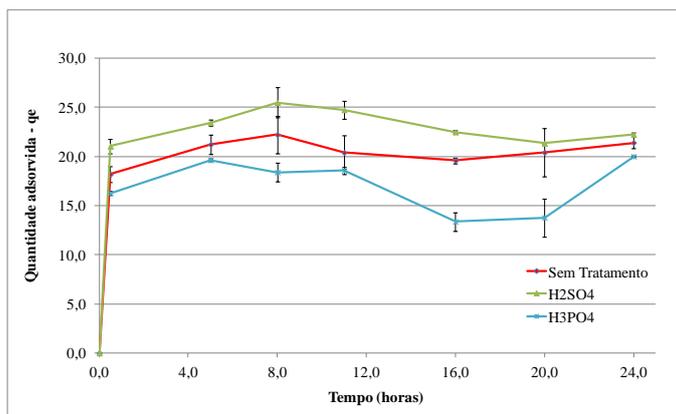


**Figura 5.** Resultados da razão  $E_4/E_6$  nos efluentes.

### 3.5 - Avaliação cinética da Adsorção

Visando avaliar o comportamento da adsorção de AH nos carvões ativados mediante a

evolução temporal, as cinéticas de adsorção nos carvões tratados foram mensuradas. A Figura 6 expõe os resultados comparativos entre os materiais tratados e os sem tratamento.



**Figura 6.** Comparativo entre as Cinéticas de adsorção os carvões

Observa-se que os mesmos fenômenos (patamar de estabilização iniciado em 11 horas e variações na inclinação da curva no intervalo entre 11 e 24 horas ocorridos no carvão sem tratamento estão presentes nos carvões tratados.

Porém, evidencia-se diferenças significativas entre os tratamentos. Semelhante a avaliação em 11 horas, o carvão ativado tratado como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou o melhor resultado. Desta vez, sendo superior em todos os tempos avaliados. Essa observação corrobora com assertiva de que carvões tratados dessa forma destacam-se por apresentarem ganho de desempenho na adsorção de compostos orgânicos (Rivera-Utrilla *et al*, 2011).

Outro fator importante a observar é a mudança das variações na inclinação da curva no intervalo entre 11 e 24 horas, nos carvões tratados. Como comentado anteriormente, nos carvões tratados poros maiores foram criados, fator este que pode acentuar a competição entre a adsorção/dessorção de frações menores e anéis aromáticos presentes na molécula de ácidos húmicos.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos pôde-se verificar que carvões tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, demonstram obter uma eficiência significativa para adsorção de ácidos húmicos. Destaca-se a identificação desta otimização da capacidade de adsorção em todos os tempos avaliados.

O tratamento por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> não provocou alterações significativas no carvão, inclusive apresentando em algumas situações (curva cinética) menor eficiência que o sem tratamento.

#### 5. REFERÊNCIAS

- ABATE G, MASINI JC. 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* 226 (2003) 25–34.
- AHMED I M, GASSER M S. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide (LDH). *Applied Surface Science* 259 (2012) 650– 656.
- ALEKSEEVA T V, ZOLOTAREVA B N. Fractionation of Humic Acids upon Adsorption on Montmorillonite and Palygorskite. *Eurasian soil science* vol. 46 no.6 2013.
- ANIRUDHAN T S, RAMACHANDRAN M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Applied Clay Science* 35 (2007) 276–281.
- CAPASSOA S, SALVESTRINIA S, COPPOLAA E, BUONDONNOA A, COLELLAB C. Sorption of humic acid on zeolitic tuff: a preliminary investigation. *Applied Clay Science* 28 (2005) 159– 165.
- CUERDA-CORREA E M, DI´AZ-DI´EZ M A, MACI´AS-GARCI´ A, GAN´A´N-GO´MEZ J. Preparation of activated carbons previously treated with sulfuric acid A study of their adsorption capacity in solution. *Applied Surface Science* 252 (2006) 6042–6045.



GASSERA M S, MOHSENB H T, ALYA H F. Humic acid adsorption onto Mg/Fe layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 331 (2008) 195–201.

GIL A, DE LA PUENTE G, GRANGE P. Evidence of textural modifications of an activated carbon on liquid-phase oxidation treatments. *Microporous Materials* 12 (1997) 51-61.

JONES M N, Bryan N D. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science* 78 (1998) 1-48.

KAVURMACI S S, BEKBOLET M. Photocatalytic degradation of humic acid in the presence of montmorillonite. *Applied Clay Science* 75–76 (2013) 60–66.

LEODOPOULOS Ch, DOULIA D, GIMOUHOPOULOS K, TRIANTIS T M. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. *Applied Clay Science* 70 (2012) 84–90.

LI C, DONG Y, WU D, PENG L, KONG H. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water. *Applied Clay Science* 52 (2011) 353–357.

LIN J, ZHAN Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified. *Chemical Engineering Journal* 200–202 (2012) 202–213.

[9] PENG X, Luan Z, CHEN F, TIAN B, Jia Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. *Desalination* 174 (2005) 135-143.

RAUEN T. G., DEBACHER N. A., SIERRA M. M. DE SOUZA. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedências distintas. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 6, 909-913, 2002.

RIVERA-UTRILLA J, SANCHEZ-POLOA M, GOMEZ-SERRANO V, ALVAREZ P M, ALVIM-FERRAZ D M C M, Dias J M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 1–23.

SAAB S da C, MARTIN-NETO L, Anéis aromáticos condensados e relação E4/E6: Estudo de ácidos húmicos de gleissolos por RMN de <sup>13</sup>C

No estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 2, 260-263, 2007.

SANTOSA S J, KUNARTI E S, KARMANTO. Synthesis and utilization of Mg/Al hydrotalcite for removing. *Applied Surface Science* 254 (2008) 7612–7617.

SALMAN M, EL-ESWED B, KHALILI F. Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Science* 38 (2007) 51–56.

SEIDA Y, NAKANO Y. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron. *Water. Res.* Vol. 34, No. 5, pp. 1487±1494, 2000.

THURMAN E M, MALCOLM R L. Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances. *American Chemical Society*. Volume 15, Number 4, April 1981.

VREYSEN S, MAES A, Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 38 (2008) 237–249.

ZHAN Y, ZHU Z, LIN J, QIU Y, ZHAO J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide. *Journal of Environmental Sciences* 2010, 22(9) 1327–1334.

YAMASHITA Y, TANAKA T, ADACHI Y. Transport behavior and deposition kinetics of humic acid under acidic conditions in porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 417 (2013) 230–235.

WANG M, Liao L, ZHANG X, LI Z. Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite. *Applied Clay Science* 67–68 (2012) 164–168.