



Renzon Daniel Cosme Pecho

**Obtenção de substâncias húmicas a partir do rejeito de
carvão mineral: Métodos alternativos e caracterização
voltada para possíveis aplicações**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi
Co-Orientadora: Prof^a. Deborah Pinheiro Dick

Rio de Janeiro
Dezembro de 2013



Renzon Daniel Cosme Pecho

**Obtenção de substâncias húmicas a partir do rejeito de
carvão mineral: Métodos alternativos e caracterização
voltada para possíveis aplicações**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador e Presidente
Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Prof^a. Deborah Pinheiro Dick

Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS

Prof. Raul Almeida Nunez

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC Rio

Prof. José Brant de Campos

Universidade do Estado do Rio de Janeiro-UERJ

Dr. Luís de França da Silva Neto

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Embrapa

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC- Rio

Rio de Janeiro, 10 de Dezembro de 2013.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Renzon Daniel Cosme Pecho

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade Nacional do Centro do Perú em 2005.

Ficha Catalográfica

Cosme Pecho, Renzon Daniel

Obtenção de substâncias húmicas a partir do rejeito de carvão mineral: Métodos alternativos e caracterização voltada para possíveis aplicações / Renzon Daniel Cosme Pecho; orientador Eduardo de Albuquerque Brocchi, co-orientadora Deborah Pinheiro Dick. - 2013.

v. 144 f. : il. (color.); 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2013.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses.
 2. Rejeito de carvão mineral
 3. Substâncias húmicas.
 4. Ácido húmico.
 5. Composição química.
 6. Funcionalização.
 7. Caracterização.
- I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Dick, Deborah Pinheiro. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico meu trabalho a Deus, a minha adorável mãe Alejandrina, a meus irmãos Victor, Jéssica, Tania, Esteban, e meus sobrinhos Lesly, Sarit, Sumi, Ricardo e Sebastian, pelo amor e apoio incondicional nos momentos de felicidade e dificuldade.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por toda a força nos momentos difíceis, pelas conquistas e pela saúde.

Especial agradecimento ao meu orientador, Professor Eduardo Albuquerque Brocchi, por me acolher desde o primeiro momento que o conheci e confiar nas minhas capacidades para desenvolver o projeto. Agradeço a ele, também, por toda a orientação, pela paciência, carinho, incentivo, pelo valioso apoio acadêmico e moral para a realização deste trabalho. Obrigado por me incentivar, pela valiosa ajuda que me brindou no transcurso do Doutorado.

Agradeço á minha co-orientadora Deborah Dick; muito obrigado pelo grande apoio, por me transmitir seus conhecimentos, pela ajuda valiosa que me brindou no transcurso do doutorado, por confiar em minhas capacidades e por me ensinar a atuar, pensar e trabalhar em equipe, estando sempre presente, corrigindo meus erros em todo momento durante o desenvolvimento deste projeto e por contribuir em muito no meu crescimento acadêmico.

Ao CNPq e á PUC-Rio, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

Á professora Rosane Gil do Instituto de Química da UFRJ, por me ensinar o uso de equipamento de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e pelo acolhimento em seu laboratório durante as análises de RMN.

À Dr^a. Cristiane Portella (LACQ-PUC-RIO), Pelas análises elementares de HCNS.

Ao Técnico Jorge Almeida do departamento de química da PUC-Rio pelas análises de FTIR e DTG.

Ao Dr. Rogeiro Navarro do DEMa PUC-Rio; pela paciência nas análises de MEV-EDS.

Ao técnico Mauricio do departamento de Química da PUC-Rio pelas análises de ICP-OES.

À Meryelem, pela paciência, carinho, amizade e por toda sua ajuda no doutorado.

Aos Professores, funcionários e colegas do departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Ao grupo de trabalho de pesquisa pelo suporte nas horas que precisei e por oferecer também seus conhecimentos.

A minha mãe por seu amor e compreensão e porque sempre esteve, quando eu precisava dela.

Aos meus amigos da casa XXI pela amizade e companheirismo.

Resumo

Renzon Cosme Pecho; Eduardo de Alburequerque Brocchi (Orientador); Deborah Pinheiro Dick (Co-orientadora). **Obtenção de substâncias húmicas a partir do rejeito de carvão mineral: Métodos alternativos e caracterização voltada para possíveis aplicações.** Rio de Janeiro, 2013. 144p. tese de Doutorado-Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho tem como objetivo principal utilizar um rejeito do processo de concentração de carvão mineral (RJ) como fonte de substâncias húmicas, em particular, do ácido húmico (AH). Para atingir o objetivo a pesquisa foi dividida em três etapas: a obtenção, a caracterização e a aplicação do AH. Na primeira etapa, foram utilizados três métodos diferentes de funcionalização da amostra: o processo químico (PQ), a eletrólise (ELE) e o uso de autoclave (PRESS), previamente ao procedimento de extração das substâncias húmicas (SH), em particular, do ácido húmico (AH). Observou-se que, em termos de recuperação em massa nas condições operacionais estabelecidas, o método de processo químico (PQ) foi o mais eficiente resultando 20,2% de AH e 3,8% para AF-Like. Na segunda etapa, estudou-se a caracterização química (acidez fenólica, acidez total, acidez pelos grupos carboxílicos, pH, CTC e cinza), espectroscópica (FTIR, RMN de ^{13}C e ICP-OES), análise elementar, análise térmica (TGA) e análise estrutural (MEV - EDS) dos ácidos húmicos produzidos. Observou-se certa semelhança entre os AH's extraídos do solo e o AH obtido neste trabalho, com a diferença deste ser muito aromático, o grau de aromaticidade mostrou-se muito elevado (em torno de 60% em relação a 15% do solo). Além disso, as características em relação ao CTC foram relevantes, pois variou de 22 a 44 Cmolkg^{-1} . Este valor é considerado moderadamente alto em relação ao valor médio de 25 Cmolkg^{-1} do CTC, oriundo dos solos brasileiros. Os resultados obtidos por espectroscopia de FTIR e de RMN de ^{13}C indicaram que a funcionalização do rejeito de carvão mineral (RJ) por qualquer um dos métodos de obtenção é relativamente baixa (de 5,0 a 9,7% C-carboxílico) em comparação aos AH proveniente dos solos. Os resultados comparativos apresentaram similaridade nas características estruturais e físicas, observadas pela microscopia eletrônica de varredura. Na terceira etapa foi realizado um estudo preliminar sobre a capacidade do AH, obtido pelo método PQ de reter o chumbo, contido em solução sintética (1000 mgL^{-1}). Constatando-se

uma eficiência de 98% na adsorção deste elemento quando se utilizou uma razão de 1:1(1g AH:1g Pb) e vazão de 0,06 mL/min.

Palavras Chave

Rejeito de carvão mineral; Substância Húmica; Ácido Húmico; Composição química; Caracterização.

Abstract

Renzon Cosme Pecho; Eduardo Albuquerque Brocchi (Advisor); Deborah Pinheiro Dick (Co-advisor). **Extraction of humic substances from tailings of mineral coal beneficiation: Alternative methods and characterization for possible applications.** Rio de Janeiro, 2013. 144p. PhD Thesis – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work aims to evaluate the use of a concentration coal tailing (RJ) as a source of humic substances, particularly humic acid (HA). To achieve the goal the research was divided into three steps: obtaining, characterization and application of HA. In the first step three different methods of functionalization of the sample were tested prior to the HA extraction procedure: chemical process (PQ), electrolysis (ELE) and the using of an autoclave (PRESS). It was observed that in terms of mass recovery and within established operating conditions, the method of chemical process (PQ) result was the most efficient, with 20.2% and 3.8% of AH to AF-Like, respectively. In the second step, it was studied the physical and chemical properties of the humic acids produced: phenolic acidity, total acidity, the acidity of carboxyl groups, pH, CTC and gray, spectroscopy (FTIR, ^{13}C NMR and ICP - OES), elemental analysis, thermal analysis (TGA) and structural analysis (SEM - EDS). There were some similarities with the AH's extracted from the soil with the difference being the degree of aromaticity which is very high (around 60 % compared to 15 % of the soil). Moreover, the relevant features were the CTC, which ranged 22 - 44 Cmolkg^{-1} . This value is considered moderately high in relation to the approximate mean value of 25 Cmolkg^{-1} CTC, originated from Brazilian soil. The results obtained from FTIR spectroscopy and ^{13}C NMR indicated that functionalization of the coal tailing (RJ), by any of the methods is relatively low (5.0 - 9.7% C-carboxylic acid) compared to AH from soil. Also showed similar structural and physical characteristics, as observed by scanning electron microscopy. In the third stage, a preliminary study on the retention capacity of the lead contained in synthetic (1000 ppm) solution by the AH obtained by the chemical processes method was performed. It was found an

efficiency of 98% adsorption of the element when using a ratio of 1:1 (AH 1g : 1g Pb) and flow rate of 0.06 ml/min.

Keywords

Reject coal; humic substance; humic Acid; chemical composition; characteristics.

Sumário

1.	Introdução	23
2.	Objetivos	26
3.	Revisão Bibliográfica	27
3.1.	Carvão Mineral	27
3.2.	Funcionalização da matéria-prima carbonosa	29
3.3.	Extração e purificação de substâncias húmicas	34
3.4.	Substâncias húmicas	36
3.5.	Caracterizações química e estrutural do ácido húmico	39
3.5.1.	Infravermelho (FTIR)	39
3.5.2.	Análise Termogravimétrico (TG)	39
3.5.3.	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	40
3.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)	41
3.5.5.	Análise elementar CHN	42
4.	Materiais e Métodos	43
4.1.	Etapa I: Funcionalização do rejeito de carvão mineral (RJ)	45
4.1.1.	Funcionalização por processo químico (PQ)	46
4.1.2.	Funcionalização por eletrooxidação	49
4.1.3.	Funcionalização utilizando autoclave	53
4.2.	Etapa II: Extração y fracionamento das substâncias húmicas: Obtenção de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico like (AF-like)	55
4.3.	Etapa III: Caracterização química e estrutural dos ácidos húmicos (AH) obtidos a partir do rejeito de carvão mineral (RJ)	58
4.3.1.	Determinação do teor da acidez total	59
4.3.2.	Determinação do teor da acidez carboxilica	60
4.3.3.	Determinação do teor da acidez fenólica	61
4.3.4.	Determinação do pH	61
4.3.5.	Determinação do teor de cinzas	62
4.3.6.	Análise de CTC (capacidade de troca catiônica) efetiva	62
4.3.7.	Análise elementar	62
4.3.8.	Análise por Espectroscopia de FTIR (infravermelho de transmissão com transformada de Fourier)	63
4.3.9.	Análise por Termogravimetria (TGA)	65
4.3.10.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada e ângulo mágico com amplitude variável (VACP/MAS RMN ^{13}C)	65
4.3.11.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	66
4.3.12.	Determinação de metais por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplada indutivamente (OES-ICP)	67
4.4.	Etapa IV: Teste exploratório para a aplicação do AH na remoção de chumbo (Pb) de efluente sintético	67

5.	Resultados e discussão	72
5.1.	Etapas I e II: Eficiência na extração de substancias húmicas (AH e AF-Like) para as diferentes formas de funcionalização	72
5.1.1.	Processos químicos	72
5.1.1.1.	PQ: Funcionalização pelo HNO_3	72
5.1.1.2.	PQ: Funcionalização com H_2SO_4	72
5.1.1.3.	PQ: Funcionalização com HCl	73
5.1.1.4.	PQ:Funcionalização com NaOH	74
5.1.1.5.	Uma breve comparação entre as funcionalizações por processos químicos (PQ)	75
5.1.2.	ELE: Funcionalização por eletrooxidação	76
5.1.2.1.	ELE/Eletrolito: H_2SO_4 efeito da concentração dos ácidos, temperatura e tempo	76
5.1.2.2.	ELE/Eletrolito: H_2SO_4 efeito da tensão da célula eletrolítica	79
5.1.2.3.	ELE/Eletrolito: H_2SO_4 efeito do tipo de eletrodo	83
5.1.2.4.	ELE/Eletrolito: NaOH efeito da concentração de NaOH , temperatura e tempo	84
5.1.2.5.	ELE/Eletrolito: NaOH , efeito da tensão da célula eletrolítica	87
5.1.2.6.	Uma breve comparação entre as funcionalizações por Eletrooxidação (H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Fe}^{+2}$, $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Fe}^{+3}$ e NaOH)	87
5.1.3.	PRESS: Funcionalização utilizando autoclave	89
5.1.3.1.	PRESS/reagente: NaOH . Efeito da concentração e tempo	89
5.1.3.2.	PRESS/reagente: NaOH . Efeito da temperatura e pressão	90
5.1.3.3.	PRESS/reagente: HCl . Efeito da concentração e tempo	92
5.1.3.4.	PRESS/reagente: HCl . Efeito da temperatura e pressão	93
5.1.3.5.	PRESS/reagente: HNO_3 . Efeito da concentração	94
5.1.3.6.	Uma breve comparação entre as funcionalizações utilizando autoclave	95
5.1.4.	Comparação das soluções utilizadas entre os diferentes métodos estudados	96
5.1.5.	Comparação da eficiência máxima da cada método (PQ, PRESS e ELE) com aquela obtida pelo método IHSS (para um solo Swift, (1996))	97
5.2.	Caracterização química e estrutural dos materiais envolvidos: rejeito de carvão mineral e ácido húmico extraído	98
5.2.1.	Rejeito de carvão mineral (RJ)	98
5.2.1.1.	Composição básica e análise elementar	98
5.2.1.2.	Otras características físico-químicas do RJ	100
5.2.2.	Ácido Húmico extraído	100
5.2.2.1.	Composição química e acidez	100
5.2.2.2.	Espectros de Infravermelho (FTIR)	105
5.2.2.3.	Índices e intensidades relativos obtidos dos espectros de FTIR	108
5.2.2.4.	Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{13}C (CP/MAS RMN)	109
5.2.3.	Comparação entre o AH extraído e o RJ	113

5.2.3.1.	Descomposição Térmica	113
5.2.3.2.	Caraterização por microscopia de varredura coplada ao EDS (MEV-EDS)	116
5.3.	Etapa III: Teste exploratorio para aplicação do AH extraído no tratamento de efluentes para remoção de chumbo	122
5.3.1.	Adsorção de chumbo (Pb) no AH	122
6.	Conclusões	124
7.	Recomendações para trabalhos futuros	127
8.	Referências	128
9.	Apêndice	140
9.1.	Apêndice 1	140
9.2.	Apêndice 2	141
9.3.	Apêndice 3	142
9.4.	Apêndice 4	142
9.5.	Apêndice 5	143

Lista de Figuras

Figura 1 Tipos de carvões minerais e principais usos. (World Coal Institute por DNPM/DIDEM, 2008)	28
Figura 2 Mecanismo de oxidação por procesos químicos (PQ).	31
Figura 3 Modelo hipotético de uma macromolécula de carvão betuminoso, (CARLSON et al., 1992).	33
Figura 4 Fracionamento de substâncias húmicas com base em características e solubilidade (STEVENSON, 1994).	35
Figura 5 Ilustração do procedimento experimental da extração de AH e AF-Like e métodos de caracterização.	45
Figura 6 Conjunto de placa aquecedora, erlenmeyer com Tubo de refluxo acoplado em serie.	47
Figura 7 Esquema simplificado para obtenção de AH e AF-Like. Funcionalização via o processo químico (PQ).	48
Figura 8 Célula eletroquímica com os compartimentos para o cátodo, ânodo e eletrodo de referência (SCE), acoplado a condensadores.	51
Figura 9 Esquema simplificado da produção de AH e AF-Like. Funcionalização via ELE.	52
Figura 10 Reator PARR 4842, com compartimentos de pressão e o controle automatizado de temperatura e pressão.	53
Figura 11 Esquema simplificado da produção de AH e AF-Like. Funcionalização via alta pressão (PRESS)	55
Figura 12 Equipamento de titulação para análise do teor da acidez total e acidez carboxílica. (1; agitador, 2; bureta, 3; medidor de pH, 4; balão de fundo chato com 3 aberturas).	61
Figura 13 Exemplo do espectro FTIR com intensidades relativas calculadas.	64
Figura 14 Esquema dos experimentos de adsorção em fluxo contínuo.	68

- Figura 15** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função do tempo para diferentes concentrações de HNO_3 e razão sólido (RJ) /solução (tamanho de partícula; $<0,057\text{mm}$) 71
- Figura 16** Eficiência da extração de AH e AF em função do tamanho de partícula (HNO_3 40%, 5h de reação e sólido/solução 1:20). 72
- Figura 17** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função da concentração de H_2SO_4 (temperatura de borbulhamento, tempo de reação 5 h, sólida/solução 1:20 e tamanho de partícula $<0,057\text{ mm}$). 73
- Figura 18** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função da concentração de HCl (temperatura de borbulhamento, tempo de reação 5 h, sólida/solução 1:20 e tamanho de partícula $<0,057\text{ mm}$). 74
- Figura 19** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função da concentração de NaOH (temperatura de borbulhamento, tempo de reação 5 h, sólida/solução 1:20 e tamanho de partícula $<0,057\text{ mm}$). 74
- Figura 20** Relação entre a eficiência na produção de AH e AF-Like e as diferentes soluções empregadas no método PQ(temperatura de borbulhamento, tempo de reação 5 h, sólida/solução 1:20 e tamanho de partícula $<0,057\text{ mm}$). 75
- Figura 21** Eficiência na produção de AH pela eletrooxidação do RJ em função do tempo de reação para diferentes concentrações de H_2SO_4 e temperaturas (1,2 V vs SCE e tamanho de partícula de 0,057). 78
- Figura 22** Eficiência na produção de AH e AF-Like em função da tensão da célula (temperatura de 80°C , com solução de H_2SO_4 40%, sólido/solução 0,015g RJ/mL, tamanho das partículas de $<0,057\text{mm}$, tempo de reação de 12 h e eletrodo de Pt. 79
- Figura 23** Relação da densidade de corrente com as soluções de H_2SO_4 de 40% com adição de Fe^{+3} e Fe^{+2} , nas tensões de 0.8, 1, 1.2V (eletrodo de Pt, tamanho de partícula $<0,057\text{ mm}$). 80
- Figura 24** Representação esquemática do mecanismo da eletrooxidação do carvão com adição de Fe^{+3} e Fe^{+2} 81
- Figura 25** Relação da tensão (a) e da corrente (b) com o tempo de polarização nas soluções de H_2SO_4 40% e H_2SO_4 40% + Fe^{+3} , Fe^{+2} de $4 \cdot 10^{-6}\text{M}$, $T = 80^\circ\text{C}$, sólido/solução de 0,02 g RJ/mL. 83

Figura 26 Desempenho da eletrooxidação do RJ nos eletrodos Pt e Pt/Ir a) na eficiência de AH e b) densidade de corrente, com a solução de H_2SO_4 40% + Fe^{+2} 4.10^{-6}M , tensão 1,2V, tamanho de partícula $<0,057$ mm e temperatura de 80°C . 84

Figura 27 Eficiência da produção de AH em função da concentração de NaOH, (temperatura de 80°C , sólido/solução de 0,02 g RJ/ml, tensão 1,2V, tempo de reação 12h e tamanho de partícula $<0,057\text{mm}$). 85

Figura 28 Eficiência na produção de AH em função da temperatura de reação, (tensão de 1,2V, sólido/solução de 0,02 g RJ/ml, tamanho de partícula $<0,057$ mm, 12h tempo de reação e concentração de NaOH 1M). 86

Figura 29 Eficiência na produção de AH em função do tempo de reação (temperatura de 80°C , sólido/solução de 0,02g RJ/ml, tensão de 1,2V, tamanho de partícula $<0,057$ mm e solução de NaOH 1M). 86

Figura 30 Eficiência na produção de AH em função da tensão na célula (80°C , sólido/solução de 1/50 g RJ/mL, tamanho de partícula $<0,057$ mm, tempo de reação 12 h e solução de NaOH 1M). 87

Figura 31 Eficiência na produção de AH em função dos métodos eletroquímicos nas diferentes soluções testadas (temperatura de 80°C , sólido/solução de 0,02 g RJ/ml, tamanho de partícula $<0,057$ mm e tempo de reação de 12 h). 88

Figura 32 Eficiência na produção de AH em função do tempo de reação (concentrações de NaOH, (temperatura de 200°C , pressão 18 bar, sólido/solução 1:20 e tamanho de partícula $<0,057$ mm). 90

Figura 33 Eficiência na produção de AH em função de a) temperatura e b) pressão (tempo de reação de 5h, tamanho de partícula $<0,057$ mm e na solução de NaOH de 0,5M). 91

Figura 34 Eficiência na produção de AH e AF-Like em função da concentração da HCl (temperatura de 200°C , tempo de reação de 5 h, tamanho de partículas $< 0,057$ mm e pressão 18 bar). 92

Figura 35 Eficiência na produção de AH e AF-Like em função ao tempo de reação, na solução de HCl de 0,5 M (tamanho de partículas $<0,057$ mm, temperatura de 200°C e pressão 18 bar) 93

Figura 36 Eficiência da produção de AH e AF-Like em função da: a) temperatura, b) pressão (HCl 0,5M, tamanho de partícula <0,057 mm e tempo de reação de 5h).	94
Figura 37 Eficiência na produção de AH e AF-Like entre as diferentes soluções no método pressão (PRESS) (temperatura de 200 °C, pressão de 18 bar, tempo de reação de 5h e tamanho de partícula <0,057 mm).	95
Figura 38 Efeito da solução utilizada na extração de AH e AF-Like para todos os métodos estudados (PQ, PRESS e ELE).	97
Figura 39 Comparação da eficiência máxima de extração do AH e AF-Like em função dos métodos PRESS, PQ e ELE e IHSS (SWIFT, 1996).	98
Figura 40 Correlação da razão atômica de H:C com os grupos carboxílicos dos AH produzidos pelos métodos (PQ, ELE e PRESS).	103
Figura 41 Correlação do teor de N% com razão H:C.	104
Figura 42 Avaliação dos diferentes tipos de materiais no diagrama de Van Krevelen dos AH produzidos pelos métodos ELE, PRESS e PQ.	105
Figura 43 Espectros de FTIR dos AH obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS em relação ao RJ.	107
Figura 44 Correlação das funções oxidadas (C-fenólico + C-carboxil + C-carbonil) com o CTC dos AH produzidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS.	111
Figura 45 Espectros de CP/MAS ¹³ C NMR dos HA obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS a partir do RJ	112
Figura 46 Termogramas dos Ah obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS e do RJ.	116
Figura 47 Micrografias obtidas no MEV (A) do RJ; (B) do AH (NaOH-PQ); (C) do AH (A-HNO ₃ -PQ); (D) do AH (B-HNO ₃ -PQ); (E) do AH (HCl-PQ); (F) do AH (H ₂ SO ₄ -PQ), precipitado em pH<2	118
Figura 48 Micrografias obtidas no MEV, (G) do AH (H ₂ SO ₄ -ELE); (H) AH (ELE-H ₂ SO ₄ -Fe ⁺²); (I) AH (ELE-H ₂ SO ₄ -Fe ⁺³); (J) AH (NaOH-ELE) e (K) precipitado no cátodo com sua EDS.	120

Figura 49 Micrografias obtidas no MEV, (L) AH (HCl-PRESS) e (M) AH (NaOH-PRESS).	120
Figura 50 Relação de remoção de Pb^{+2} e as proporções molares de AH, numa concentração inicial de Pb^{+2} 1000ppm, no $pH < 2$, vazão de 0,06 mL/min e 0,67 mL/min.	123
Figura A5 Espectros de SEM-EDS dos AH e RJ.	143

Lista de Tabelas

Tabela 1 Balanço de massa do carvão na produção de AH com NaOH como eletrólito na electrooxidação.	32
Tabela 2 Composição Elemental dos Ácidos Húmicos (AH) e ácidos Fúlvicos (AF) extraídos do solo. (teor média).	42
Tabela 3 Níveis das variáveis independentes do teste de otimização do processo de produção de substância húmica com solução de HNO_3 .	46
Tabela 4 Níveis das variáveis independentes do teste de funcionalização por eletrolises em H_2SO_4 .	51
Tabela 5 Níveis das variáveis independentes do teste de funcionalização utilizando autoclave com NaOH.	54
Tabela 6 Resultados da análise estatística dos parâmetros de repetitividade (Re), (C_v), erro (E) e (U_x), do método PQ com diferentes soluções no pré-tratamento.	76
Tabela 7 Resultados da análise estatística: parâmetros de repetitividade (Re), C_v , erro (E) e incerteza padrão (U_x) (método eletroquímico nas diferentes soluções).	89
Tabela 8 Resultados da análise estadística: repetitividade (Re), coeficiente de variação (C_v), erro e Incerteza U_x para o método de alta pressão (PRESS).	96
Tabela 9 Composição básica do RJ	98
Tabela 10 Análise elementar do RJ por OES-ICP	99
Tabela 11 Algumas características físico-químicas do RJ	100
Tabela 12 Composição elementar, razões atômicas, cinzas e grupos de ácidos (carboxílico, fenólicos e totais) dos AH extraídos.	102
Tabela 13 Intensidades relativas e índices de aromaticidade (IA) obtidos dos espectros de FTIR dos AH produzidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS	108
Tabela 14 Distribuição percentual dos tipos de C dos AH obtidos pelos métodos (PQ, ELE e PRESS), determinadas nos espectros de RMN, e calculo do grau de aromaticidade.	110

Tabela 15 Perda de massa (PP) na análise termogravimétrica em quatro intervalos de temperatura e massa do resíduo para T=900°C e índice termogravimétrico (ITG) dos AH obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS.	115
Tabela 16 Resultados da composição dos principais elementos encontrados na superfície do RJ e dos AH pelo método EDS-MEV.	121
Tabela 17 Resultados do EDS-MEV da composição média dos AH-PQ, AH-PRESS e AH-ELE e os resultados do RJ final após da oxidação e extração.	121
Tabela A1 Dados da produção de AH pelo método PQ na solução de HNO_3 .	140
Tabela A2 Dados da produção de AH pelo método ELE na solução de H_2SO_4 .	141
Tabela A3 Dados da produção de AH pelo método PRESS na solução de NaOH	142
Tabela A4 Dados da produção de AH pelos métodos PQ, ELE e PRESS nas soluções de NaOH, HCl, H_2SO_4 , Fe^{+2} , Fe^{+3} e HNO_3 obtidos com os parâmetros otimizados, para o calculo das variáveis estatísticas (a) AH e (b)AF-Like.	142

Lista de siglas e abreviaturas

AH	Ácido Húmico
AF- Like	Ácido fúlvico like
Re	Repetitividade
Cv	Coefficiente de variação
Ux	Incerteza padrão.
PQ	Método Processos Químicos
ELE	Método Eletroquímico
PRESS	Método de alta Pressão ou em autoclave
TG	Termogravimetria
ITG	Índice termogravimétrico
DTG	Primeira derivada termogravimétrica
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
^{13}C VACP/MAS RMN	Ressonância magnética nuclear de carbono 13 com polarização cruzada em torno do ângulo mágico com amplitude variável
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura com Scanning Electron Microscopy.
ICP-OES	Indução de plasma acoplada com emissão ótica.
RJ	Rejeito de carvão mineral
SCE	Eletrodo de referência de calomelano
h	Hora
V	Tensão
Mesh	Unidade de medida do tamanho de partículas
IHSS	Sociedade internacional de substancias húmicas
IA	Índice de aromaticidade
IH	Índice de hidrofobicidade
S_n	Desvio padrão
n	numero de dados
$t_{95\%}$	T- student para um intervalo de confiança do 95%
E	Erro
x	Média dos dados
t	tempo
T	Temperatura

Pt/Ir	Eletrodo de Platina/Irídio
CTC	Capacidade de troca catiônica
C _C	Concentração de carbono
EPA	Agencia de proteção ambiental dos Estados Unidos
R ²	Coeficiente de determinação
CC	Corrente-continua
CA	Corrente-alternada
AH-RJ	Ácido húmico produzido a partir de rejeito de carvão mineral
MOS	Material orgânico do solo