Materiais e Métodos

4.1.

Etapa I: Funcionalização do rejeito do carvão mineral (RJ)

O rejeito de carvão mineral pode se constituir em um precursor de ácido húmico. Nesta etapa I, foram utilizadas diferentes métodos de funcionalização do carvão. Em seguida foram realizados os testes de extração e fracionamento (Etapa II) das substâncias húmicas (SH's), conforme ao procedimentos sugeridos pelo IHSS (STEVENSON et al., 1994).

Antes de funcionalizar o carvão pelos métodos propostos, a amostra de RJ foi seca a 60^oC por um tempo de 48 h, aproximadamente, para assegurar que toda água fosse retirada sem levar os compostos voláteis. Após secagem as amostras foram moídas em moído de almofariz com pistilo motorizado para homogeneização. Em seguida foram peneirados em malha de 20, 100, 150 e 250 mesh. Todavia, a maioria dos testes foi realizada utilizando a fração mais fina (<0,057mm) visto que oferece melhor o contato com as soluções oxidantes, utilizadas durante a funcionalização. Esta etapa foi conduzida através de métodos identificados como processos químicos (PQ), eletroquímico (ELE) e autoclave (PRESS), conforme descrito mais adiante.

Para a produção de SH foi empregado o rejeito de carvão mineral (RJ) proveniente da bacia carbonífera metropolitana de Santa Catarina no sul de Brasil, que tem em sua composição 16% de carbono e 3% de enxofre. Sob o ponto de vista geológico, o RJ é da Camada Barro Bonito, formada por arenitos finos e médios, quartzitos permeáveis, sendo encontrado nas coordenadas UTM 399952,50m E e 6658041,52m S.

O trabalho experimental de tratamento das amostras realizou-se nas instalações do DEMa/PUC-Rio e os métodos analíticos utilizados foram TG,

HCNS, FTIR, ¹³C RMN, ICP-OES MEV/EDS, disponíveis em diferentes Instituições (UFRJ, USP, PUC-Rio).

A extração do AH foi implementada após a funcionalização que, por sua vez, foi conduzida utilizando diferentes métodos/reagentes: processos químicos (aplicou-se as soluções de HNO₃, NaOH, HCl e H₂SO₄), eletroquímicos (com eletrólitos de H₂SO₄ e NaOH) e uso de autoclave (em solução de NaOH, HNO₃ e HCl). A Figura 5 procura ilustrar a rota do procedimento experimental voltado para a funcionalização e extração.



Figura 5 Ilustração do procedimento experimental: extração AH e AF-Like e métodos de caracterização.

4.1.1. Funcionalização por processo químico (PQ)

A funcionalização do RJ por processos químicos foi baseada na metodologia descrita por TROMPOWSKY et al., (2005). Utilizou-se a proporção de 2g de carvão para 20 mL de HNO₃ a 25% (m/m), num Erlenmeyer de 500 mL, suspensão sob refluxo durante 4 horas. A seguir a suspensão foi mantida em temperatura ambiente, por um tempo de 12 h. Os ensaios foram realizados em batelada de quatro, conforme ilustrado na Figura 6.

No estudo deste processo foi executado um planejamento experimental 3³ para avaliar o efeito das variáveis independentes [razão sólido/solução, concentração de oxidante (C) e tempo (t) de reação, em três níveis, utilizando-se como referência as condições estabelecidas por TROMPOWSKY *et al.* (2005) (Tabela 3).

A partir dos resultados obtidos nos testes com solução de HNO_3 foram estabelecidas as condições experimentais para os processos de extração de SH com os demais reagentes (soluções de NaOH, HCl e H₂SO₄).

Tabela 3 Níveis das variáveis independentes dos testes de funcionalização por processo químico com HNO₃.

Variáveis .	Níveis		
	-1	0	+1
Razão Sólido/Solução (g RJ / ml)*	1/10	1/20	1/40
C HNO ₃ (% v/v)**	10	20	40
t (h)***	2	5	10

*Razão da massa do rejeito de carvão mineral entre volume da solução
**Porcentagem de HNO₃ na solução

*** Tempo de reação em horas





Figura 6 Conjunto de placa aquecedora, erlenmeyer com Tubo de refluxo acoplado em serie.

A Figura 7 apresenta o esquema simplificado para extração e purificação do AH e AF-Like, ao se adotar a funcionalização pelo método de processos químicos com soluções de NaOH, H₂SO₄, HCl e HNO₃.



Figura 7 Esquema simplificado da extração e purificação do AH e AF-Like. Funcionalização via PQ.

4.1.2. Funcionalização por Eletrooxidação

A funcionalização do RJ pelo processo eletroquímico foi baseada em LALVANI et al., (1985) e a Patente número 4, 592,814 descrita por VAUGHAN, et al., (1986). Esses autores relataram que o potencial termodinâmico reversível da célula a 25°C e 1atm é de apenas 0.21V. Por sua vez, a avaliação termodinâmica é extremamente favorável (ΔG <<0) para a produção de hidrogênio a partir da eletrólise das suspensões de carvão. Na metodologia aplicada por VAUGHAN et al., (1986), empregou-se a proporção de 5g de carvão mineral e 350mL de H₂SO₄ (40 %m/m), sob refluxo, na temperatura de 80°C, durante 24 horas, com potenciais de 0,8 e 2 Volts SCE (eletrodo de referência de Calomelano) e eletrodos de Pt/Ir. A célula da eletrólise utilizada, neste trabalho, para tratamento do RJ foi confecionada em vidro Pyrex e era composta por três partes:

Eletrodo de trabalho (anodo), o volume de compartimento foi de 500 mL, onde o RJ foi mantido em suspensão sob um eletrólito (H_2SO_4) e agitação magnética. Este compartimento tive um termômetro e um Luggin capilar preenchido com solução de KCl saturada e ligado a um eletrodo de referência calomelano (SCE);

Contra eletrodo (catodo); em compartimento separado do compartimento do anodo, por uma membrana porosa;

Eletrodo de referência de calomelano (SCE) em compartimento separado do compartimento do anodo, por um capilar com papel filtro contendo solução saturada de KCl (3M), confinando as partículas do carvão no compartimento do anodo.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em condições galvanostáticas usando uma fonte de tensão TECTROL modelo TCA 30-10XR1A. Para todos os experimentos, a célula foi montada como mostra a Figura 8, adaptado de BOTTE e SATHE (2006). O anodo e o catodo da célula electrolítica foram separados por uma membrana porosa, antes de se iniciar o

ensaio. As soluções no anodo e do catodo foram aquecidas até a temperatura de ensaio (a ser definida mais adiante) e a seguir foram homogeneizadas sob agitação magnética. Anteriormente, PATIL, DE ABREU e BOTTE (2006), demonstraram que a lâmina de Pt-Ir é o melhor eletrodo para a eletrooxidação do carvão (com base na densidade de corrente desenvolvida na célula eletrolítica do carvão numa tensão aplicada). SATHE e BOTTE (2006), avaliaram o desempenho de eletrodos construídos por eletrodeposição de metais nobres (Pt, Rh, Pt-Rh, Pt-Ir e Pt-Ir-Rh) em substratos de fibra de carbono que apresentam uma grande área disponível para a reação. Os resultados obtidos por esses autores confirmaram que Pt-Ir, foi um dos melhores eletrodos entre aqueles testados para a oxidação do carvão para o CO₂. Baseando-se em resultados relatados por SATHE e BOTTE (2006), o eletrodo utilizado como anodo neste estudo foi de platina (Pt) 99,95%, na forma de lâmina de 4x4x0,5 cm. Também foi testado um eletrodo de tipo espiral de 1 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento feito de uma liga de Pt/Ir 90/10% (Heraeus Inc). O eletrodo do catodo é semelhante ao do anodo e consistiu de um cilindro de Pt de 1 mm de diâmetro e 4 cm de comprimento. Em cada compartimento foi instalado um condensador no qual os gases da célula eram coletados em água e o vapor de água condensado. O sistema trabalhou com potenciais de 0,8; 1 e 2 V, adicionando-se soluções de Fe⁺² (FeSO₄) e Fe⁺³ (FeCl₃). Foram avaliadas as variáveis; temperatura de trabalho, concentração do eletrólito e o tempo de reação a fim de se identificar as condições adequadas para a extração de maiores rendimentos de AH. Um termômetro foi utilizado para controlar a temperatura da célula, conforme ilustrado na Figura 8.



Figura 8 Célula eletroquímica com os compartimentos para o catodo, anodo e eletrodo de referência (SCE), acoplado aos condensadores.

Neste estudo, executou-se um planejamento experimental 3³ na avaliação das variáveis independentes: temperatura de reação (°C), concentração de eletrólito (ácido sulfúrico) (C), tempo de reação (t), em três níveis (Tabela 4). O nível central dos valores empregados nesse estudo foi aquele utilizado na patente 4,592,814 de VAUGHAN et al. (1986).

Tabela 4 Níveis das variáveis independentes dos testes de funcionalização por eletrolises em H_2SO_4 .

Variáveis	Níveis			
	-1	0	+1	
T* (°C)	25	80	100	
C** H ₂ SO ₄ (% v/v)	10	20	40	
t*** (h)	5	10	20	

* Temperatura de reação, **Porcentagem de H₂SO₄, *** Tempo de reação

A eletrólise foi realizada num potencial de 1,2V (para evitar a decomposição da água) e a concentração de carvão foi mantida a 0,015 g/mL. As

concentrações de ácido e de carvão estão entre os valores mais baixos relatados na literatura (MURPHY et al., 1995). Tem sido relatado que os componentes menores ou impurezas presentes no carvão, podem ajudar a oxidação de carvão (DHOOGE, 1983). Mais recentemente PATIL, BOTTE (2006), relataram que durante a adição dos íons de Fe³⁺ e Fe²⁺, a densidade de corrente aumentou de 10 a 12 vezes em comparação ao trabalho de FAROOQUE e COUGHLIN, (1982). Assim, os íons Fe²⁺ (100 mM de FeSO₄) e Fe³⁺(100 mM de FeCl₃) foram também adicionados à solução anódica durante a eletrooxidação. A solução catódica permaneceu com H₂SO₄ de 40%. Foram utilizados dois reatores eletroquímicos com as mesmas características físicas e eletroquímicas. Na Figura 9, é apresentado o esquema simplificado da extração e purificação do AH e AF-Like ao se adotar a funcionalização pelo método eletroquímico.



Figura 9 Esquema simplificado para extração e purificação do AH e AF-Like. Funcionalizado via ELE.

Nos testes para a eletrooxidação do RJ usando como eletrólito a solução de NaOH, foram empregados os parâmetros otimizados por LALVANI et al., (1985), e os obtidos a partir de eletrooxidação com H₂SO₄. Usaram-se dois reatores eletroquimicamente semelhantes em características físicas e manteve-se constante o tempo de reação de 12 h, razão sólido/solução de 0,02 g RJ/mL e tamanho de partícula < 0,057 mm. Os parâmetros avaliados foram temperatura (25, 80 e 100° C), concentração do eletrólito (0,1; 0,5 e 1M de NaOH) e tensão de 1,2V (V Vs SCE).

4.1.3.

Funcionalização utilizando autoclave

A funcionalização do RJ utilizando pressão foi realizado num reator batelada (autoclave) automatizado marca PARR 4842, acoplado com termopar, agitador, manômetro e um condensador (Figura 10). Aplicou-se uma pressão superior ao ambiente (18 bar) tendo em vista criar uma elevada movimentação de íons de O_2 , N_2 , e carbono gerando uma maior intensidade de impactos entre eles e assim, promovendo as ligações C-O, C-N, etc.



Figura 10 Reator PARR 4842, com compartimento de pressão e controle automatizado de temperatura e pressão.

No estudo deste processo, foi executado um planejamento experimental 3² para avaliar o efeito das variáveis independentes: concentração de soluções (HCl,

NaOH e HNO₃) e tempo de reação (t). A temperatura foi mantida constante em 200° C, conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5 Níveis das variáveis independentes dos testes de funcionalizaçãoutilizando autoclave com NaOH.

Variáveis	Níveis			
	-1	0	+1	
T (°C)*	200	200	200	
C NaOH M**	0.1	0.5	1	
t (h)***	2	5	10	

* Temperatura de reação em Celsius

**Concentração de NaOH em molaridade

*** Tempo de reação em horas

Na Figura 11 apresenta-se o esquema simplificado da extração e purificação do AH e AF-Like ao se adotar a funcionalização pelo método de alta pressão com soluções de NaOH, HCl e HNO₃.



Figura 11 Esquema simplificado da extração e purificação do AH e AF-Like. Funcionalizado via PRESS.

4.2.

Etapa II: Extração e Fracionamento das substâncias húmicas. Obtenção de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico like (AF-Like).

A extração do AH foi baseada na metodologia citada por SWIFT 1996. Para os três métodos de pré-tratamento do RJ, a extração do AH foi realizada como descrito a seguir: Após 12 horas de repouso do RJ tratado separou-se por decantação o sobrenadante que foi descartado. O resíduo sólido foi transferido para um erlenmeyer de 500 ml e adicionou-se solução de 1M de NaOH, mantendo-se a suspensão sob agitação por 5 horas em temperatura ambiente. Em seguida, centrifugou-se a solução à 5500 rpm por 10 minutos e separou-se o sobrenadante (SH) do precipitado. Este procedimento foi repetido até que o sobrenadante ficasse incolor e límpido (8-10 extrações), coletando-se os sobrenadantes (SH) num mesmo recipiente. O extrato alcalino foi acidificado até pH<2 com solução de HCl 4 M e deixado em repouso por 24 horas. O precipitado (AH) foi separado por centrifugação do sobrenadante (AF-Like). O AH (precipitado) foi lavado 5 vezes com 50mL de água destilada e foram purificados com a solução de HF/HCl 5% (SCHNITZER, 1993) sob agitação por 2h e seguido de centrifugação (5500rpm por 10 min), repetindo-se o processo mais duas vezes. As amostras purificadas foram lavadas com solução de HCl 0,01 mol/L, novamente centrifugadas e transferidas para sacolas de membrana spectra/por MWCO 6-8000 para serem dialisadas em água deionizada a pH>5. Finalmente o AH dialisado foi congelado a -80°C num ultrafrezzer e depois liofilizado. Determinou-se a massa seca de AH, visando identificar a eficiência de extração em relação ao RJ inicial, antes de armazená-lo em um dessecador para posterior caracterização. O processo da extração e purificação esta ilustrada nas Figuras 7, 9 e 11.

Os rendimentos relativos ás obtenções do AH e do AF-Like, foram calculados a partir da massa seca(g) inicial do rejeito de carvão mineral (RJ), conforme as seguintes equações (4.1a e 4.2b).

$$Ef(\%) de AH = \frac{m_{AH}}{m_{carvão RJ inicial}} x100$$
(4.1a)

$$Ef(\%) de AF = \frac{m_{AF}}{m_{carvão RJ inicial}} x100$$
(4.1b)

Onde:

%Ef é percentagem de eficiência na produção de AH ou AF-Like.

No cálculo da massa do AF-Like produzido empregou-se a equação (4.2), que indica a massa inicial do RJ subtraída da massa: do material metálico (7,2% da massa inicial do RJ), da umidade (5,1% da massa inicial do RJ) e do AH obtido. $m_{AF-Like} = m_{carvão inicial (RJ)} - m_{carvão final (RJ)} - 0,051x (m_{carvão inicial (RJ)})$

$$-0.072 x (m_{carvão inicial (RJ)})) - m_{AH}$$
(4.2)

Onde:

0,051 x (m_{carvão inicial (RJ)}); massa da umidade no RJ.

·- 、

0,072 x (m_{carvão inicial (RJ)}); massa do material metálico no RJ.

mAH; massa de AH produzido

No tratamento estatístico realizou-se o calculo do erro (E), repetitividade (Re), coeficiente de variação (C_v) e incerteza, pelas seguintes equações.

$$Re = t_{95\%} x \sqrt{2} x S_n$$
 (4.3)

$$U_{\bar{x}} = t_{95\%} x \left(\frac{S_n}{\sqrt{n}}\right) \tag{4.4}$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{S}_{\mathbf{n}} \tag{4.5}$$

$$C_{\rm v} = \left(\frac{{\rm S}_{\rm n}}{\bar{\rm x}}\right) {\rm x} \ 100 \tag{4.6}$$

Onde:

Re: Repetitividade (medida de dispersão que ajuda na comparação de distribuições diferentes);

t: t-student é uma distribuição de probabilidade estatística, onde para 3 graus de liberdade á 95% de confiança é de t=4,303.

- S_n: Desvio padrão;
- \overline{x} : Meia das repetições dos dados;
- E: Erro sistemático;
- $U_{\bar{x}}$: Incerteza padrão da meia;
- n: número total de determinações;
- C_v: Coeficiente de variação.

Os dados para calcular estes valores estatísticos, foram obtidos em triplicatas em condições estabelecidas para cada método. Na análise dos dados utilizaram-se os software Microsoft Excel 2010 e Origin 5,1.

Etapa II: Caracterização química e estrutural dos ácidos húmicos (AH's) obtidos a partir do rejeito de carvão mineral (RJ)

Os Ácidos Húmicos (AH's) desempenham um papel fundamental na gênese do solo e na dinâmica geoquímica de elementos metálicos. Suas características químicas, físicas e estruturais são importantes para uma comparação dentre os AH's extraídos de diferentes precursores ou métodos com aqueles oriundos do solo. Para estes, uma das propostas mais recentes é de Conte e seus colaboradores (CONTE, PICCOLO E PATTI, 2006), que definem o AH como um agregado supramolecular de moléculas menores com funcionalidade heterogênea, mantidos juntos por interações hidrofóbicas fracas e ligações de hidrogênio. Na atualidade é conhecida como micela formada por moléculas de estrutura menor.

A principal dificuldade em se estudar as propriedades dos AH's e suas interações com outros componentes orgânicos e inorgânicos se refere à complexidade química dessa substância. Os AH's apresentam diversas estruturas e composições elementares, decorrentes de sua origem e do método de extração utilizado. Essa diversidade estrutural confere propriedades diferentes a moléculas de AH. Consequentemente, é grande a importância da caracterização e da determinação das propriedades químicas e físicas desse material por diferentes técnicas.

Portanto, esta etapa tem como objetivo principal a caracterização química e física dos AH's extraídos a partir de diferentes métodos de funcionalização (PQ, ELE e PRESS) do RJ. Várias técnicas analíticos foram empregadas, tais como análise elementar, espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TGA) (abundância relativa do carbono mais ou menos lábil), microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Morfologia da superfície do AH) e ressonância magnética nuclear de ¹³C CP/MAS, cujos resultados permitem uma comparação das características dos produtos obtidos pelos diferentes métodos de funcionalização utilizados. Algumas correlações dentre as informações obtidas pelas diferentes técnicas de analise/caracterização foram testadas. Dentro de deste quadro, foram utilizados na caracterização dos AH's produzidos a partir do RJ, métodos espectroscópicos, térmicos, titulométrico e microscópicos. Por sua vez, os AH's utilizados nas caracterizações foram:

- ✓ AH obtido pelo método PQ, na temperatura de borbulhamento da solução, tempo de reação de 5h, concentração de 40% H₂SO₄, HNO₃ e HCl e 1M de NaOH.
- ✓ AH obtido pelo método ELE, na temperatura de 80°C, tempo de reação de 12h, concentrações de 40% H₂SO₄ adicionado 4.10⁻⁶M de Fe⁺² e Fe⁺³ e 1M de NaOH, tensão de 1,2 V e eletrodo de Pt.
- ✓ AH obtido pelo método PRESS, na temperatura de 200°C, pressão de 18 bar, tempo de reação de 5h e nas concentrações de 0,5M de NaOH e HCl.

4.3.1. Determinação do teor da acidez total

Adicionou-se num erlenmeyer de 250 mL 50 mg de AH e 20 mL de solução de 0,125 M de Ba(OH)₂ livre de CO₂. Preencheu-se o erlenmeyer com gás nitrogênio, para a remoção do CO₂, e tampou-se com tampa de polipropileno (PP). Agitou-se a mistura por 24 horas. A solução foi filtrada em filtro whatman # 42 e o resíduo foi lavado com água livre de CO₂. Titulou-se a mistura filtrado/água de lavagem com solução padrão de HCl 0,5 M, sob atmosfera de N₂, até pH 8,4, com auxílio dum medidor de pH (ABREU et al., 2009).

Simultaneamente foi realizada uma prova em branco seguindo o mesmo procedimento descrito, sem a adição de AH.

Todos os ensaios foram executados em duplicados e as respostas foram dadas em função das médias das análises, excluindo possíveis erros sistemáticos, a quantidade de acidez total foi calculada conforme a equação (5.1).

$$\frac{(V_{b} - V_{a}) \times M_{HCl} \times 1000}{\text{mg de amostra}} = \text{Acidez total}\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\text{AH}\right)$$
(5.1)

Onde:

 V_b : volume de HCl na titulação pelo branco, V_a : volume de HCl na titulação pela amostra, M_{HCl} : a concentração do HCl.

4.3.2. Determinação do teor da acidez carboxílica

Adicionou-se em um erlenmeyer de 250 mL, 50 mg de AH e 50 mL de solução de acetato de cálcio 0,2 M livre de CO₂. Preencheu-se o erlenmeyer com gás nitrogênio para a remoção do CO₂ e tampou-se com rolha PP. A seguir a suspensão foi agitada por 24 horas. A solução foi filtrada com papel filtro whatman # 42 e o resíduo lavado com água livre de CO₂. Titulou-se a mistura filtrado/água de lavagem com solução de NaOH 0,1 M até pH 9,8, com auxílio de um medidor de pH.

Simultaneamente foi realizada uma prova em branco seguindo o mesmo procedimento descrito, sem adição de SH.

Todos os ensaios foram executados em duplicatas e as respostas foram dadas em função das médias das duas análises. O cálculo do teor dos grupos carboxílicos foi conforme a equação (5.2).

$$\frac{(V_{b} - V_{a}) \ge M_{NaOH} \ge 1000}{\text{mg de amostra}} = \text{Grupos COOH}\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\text{AH}\right)$$
(5.2)

Onde:

V_a: volume de NaOH na titulação pela amostra,
V_b: volume de NaOH na titulação pelo branco,
N_{NaOH}: concentração do NaOH

4.3.3. Determinação do teor da acidez fenólica

A acidez fenólica é obtida pela diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica, conforme a equação (5.3).

Acidez total
$$\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\text{AH}\right)$$
 – Grupos COOH $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\text{AH}\right)$
= Grupos OH fenólicos $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\text{AH}\right)$ (5.3)

Para evitar contaminação com o CO_2 atmosférico, todas as titulações foram efetuadas em atmosfera inerte, empregando-se um aparato indicado por PRADO *et al.*, 1999 (Figura 12).



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).

4.3.4. Determinação do pH

Transferiu-se 10 cm³ de amostra sólida de RJ, para tubos de centrifuga, adicionou-se 25 mL de água destilada, agitou-se mecanicamente durante quinze

minutos, após 30 min precedeu-se a leitura do pH (Analiser 300M) em dobro (EPA 9045, 2004).

4.3.5.

Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas do AH foi determinado gravimetricamente pelo aquecimento de 1g de amostra em forno a 900 ^oC durante 5 h, em duplicata.

4.3.6.

Análise de CTC (capacidade de troca catiônica) efetiva

O CTC representa a quantidade total de cátions retidos na superfície dos AH ($Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ + Al^{3+}$).

Era colocados 1,25 g de AH em erlenmeyer de 250 mL e adicionado 125 mL da solução de acetato de amônio (90%). O frasco foi fechado com rolha de borracha e agitado durante 24 horas. Após repouso durante toda a noite, o frasco era centrifugado e o sobrenadante separado para a determinação dos íons (Ca²⁺+, Mg2⁺, Na⁺, Al⁺³) por ICP-OES (Perkin Elmer 5400) (EMBRAPA et al., 1979).

A CTC pode ser classificada como: baixa, menos de 10 $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$; moderadamente baixa 10-20 $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$; moderadamente alta 20-30 $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$; alta, 30-50 $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$; e muito alta, mais de 50 $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$ (EMBRAPA 2004).

4.3.7.

Análise Elementar

Os teores de C, N, H e S dos AH foram determinadas por combustão seca em analisador elementar (modelo Flash EA 1112 series CHNS-O, marca Thermo Electron Corporation). Foram analisadas amostras de 1-10mg de AH, o padrão de referência foi a acetanelida (C: 70,19%, H: 4,15%, N: 10,19%). Os teores de O foram obtidos por diferença, após descontar o teor de cinzas avaliado pelo método 5.3.4 (equação 5.4).

As relações ponderais de H/C, O/C, O/H e C/N, são úteis para: (1) identificar os tipos de ácido húmico; (2) monitorar as mudanças em sua estrutura; (3) estabelecer separações entre os ácidos húmicos (AH's) e ácidos fúlvicos (AF-Like). As relações H/C e O/C são consideradas os melhores indicadores para a comparação entre os tipos de material orgânico (petróleo, graxa, carvão, etc.), esta relação é muito utilizado no diagrama de Krevelen. A razão de H/C > 1,3 indica a presença de substâncias não húmicas mais alifáticos e H/C< 1 são mais aromáticos (FONTANA et al., 2009).

A partir dos resultados elementar, foram calculadas a relação ponderal C:N e as razões ponderais de H:C e O:C, pelas equações 5.5 a 5.8.

Teor de oxigênio %O = 100% – %C – %H – %N – %S – %MI (5.4) MI: Material Inorgânico

Razões atômicas:
$$\frac{H}{C} = \begin{pmatrix} \frac{\% C}{12} \\ \frac{\% H}{1} \end{pmatrix}$$
 (5.5)

$$\frac{C}{N} = \begin{pmatrix} \frac{\% C}{12} \\ \frac{\% N}{14} \end{pmatrix}$$
(5.6)

$$\frac{0}{c} = \begin{pmatrix} \frac{960}{16} \\ \frac{96C}{12} \end{pmatrix}$$
(5.7)

$$\frac{0}{H} = \begin{pmatrix} \frac{900}{16} \\ \frac{90H}{1} \end{pmatrix}$$
(5.8)

4.3.8.

Análise por Espectroscopia de FTIR (Infravermelho de transmissão com transformada de Fourier)

Os espectros de FTIR foram obtidos em espectrofotômetro FTIR 89282, Perkin Elmer spectrometer do laboratório de LABSPECTRO (Departamento de química PUC-RIO), em pastilhas da mistura de 5 mg AH, e 500 mg KBr, manufaturadas sob 10000 kg/cm² de pressão, durante 2 minutos. A resolução espectral foi de 4 cm⁻¹ na faixa de 400 - 4000 cm⁻¹, com aquisição de 64 scan por amostra. Previamente todas as amostras foram secas a 60^oC durante a noite. Os resultados obtidos nos espectros foram tratados com os programas Origin. 5,1 e Microsoft Excel 2010. Para calcular os índices no FTIR foi utilizado a intensidade de absorção. O índice de aromaticidade ($I_{C=C}/I_{C-H}$ CHEFETZ et al., 1998) foi a relação da intensidade de absorção em torno da região 1630 cm⁻¹ e a intensidade de absorção em 2920 cm⁻¹. Para o índice de hidrofobicidade (I_{apolar}/I_{polar} adaptado a FREIXO, CANELLA e MACHADO, 2003, dividiu-se a intensidade da absorbância de 2928 cm⁻¹ correspondente ao estiramento C-H do agrupamento alifático e pelo teor de C na forma de fração do AH (DIAS et al., 2007). Estas intensidades foram calculadas a partir do software Origin 5.3 após estabelecer-se uma linha base entre o início e final de cada pico em estudo. As intensidades relativas são calculadas dividindo-se a intensidade de um pico distinto (por exemplo, em torno de 2920, 1720, 1630, 1540, 1080 cm⁻¹) pela soma das intensidades de todos os picos estudados, sendo o resultado multiplicado por 100 (Figura 13). Os parâmetros utilizados para a determinação de uma dada intensidade de pico foram as seguintes: Base1/pico/Base2(todos em cm⁻¹) 3100/2920/2800; 1800/1720/1700; 1700/1630/1500; 1600/1540/1490; 1200/1080/900 (DICK et al., 2011).



Figura 13 Exemplo do espectro FTIR com intensidades relativas calculadas.

4.3.9. Análise por Termogravimetria (TGA)

Previamente os análises de TGA as amostras foram secas durante 1 dia na estufa a 60°C, depois deixados no dessecador. A termodecomposição dos AH's foi realizado no analisador termogravimétrico modelo TGA 50 SHIMADZU termogravimetric Analizer, sob atmosfera de ar estático, nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 10°C/min, até atingir a temperatura de 900°C. Os dados foram analisados no software TA-60WS. O termograma informa a decomposição mássica do AH. A perda de massa até a temperatura de 105°C é relativo á umidade e o resíduo ao final da termodecomposição >900°C pode-se considerar cinza ou estruturas altamente condensáveis.

O quociente da perda de massa entre a região de 400–650°C (Evento II: estruturas aromáticas), e pela região de 105–400°C (Evento I: estruturas alifáticas) foi calculado e denominado índice termogravimétrico (BENITES et al., 2005). Para temperaturas 650 -900°C (Evento III – núcleos aromáticos) estruturas aromáticas muito estáveis, ou seja, termicamente recalcitrantes (DUGUY et al., 2010), o maior índice indica maior recalcitrância ou maior estabilidade do AH (HENRIQUE et al., 2011).

4.3.10.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ¹³C no estado sólido com polarização cruzada e ângulo mágico com amplitude variável (VACP/MAS RMN ¹³C)

Os espectros de CP/MAS RMN ¹³C dos AH's produzidos pelos métodos (PQ, PRESS e ELE), foram obtidos num espectrômetro RMN (Bruker AV-400, sonda de 4 mm MAS) de polarização cruzada na rotação no ângulo mágico com amplitude variável (VACP/MAS), no estado sólido. Foram aplicados os seguintes parâmetros: 14.000 Hz de velocidade de rotação do rotor, tempo de contato 1 ms, tempo de aquisição 2 ms e 4000 scan. As amostras foram acondicionadas em porta amostras (rotores) de 3,2 mm de zircônia com tampa de Kel-F. Foram utilizados aproximadamente 100 mg de amostra previamente secas a 60°C.

Para a interpretação dos espectros de ¹³C VACP/MAS-RMN o intervalo de deslocamento químico dividido nas seguintes regiões principais de ressonância. Alquil-C (0-45 ppm); C metoxil e N-C (45-60 ppm), C O-alquil (60-90 ppm), C di-O-alquil (90-110 ppm), C aromático (110-145 ppm), C fenólico (145-160 ppm), C carboxila (160 -185ppm) e C carbonil (185-200ppm) (MATHERS et al., 2003). A integração das áreas de cada grupo funcional foi obtida com software do aparelho Brucker 400. Calculou-se a partir de estes dados ou grau de aromaticidade (A%) (Knicker et al., 2004):

$$\%A = \frac{(\%\ 110\ -\ 160\ ppm)x\ 100}{(\%\ 0\ -\ 160\ ppm)} \tag{5.9}$$

Para o experimento o controle de qualidade da calibração do equipamento foi realizado com adamantano (99,9% de pureza).

4.3.11.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

As imagens de MEV foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura (MEV) (HITACHI 600 acoplado a uma EDS), a amostra foi fixada na fita metálica adesiva. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 15 KeV. As imagens forneceram informação sobre a morfologia e purificação dos AH's. Mediante os resultados obtidos via EDS, verificou-se a razão O/C obtida via análise química elementar, avaliando-se também de forma semi-quantitativa a composição dos AH's em relação ao C e O, bem como a presença de contaminantes metálicos, como, por exemplo, Si, Fe, Al, F, Cl e Na.

Para a análise de MEV as amostras de AH produzidas foram secas em pH <2. Para a quantificação dos teores dos elementos pelo EDS o feixe de elétrons incide na superfície das amostras em áreas selecionadas da micrografia obtida. Neste contexto, aumentos de 300x foram empregados para a determinação da composição global dos AH's.

Determinação de metais por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplada indutivamente (OES-ICP)

Para determinar a concentração de metais no RJ e para determinar a CTC dos AH's, foi utilizado o espectrômetro ICP-OES Perkin Elmer ótima 6000. Para o tratamento na extração de metais empregou-se o método EPA-200.7 (2004) (FERRARINI, 2007).

Foram pesados 1g de amostra num Becker de 250 mL e adicionaram-se 4 mL de HNO_3 50% e 10 mL de HCl 25%. Seguidamente colocou-se o beaker tampado com vidro de relógio numa placa quente por 60 min, na temperatura de refluxo de 95°C. Após resfriar filtrou-se todo num beaker de 100 mL seguidamente foi analisado pelo OES-ICP.

4.4.

Etapa IV: Teste exploratório para a aplicação do AH na remoção de chumbo (Pb) de efluente sintético.

O descarte de efluentes industriais contendo metais pesados é desfavorável para o meio ambiente. Atualmente, alternativas tem sido propostas com o intuito de tratar os referidos efluentes a partir da captação dos contaminantes metálicos. Muitas destas técnicas utilizam materiais orgânicos como adsorventes e, neste contexto, o ácido húmico pode ser considerado como uma alternativa promissora.

Estudos indicam que as adsorções entre metal-AH ocorrem preferencialmente em pH baixo (em torno de 2 - 4). Assim, estes se aglutinam, facilitando a adsorção, ao contrario do que aconteceria em pH elevado (COLES et al., 2006).

Visando uma possível aplicação do AH (obtido do RJ) no tratamento de efluentes foi realizado um estudo preliminar conforme a metodologia descrita a seguir.

A partir do nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂) preparou-se um litro de solução contendo Pb na concentração de 1000 mgL⁻¹. Filtros de membranas de 0,45 um (celulosa) foram ajustados em tubos de centrifuga sobre as quais foi acomodado o pó do ácido húmico obtido (utilizando processos químicos), nas proporções massa-massa de 1:0; 0,1:1; 0,5:1; 1:1 e 1:2 g Pb / g AH. Escoou-se estão a solução contendo íons de chumbo através da camada de AH. Os testes foram realizados em duplicata incluindo um branco (relação 1:0), para atuar como referência de controle para possível risco de contaminação da solução pelo próprio AH. Para aumentar o tempo de contato entre a solução e a matriz sólida, agregou-se o filtro de celulosa sob a camada do AH. Foram utilizados duas vazões (0,06 e 0,67 mL/min) através da camada formada e para mantê-las a solução contendo Pb escoava mantendo o seu volume inicial sobre a citada camada. A Figura 14 ilustra a camada formada por AH/filtro membrana/filtro celulosa e o procedimento experimental utilizado nestes testes de adsorção. As amostras passantes pela camada de AH foram coletadas para cada ensaio, tomou-se alíquotas que foram diluídas 10x em balões volumétricos de 50 ml. A seguir, por meio de espectrometria de emissão atômica (ICP OES) analisou-se o teor de chumbo ainda contido na solução. Todos os testes foram realizadas em soluções de pH <4.



Figura 14 Esquema dos experimentos de adsorção em fluxo continuo.

A remoção de Pb^{+2} pelo AH para as condições no equilíbrio foram determinadas pela equação (6.1).

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} x 100$$
 (6.1)

Onde:

R representa a remoção de íon metálico pelo AH (%);

 C_0 representa a concentração inicial do íon Pb (mgL⁻¹);

 C_{f} representa a concentração final do íon Pb (mgL⁻¹);