# 5.

## Resultados e discussão

5.1.

Etapa I e II: Eficiência na extração de substancias húmicas (AH e AF-Like) para as diferentes formas de funcionalização

5.1.1.

**PQ: Processos químicos** 

### 5.1.1.1.

#### PQ: Funcionalização pelo HNO<sub>3</sub>

No Anexo 1, estão fornecidas as médias e os desvios padrão (σ) dos 27 ensaios realizados em duplicata, realizados para cada combinação de fatores (razão solido/solução, concentração de oxidante, tempo de reação) totalizando 54 ensaios.

A Figura 15, pode-se verificar o efeito das variáveis, concentração das soluções, relação sólido/solução e tempo de reação, em relação ao rendimento obtido nas extrações subsequentes. Em linhas gerais, pode-se dizer que a eficiência na produção do AH foi mais afetada pela concentração de HNO<sub>3</sub>, seguido do tempo e finalmente da relação sólido/solução. A maior eficiência na produção de AH foi obtida com a maior concentração de HNO<sub>3</sub> (40%). Para a maioria das experiências o tempo de 5 h apresentou um discreto aumento em relação aos ensaios de 2 h e a variação da razão solido/solução não afetou significativamente a eficiência da extração de AH. Desta forma, a condição inicial selecionada, a qual obteve um rendimento de 22% de AH com a solução de HNO<sub>3</sub> foi: tempo de reação de 5 h, concentração do HNO<sub>3</sub> de 40%, e relação de sólido/solução de 1:20. Estas condições servirão para avaliar outros parâmetros como a granulometria do sólido (9, 100 e 250 mesh) e também serão empregados

para avaliar a eficiência na produção de AH com as soluções de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl.

A eficiência da produção de AF-Like foi em geral muito baixa (<4%) e foi pouco afetado pelos parâmetros testados.



**Figura 15** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função do tempo para diferentes concentrações de  $HNO_3$  e razão solido RJ/solução (tamanho de partícula <0,057mm).

A Figura 16 mostra a eficiência da extração de AH e AF-Like aumentou em função do tamanho da partícula. Observa-se para ambos os casos a extração é máxima para as menores partículas (0,057mm), embora, percentualmente, o efeito sobre a extração do AF-Like seja mais significativo. Tal fato esta associado com a maior área de contato disponível para a funcionalização, o que vai se refletir no processo de extração do AH e AF-Like.



**Figura 16** Eficiência da extração de AH e AF em função do tamanho de partícula (HNO<sub>3</sub> 40%, tempo de reação de 5 h e solido/solução 1:20).

## 5.1.1.2.

## PQ: Funcionalização com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Conforme mencionado, as condições fixas de funcionalização com  $H_2SO_4$ , para a subsequente extração das SH's foram: 2 g de rejeito de carvão mineral (RJ), 5h de reação na temperatura de borbulhamento sob agitação com 0,057 mm de tamanho de partícula e relação sólido/solução de 1:20. A Figura 17 mostra a eficiência da produção de AH e AF-Like em diferentes concentrações de  $H_2SO_4$ . Foi observado que a concentração de 20 % de  $H_2SO_4$  é responsável por uma eficiência máxima que corresponde a 8 %. A diminuição da eficiência com o aumento da concentração do  $H_2SO_4$  é decorrente da reação deste ácido com o oxigênio formando  $SO_2$ , diminuindo assim seu efeito oxidante. A eficiência máxima de AF-Like foi de 2,1% foi alcançada na concentração de 20% de  $H_2SO_4$ , mantendo-se constante para concentrações maiores de  $H_2SO_4$  (Figura 17).



**Figura 17** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função da concentração de  $H_2SO_4$  (temperatura de borbulhamento, tempo de reação de 5h de reação, sólida/solução 1:20 e tamanho de partícula <0,057 mm).

# 5.1.1.3. PQ: Funcionalização com HCI

As condições fixas de funcionalização com HCl para a posterior extração de AH e AF-Like foram: temperatura de borbulhamento, 5 h de reação, sólida/solução 1:20 e 0,057 mm de tamanho de partículas. A Figura 18, ilustra a eficiência na produção das SH's em função concentração de HCl. Além dos valores relativamente baixos observa-se, para o AH, um discreto aumento de rendimento com o aumento da concentração do HCl. Por outro lado, o efeito da concentração de HCl na produção de AF-Like não foi relevante para concentrações superiores a 20%.



**Figura 18** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função da concentração de HCl (temperatura de borbulhamento, tempo de reação 5h, solida/solução 1:20 e tamanho da partícula <0,057).

# 5.1.1.4.

### PQ: Funcionalização com NaOH

As condições fixas de funcionalização com NaOH para posterior extração das SH's foram razão solido/solução 1:20, tamanho de partícula <0,057 e tempo 5 h. Na Figura 19 observa-se que quanto maior é a concentração de NaOH, maior é a produção de AH no intervalo de 0,1 a 1 M. Por outro lado, a produção de AF-Like é afetado pela concentração até o valor de 0,5 M de NaOH, acima desta concentração a produção de AF-Like diminui.



**Figura 19** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função da concentração de NaOH (temperatura borbulhamento, 5h de reação, solido/solução 1:20 e tamanho de partícula <0,057 mm).

#### 5.1.1.5.

# Uma breve comparação entre as funcionalizações por processos químicos (PQ)

O processo da extração de AH a partir da funcionalização com ácidos e bases fortes, pode-se favorecer da quebra das estruturas menos resistentes do carvão (volátil), a qual gera moléculas menores que expõe grupos funcionais em sua superfície e, assim tornando-o mais suscetíveis á oxidação. O resultado em termos de rendimento de extração para cada reagente estudado está resumido na Figura 20. Observa-se que o maior percentual de eficiência ponderal foi de 18% com a solução de HNO<sub>3</sub> de 40%. Por outro lado, o menor rendimento na produção de AH e AF-Like, foi obtida com soluções de HCl atingindo 2% e 1%, respectivamente. O pré-tratamento com as soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH levou a uma eficiência de produção de AH's de 5,2 e 3,6%, respectivamente.



**Figura 20** Relação da eficiência da produção de AH e AF-Like entre as soluções empregadas no método PQ (temperatura de borbulhamento, tempo de reação de 5h, sólido/solução 1:20 e tamanho de partícula <0,057 mm).

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise estatística com os seguintes parâmetros: repetitividade (Re), Coeficiente de variação (Cv), Erro (E) e a incerteza padrão ( $U_{\bar{x}}$ ), conforme as equações 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, apresentadas na seção 4.2.

Observa-se que com as soluções de HNO3 e NaOH tem-se a menor variabilidade dos parâmetros de  $C_v$ , Re que estão dentro a faixa estabelecida de <10% de acordo com a ISO 57025, indicando que o método PQ com estas soluções tem maior precisão em sua extração. Por outro lado, os ensaios com as demais soluções geram valores fora do estabelecidas pela mesma norma.

**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.

Soluções	Eficiência médio AH	Re	C <sub>v</sub> (%)	Erro (E)	Incerteza padrão (U <sub>x</sub> )
HNO <sub>3</sub> (40%)	18,9	8,5	7,1	1,3	4,2
HCl (40%)	5,8	24,9	16,1	0,4	2,5
$H_2SO_4$ (40%)	6,7	6,2	13,6	1,1	3,1
NaOH (1M)	5,8	1,8	5,1	0,4	0,9

# 5.1.2.

#### ELE: Funcionalização por eletrooxidação

#### 5.1.2.1.

# ELE/Eletrólito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Efeito da concentração do ácido, temperatura e tempo.

No Anexo 2 estão fornecidas resultados numéricos obtidos para cada combinação dos fatores (concentração do eletrólito, temperatura e tempo) e que correspondentes aos 27 ensaios.

O mecanismo das reações com  $H_2SO_4$  e a estequiometria não balanceada, na eletrooxidação do RJ ocorrem de acordo com as equações 4.7 (anodo) e 4.8 (catodo). A reação global é dada pela equação (4.9) (adaptada YOLANDA et al., 2007).

Anodo  

$$(n + 1)_{n}C + 2H_{2}O + 4H^{+} \rightarrow CO_{2} + (R - COOH)_{n} + 4e^{-} \qquad (4.7)$$
Catodo

$$4\mathrm{H}^+ + 4e^- \to 2\mathrm{H}_2 \tag{4.8}$$

Reação global

$$(n+1)_{n}C + 2H_{2}O + 8H^{+} \rightarrow CO_{2} + 2H_{2} + (R - COOH)_{n}$$
 (4.9)

Na Figura 21 observa-se o efeito das variáveis testadas na funcionalização sobre a extração de AH. A concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tem maior efeito, seguido da temperatura e por último o tempo de eletrólise. Observa-se que nas temperaturas de 25°C e 80°C o aumento na concentração do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é responsável por um aumento na eficiência na produção de AH, atingindo-se valores entre 10 e 11% para períodos de 5 e 12 horas. Na temperatura de 100<sup>0</sup>C a eficiência máxima foi de 8% de AH e praticamente não houve diferença entre as três concentrações testadas. Possivelmente em temperaturas elevadas acontece a formação de gases sulfídricos que evaporam, diminuindo o poder de oxidação do ácido (DOHYUNG et al., 2012). O tempo de reação não apresenta alterações pertinentes em termos de eficiência para valores superiores a 12 horas. Para os AF-Like a eficiência da extração foi ainda menor, não ultrapassando 2% em nenhuma condição experimental. Desta forma, as condições selecionadas para os estudos posteriores (efeito da tensão da célula, presença dos íons  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  e do tipo de eletrodo) foram: Concentração 40%, temperatura 80°C e 12 horas de reação. Todos os testes foram realizados com partículas de RJ com tamanho <0,057 mm e 1,2 V Vs SCE.



**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 0,057 tamanho de partícula)

# 5.1.2.2. ELE/Eletrólito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Efeito da tensão da célula eletrolítica

A avaliação da influência do potencial na eficiência de produção de AH, foi realizada com os parâmetros de reação estudada e determinada no item 4.3.2.1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40%, temperatura 80°C, <0,057 tamanho de partícula, eletrôdo de Pt e 12 h tempo de reação). Na Figura 22 observa-se que o maior incremento na eficiência de produção de AH ocorre de 0,8 a 1V (V Vs SCE). A partir desse valor o aumento do potencial para 1,2 V não afeta na produção de AH. Tal fato esta relacionado com a saturação da superfície do carvão, a qual ocorre a formação de grupos funcionais de COOH<sup>-</sup> e -OH (películas de passivação) (DE ABREU et al., 2006). Por outro lado a eficiência da produção de AF-Like foi pouco afetada pela tensão, variando de 2,9 a 4,6% para aumento de potencial de 0,8 a 1V (V Vs SCE).



**Figura 22** Eficiência na extração de AH e AF-Like em função da tensão da célula (temperatura de 80°C, solução de  $H_2SO_4$  40%, sólido/solução 0,015g RJ/mL, tamanho das partículas de <0.057mm, tempo de reação de 12 h, eletrodo de Pt).

O efeito da presença dos íons  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  sobre a densidade de corrente é apresentada na Figura 23. Observa-se que para uma tensão na célula de 1,0 V a densidade de corrente aumenta com as adições de  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ . Por outro lado, o aumento da tensão não causa efeito para o eletrólito na presença de  $Fe^{+2}$ .



**Figura 23** Relação da densidade de corrente com as soluções de  $H_2SO_4$  40% com adição de Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>, nas tensões de 0.8, 1, 1.2V (eletrodo de Pt, tamanho de partícula <0,057 mm).

As maiores densidades de corrente foram obtidas para tensões na célula de 1,0 e 1,2 V e com a presença de íons  $Fe^{+3}$  no eletrólito. A eletrooxidação do RJ em presença do íon  $Fe^{+3}$  pode ser explicada pelo mecanismo proposto por XING et al., 2011, ilustrada na Figura 24.

Nesse mecanismo o contato das partículas de carvão com a superfície do anodo é muito importante, ou seja, cations  $Fe^{+3}$  adsorvem nas partículas de carvão, que são atraídas à superfície do anodo, ocorrendo então a redução de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{+2}$ , e, em paralelo, a oxidação do carvão, isto repetindo-se muitas vezes na superfície do carvão e do eletrodo. Tal processo pode ser otimizado por compostos dissolvidos a partir do carvão gerando sítios ativos na superfície para o  $Fe^{3+}$  se reduzir. Esta dissolução é favorecida por abrasão mecânica que ocorre durante colisões carvão/eletrodo (MURPHY et al., 1995).

O mecanismo proposto inclui: (I) Adsorção de  $Fe^{+3}$  sobre a superfície das partículas de carvão, (II) transporte de partículas de carvão para a superfície do anodo da célula eletrolítica, (III) eletro-adsorção de partículas de carvão na superfície do anodo através de  $Fe^{+3}$ , íons adsorvidos na superfície do carvão, (IV) Oxidação do carvão para o CO2 e AH, enquanto adsorvido  $Fe^{+3}$  é reduzido a  $Fe^{+2}$  e permanece adsorvida na superfície do eletrodo do anodo, (V) a oxidação de  $Fe^{+2}$ 

a Fe<sup>+3</sup>, regenerando a concentração de Fe<sup>+3</sup> no sistema, e (VI) passivação do carvão, devido ao crescimento de filmes na superfície da partícula de carvão. Os filmes podem evitar a adsorção dos íons de Fe<sup>+3</sup>, na partícula de carvão e/ou aumentar a estabilidade de Fe<sup>+3</sup> adsorvido o que impede a eletrooxidação na superfície do anodo (adaptado ao modelo de XING et al. 2011).



**Figura 24** Representação esquemática do mecanismo da eletrooxidação do carvão com adição de  $Fe^{+3} e Fe^{+2}$ .

O modelo proposto considera ainda a ocorrência das seguintes reações: (com estequiometria não balanceada).

Na solução:

$$Fe^{2+}$$
 + (n + 1)<sub>n</sub>C + mH<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O  
→  $Fe^{3+}$  + CO<sub>2</sub> + (m + 1)H<sub>2</sub> + (R - COOH)<sub>n</sub> (4.10)

No Anodo: 
$$Fe^{2+} + nC + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + (R - COOH)_n + CO_2$$
 (4.11)

No Catodo: 
$$2mH^+ + 2_{e^-} \rightarrow mH_2$$
 (4.12)

Neste caso, os produtos da reação podem ser os compostos orgânicos funcionalizados,  $CO_2$  e H<sub>2</sub>.

Os resultados dos testes eletroquímicos com as três soluções testadas (branco,  $Fe^{+3} e Fe^{+2}$ ), são mostrados na Figura 25(a,b). Os tempos de polarização foram 595, 1360 e 935 minutos, para os ensaios em branco,  $Fe^{+2} e em Fe^{+3}$ , respectivamente. A concentração de  $Fe^{+2} e Fe^{+3}$  foram de 4.10<sup>-6</sup> M. Os resultados mostram que o tempo de polarização em presença de  $Fe^{+3}$  foi maior em comparação com a solução em branco e com  $Fe^{+2}$ .

O tempo de polarização para  $Fe^{+2}$  é maior em relação ao ensaio em branco (0,02 g RJ/ml solução e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 40%) (Figura 25), este resultado pode ser corroborado pela maior eficiência na produção de AH em presença de íons Fe. PATIL et al., 2007, encontraram resultados similares para a eletrooxidação do carvão mineral. Os resultados demonstram que as diferenças entre os ensaios com solução Fe<sup>+2</sup> e com solução de Fe<sup>+3</sup> foram, principalmente, a oxidação de partículas de carvão e que não há componentes reativos lixiviados a partir do carvão que possam ser eletrooxidados sob as condições de operação utilizadas, exceto para os íons de Fe. As partículas de carbono parecem ser o principal componente reativo da oxidação do RJ.

Portanto, a partir destes resultados é possível estabelecer uma relação da tensão e corrente com o tempo de polarização. Na Figura 25, observa-se que durante a eletrooxidação com solução de  $H_2SO_4$  de concentração igual a 40% + Fe<sup>+2,</sup> tensão e corrente não mudam até instante 1360 min, indicando que, no referido espaço de tempo, o carvão ainda está reagindo com a solução. Por outro lado, nas outras soluções (branco e Fe<sup>+3</sup>) o processo cessa em 595 e 935 min, respectivamente, sugerindo que não há energia suficiente para estimular a reação, possivelmente em função do bloqueio da polarização pelo crescimento de filme contendo AH na superfície das partículas de carvão. Este filme evita que locais ativos do carvão reajam com o eletrodo ou com o eletrólito (PATIL et al., 2007).



**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<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup> de 4.10<sup>-6</sup>M, T = 80°C, sólido/solução de 0,02 g RJ/mL.

# 5.1.2.3.

## ELE/Eletrólito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Efeito do tipo de eletrodo

Todos os testes foram realizados a 80°C sob tensão de 1,2V SCE (VAUGHAN et. al., 1986), para um tempo de reação de 12 h, solução eletrolítica de  $H_2SO_4$  de 40% e tamanho de partículas de 0,057 mm, sob agitação constante. A eficiência na produção de AH obtida usando os eletrodos de Pt e Pt/Ir foi de 14,2% e 15,9%, respectivamente, tal como se mostra na Figura 26a. A densidade de corrente para os eletrodos Pt e Pt/Ir foi de 6,1 e 10,8 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente, o que concorda com relato de COUGHLIN e FAROOQUE, (1982). Na Figura 26b mostra-se que a maior densidade de corrente foi obtida para o eletrodo Pt/Ir,



**Figura 26** Desempenho da eletrooxidação do RJ dos eletrodos Pt e Pt/Ir em sobre a: a) eficiência de AH e b) densidade de corrente, (solução de  $H_2SO_4$  40% +Fe<sup>+2</sup> 4.10<sup>-6</sup>M, tensão 1,2V, tamanho de partícula <0,057 mm e 80°C).

## 5.1.2.4.

# ELE/Eletrólito: NaOH. Efeito da concentração de NaOH, temperatura e tempo

Nos testes de eletrooxidação do RJ com NaOH foram avaliadas os parâmetros, concentração de NaOH, temperatura de reação e a tensão de trabalho, mantendo-se constante o tempo de reação de 12h, tamanho da partícula de 0,057 mm e sólido/solução de 0,02g RJ/ml, de acordo com os testes de eletrooxidação realizados com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na Figura 27, observa-se o aumento da eficiência na produção de AH com o aumento da concentração de NaOH de 0,1 a 1M. Para a concentração de NaOH de 1M a eficiência foi de 8,79% de AH e 3,64% de AF-Like. Estes valores correspondem ao dobro dos valores obtidos com NaOH de 0,1M (4,25% e 2,16% de AH e AF-Like, respectivamente). Esses resultados indicam que com o aumento da concentração da solução de NaOH, a oxidação do carvão é mais eficiente.



**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 <0,057mm).

A Figura 28, observa-se a variação da eficiência na produção de AH, em relação às diferentes temperaturas operacionais de 25°C, 40°C e 80°C, com tensão constante de 1,2 V (V VS SCE), e solução de NaOH 1M. Observa-se que quanto maior temperatura, maior foi a produção de AH. A 80°C obteve-se uma eficiência de 8,4% na produção de AH, enquanto a 25°C a eficiência foi de 2,3% de AH. Esses resultados indicam que com aumento da temperatura, a oxidação do carvão pela NaOH é mais eficiente, corroborando os resultados obtidos por LALVANI et al., 1985. A eficiência na produção de AF-Like não foi afetada relevantemente pela variação da temperatura.



**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, tempo de reação de 12h e concentração de NaOH 1M).

A Figura 29 observa-se que em 5 h de reação, teve-se uma eficiência de 5,7% na produção de AH. Para tempos maiores do que 5 h a variação da eficiência na produção de AH não foi relevante.



**Figura 29** Eficiência na produção de AH em função ao 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).

# 5.1.2.5. ELE/Eletrolito: NaOH. Efeito da tensão da célula eletrolítica

A variação da tensão entre 0,8 e 2,0 V não afetou a eficiência na produção de AH (Figura 30). Em valores de tensão maiores do que 2,0V na eletrooxidação do carvão ocorre a produção de CO<sub>2</sub>, diminuindo assim a formação de grupos funcionais (R-COO-) (LALVANI, 1985). Da mesma forma, a eficiência na produção de AF-Like não foi afetada pela tensão e se situou entre 1,5 e 3,8% (Figura 30).



**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 de 12 h e solução de NaOH 1M).

## 5.1.2.6.

# Uma breve comparação entre as funcionalizações por eletrooxidação (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Fe<sup>+3</sup> e NaOH)

A Figura 31 encontram-se os resultados médios obtidos pelo método de eletrooxidação do carvão com diferentes soluções. O meio que promoveu a maior eficiência na produção de AH, foi a solução de  $H_2SO_4$  40% + Fe<sup>+2</sup> (4uM), atingindo o valor de 14,03%. O método que apresentou menor eficiência foi com a solução de NaOH de 1M, atingindo uma eficiência de 7,39% na produção de AH. Isto se deve porque a eletrolises do  $H_2SO_4$  libera íons de H<sup>+</sup> que acidificam a solução e causam um carregamento positivo na superfície do carvão, deixando-a

ativa para ligar-se com oxigênio, que é o elemento mais eletronegativo e abundante na solução. A produção de AF-Like apresentou maior eficiência para o meio que emprego apenas solução de NAOH 1M, cujo valor chegou a 2% (Figura 31). Já a menor eficiência na produção de AF-Like foi obtida com a solução de  $H_2SO_440\% + Fe^{+3}$  (4uM).

A partir dos resultados obtidos infere-se que os íons de  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ , atuam como catalisadores na eletrooxidação do carvão (o mecanismo e efeito do catalisador são apresentados na Figura 24). No meio de eletrooxidação contendo apenas a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40%, a eficiência na produção de AH foi a metade do que obtida em presença dos íons  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ .



**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).

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise estatística utilizando as equações 4,3; 4,4; 4,5 e 4,6. Os menores valores de Cv foram obtidos para os meios de  $H_2SO_4+Fe^{+2}$  (8,6%) e  $H_2SO_4+Fe^{+3}$  (8,5%) indicando maior precisão na extração de acordo com os lineamentos da norma Isso 5725 (Cv<10%). Por outro lado, os ensaios com as demais soluções não geraram valores aceitáveis de acordo á norma (Cv>10%).

Soluções	Eficiência media AH (%)	Re (%)	Cv (%)	Erro	Incerteza padrão (U <sub>x</sub> )
ELE-NaOH 1M	7,66	9,78	20,98	1,61	4,89
ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40%	11,97	10,58	14,52	1,74	5,29
<b>ELE-H</b> <sub>2</sub> <b>SO</b> <sub>4</sub> <b>40%</b> + $Fe^{+2}$	13,35	6,99	8,60	1,15	3,49
<b>ELE-H</b> <sub>2</sub> <b>SO</b> <sub>4</sub> 40% + $Fe^{+3}$	13,24	6,85	8,50	1,13	3,42

**Tabela 7** Resultados da análise estatística: parâmetros de repetitividade (Re), Cv, erro (E) e incerteza padrão ( $U_x$ ) (método eletroquímico nas diferentes soluções).

#### 5.1.3.

#### PRESS: Funcionalização utilizando autoclave

No Anexo 3, encontram-se todas as resultados correspondentes aos 9 ensaios, para cada combinação de fatores, realizados para o método de extração de AH por elevada pressão.

#### 5.1.3.1.

#### PRESS/Reagente: NaOH. Efeito da concentração e tempo

Na Figura 32, observa-se o efeito das variáveis independentes, tempo de reação e concentração de NaOH sobre a eficiência na produção de AH e AF-Like. Portanto após 2h de reação em meio de NaOH 0,5M, a eficiência de produção de AH foi de 13%. Enquanto que para as concentrações de NaOH de 1M e 0,1M; as eficiências, nesse mesmo tempo, foram inferiores (11% e 6% respectivamente). Para todas as concentrações de NaOH testadas, tempos de reação superiores a 2 h não promoveram aumento na eficiência da produção de AH.

Para o AF-Like, a maior eficiência foi obtida no tempo de reação de 2h e concentração de NaOH de 1M e 0,5 M. Nessas condições a eficiência atingiu 5,8% (Figura 32). Analogamente ao acorrido com AH, o aumento do tempo de reação não promoveu aumento de eficiência. A diminuição na produção de AH nas concentrações maiores de NaOH deve-se à saturação e polarização da superfície das partículas de carvão com grupos funcionalizados, os quais não

deixam passar os radicais OH<sup>-</sup> para o interior da partícula, iniciando assim o bloqueio da oxidação do carvão. Em função dos resultados obtidos, o tempo de 2h e concentração de NaOH de 0,5M serão utilizados nas avaliações da temperatura, pressão e na solução de HCl.



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

#### 5.1.3.2.

#### PRESS/Reagente: NaOH. Efeito da temperatura e pressão

Nos testes de avaliação da temperatura trabalhou-se com temperaturas de 25, 100, 150 e 200°C, mantendo-se constante o tempo de reação (5h), a concentração de NaOH (0,5M) e o tamanho de partícula (< 0,057 mm). A Figura 33a mostra que com o aumento da temperatura a eficiência na produção de AH aumenta, gradativamente atingindo 12,3% de AH na temperatura de 200°C. Para AF-Like observa-se um comportamento similar, atingindo-se o valor máximo de 3%.

A Figura 33b pode-se perceber que a eficiência na produção de AH foi aumentada quando a pressão passa de 1 para 5 bar, atingindo 10% de AH para os ensaios realizados a 150 °C. Acima desta pressão não ocorreu aumento relevante. Também para AF-Like ocorreu aumento da eficiência quando a pressão aumenta



de 1 para 5 bar, mantendo-se em torno de 4%, com uma pequena queda para valor maior de pressão.

**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 solução de NaOH de 0,5M).

# 5.1.3.3. PRESS/Reagente: HCI. Efeito da concentração e tempo

Nos testes para a extração de AH e AF-Like a partir de carvão funcionalizado pelo processo em elevada pressão com a solução de HCl foram utilizados os seguintes condições experimentais: tempo de reação de 5 h, temperatura 200°C, pressão de 18 bar, tamanho da partícula < 0,057 mm.

A eficiência na produção de AH sofreu incremento de 3 para 5% ao se aumentar a concentração de HCl de 0,1 a 0,5 M (Figura 34). Para o AF-Like, a eficiência de produção aumentou de 2 para 5,5% com o aumento da concentração de HCl de 0,1 a 1M. Porém, em geral, a eficiência da produção de AH e AF-Like com a solução de HCl pelo método PRESS foi inferior á obtida com a solução de NaOH.



**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).

O aumento do tempo de reação de 2 para 10 h na extração de AH pelo método PRESS em meio de HCl 0,5M promoveu aumento na eficiência de 2,9% para 4,4% (Figura 35). Para o AF-Like observa-se que a eficiência máxima ocorreu para 5h de reação (4,1%).



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

## 5.1.3.4.

## PRESS/Reagente: HCI. Efeito da temperatura e pressão

A Figura 36a mostra que aumento da temperatura até 200°C (4,4% de eficiência) é responsável por um aumento da eficiência de extração de AH. Para o AF-Like este efeito se verifica apenas até 100°C (1,5% de eficiência) (Figura 36a). O efeito do aumento da pressão (de 1 para 5 bar) na eficiência da extração de AH causa um aumento de 2,8% para 4% (Figura 36b). Para o AF-Like houve um decréscimo de eficiência com o aumento da pressão.



**Figura 36** Eficiência da produção de AH e AF-Like em função da: a) temperatura, b) pressão, (HCl 0,5M, tamanho da partícula <0,057 mm e tempo de reação de 5h).

# 5.1.3.5. PRESS/Reagente: HNO<sub>3</sub> Efeito da concentração

Os testes com HNO<sub>3</sub> foram realizados nas seguintes condições: tempo de reação de 5h, temperatura de 200°C e tamanho de partículas < 0,055 mm. A Figura 37 mostra que para as concentrações de 0,01M e 0,05M de HNO<sub>3</sub>, a eficiência máxima sofre um discreto aumento (de 3,4 para 4,2%) quanto à produção de AH. Um efeito similar ocorre para o AF-Like (de 0,9% para 1,4%).

# Uma breve comparação entre as funcionalizações utilizando autoclave

Para o método PRESS, a maior eficiência na produção de AH e AF-Like, ocorreu com a solução de NaOH 0,5M, atingindo um valor de 10,2% e 4,7% respectivamente. A eficiência da produção de AH com a solução de HNO<sub>3</sub> foi mais relevante para as concentrações baixas de 0,01M (3,6% AH, 0,9 AF-Like) e 0,05M (4,5% AH, 1,4% AF) (Figura 37) em comparação ao método PQ que usa concentrações elevadas de HNO<sub>3</sub>. Uma vantagem de se usar alta pressão foi o uso de soluções a concentrações baixas. Todos os testes foram realizados a temperatura de 200°C e pressão de 18bar.



**Figura 37** Eficiência na produção de AH e AF-Like em função das 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).

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise estatística aplicando-se as equações (4.3, 4.4, 4.5, 4.6). Observa-se que com a solução NaOH tem-se a maior variabilidade com  $C_v$  de 20,51%, Re de 12,21%, erro de 2,3 e  $U_x$  de 6,1. Todos estes valores não atendem aos critérios estabelecidos pela ISO 5725. Por outro lado, os ensaios com as demais soluções geraram valores dentro do estabelecidos

pela mesma norma, sendo os melhores aqueles oriundos da funcionalização com HCl 0,5 M.

Soluções	Eficiência massa media do AH (%)	Re (%)	C <sub>v</sub> (%)	Erro	Incerteza padrão $U_{\bar{x}}$
NaOH 0,5M	10,46	12,21	20,51	2,30	6,1
HCl 0,5M	4,18	1,87	7,36	0,308	0,9
HNO <sub>3</sub> (0,01M)	3,37	2,82	13,72	0,46	1,4
HNO <sub>3</sub> (0,05M)	4,19	2,74	10,72	0,45	1,36

**Tabela 8** Resultados das análises estatística; repetitividade (Re), Coeficiente de variação ( $C_v$ ), erro e Incerteza  $U_x$ , para o método de alta pressão (PRESS).

#### 5.1.4.

# Comparação entre as soluções utilizadas nos diferentes métodos estudados

A Figura 38 apresenta o efeito da solução utilizada na extração de AH e AF-Like para todos os métodos (PQ, ELE e PRESS) estudados. Observa-se que para o método PQ a maior eficiência foi obtido com uso do HNO3 40%, atingindo-se valores de recuperação de AH e AF-LIke de 20,2% e 3,8%, respectivamente.

Para o método PRESS a eficiência máxima foi obtida com a utilização do NaOH 0,5M (10,5% AH) enquanto que para a oxidação com eletrolise as maiores recuperações ocorreram com o uso do  $H_2SO_4$  40% (AH entorno de 12-13%), com a presença dos íons Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> causando pouca diferença.

O único reagente que foi utilizado nos três métodos foi o NaOH e as maiores eficiências ocorrem, na ordem, para PRESS (10,5%), ELE (7,7% AH) e PQ (5,7%).



**Figura 38** Efeito da solução utilizada na extração de AH e AF-Like para todos os métodos estudados (PQ, PRESS e ELE).

## 5.1.5.

Comparação da eficiência máxima de cada método (PQ, PRESS e ELE) com aquela obtida pelo método IHSS (para um solo SWIFT, (1996))

A Figura 39 mostra, de uma forma geral, a eficiência máxima obtida em cada método em comparação com aquela obtida pelo método IHSS para um determinado solo. Observa-se que o método PQ utilizando  $HNO_3$  é aquela que fornece a maior extração do AH, com uma produtividade de aproximadamente 6 vezes maior.

Os outros dois métodos também apresentaram maior rendimento, deixando clara a importância da funcionalização do carvão (RJ).



**Figura 39** Comparação da eficiência máxima de extração do AH e AF-Like em função dos métodos PRESS, PQ, ELE e IHSS (SWIFT, 1996).

## 5.2.

Caracterização química e estrutural dos materiais envolvidos: rejeito de carvão mineral e ácido húmico extraído.

5.2.1.

Rejeito de carvão mineral (RJ)

## 5.2.1.1.

### Composição básica e análise elementar

Na Tabela 9 apresenta a composição básica do RJ. Observa-se o elevado teor de cinza que naturalmente, é constituído por uma parcela significativa de óxidos e outros componentes inorgânicos. Sabe-se, também da presença marcante da pirita, a qual se reflete nos teores de ferro (2,75%) e enxofre (3,47%), conforme ilustra a Tabela 10 (Análise Elementar).

Tabela 9 Composição básica do RJ

C (%)	Material volátil (%)	Cinzas (%)
17	12	71

Através da Tabela 10 confirma-se a diversidade de constituintes da cinza, com destaque para os elementos Ca (0,63%), Al (0,13%) e Si (0,11%). Considerando que no processo de extração das SH's a maior da parcela inorgânica é solubilizada, a eficiência em termos de recuperação de ácido húmico, de fato não tem como atingir índices elevados (>20%).

Tabela 10 Análise elementar do RJ por OES-ICP

	Concentração	Concentração	Precisão	Incerteza	Cv***
Elemento	mg/kg	(%)	( <b>Re</b> )*	(U <sub>x</sub> )**	(%)
Zn	18,4	0,002	8,3	4,3	11,8
Ti	127,5	0,013	2,8	10,2	4,0
Sr	54,2	0,005	0,4	0,6	0,5
Si	1071,1	0,107	3,5	40,7	19,1
S	34738,5	3,474	2,8	204,1	29,5
Pb	45,3	0,005	2,2	9,8	32,9
Ni	15,6	0,002	0,5	0,2	0,7
Na	450,5	0,045	2,7	34,7	3,8
Mn	50,9	0,005	8,9	12,8	12,6
Mg	357,9	0,036	2,1	20,8	2,9
K	153,5	0,015	6,3	114,3	37,2
Fe	27514,2	2,751	7,0	210,5	38,3
Cu	27,4	0,003	2,0	5,5	28,4
Cr	6,2	0,001	1,6	0,8	30,5
Co	7,6	0,001	7,6	1,6	10,7
Cd	< 0,0005	0,000	-	-	-
Ca	6334,9	0,633	3,5	19,8	4,9
Ba	80,1	0,008	1,5	3,5	2,2
Al	1302,0	0,130	7,5	44,4	24,7
Tot	tal de elementos r	netálicos analisad	lo pelo ICP	= 7.236%	1

\*Repetitividade, \*\*incerteza padrão, \*\*\*Coeficiente de variação.

99

# 5.2.1.2. Outras características físico-químicas do RJ

Observou-se um pH da ordem de 1,1 (EMPRAPA, 1997) o que confirma um elevado potencial para gerar drenagem ácida de rocha (GEE e BAUDER, 1986), através da reação do enxofre disponível em contato com agua e oxigênio. A Tabela 11 apresenta algumas características físico-químicos do RJ onde pode-se observar a presença de 0,4mmol de grupos carboxílicos/g em relação a acidez total de 4,75 mmol/g, indicando a pouca funcionalização do rejeito de carvão original. Isto também foi confirmado pelo baixo valor de CTC de 4 Cmol<sub>c</sub>Kg<sup>-1</sup>, o que indica a presença de poucos sítios ativos, já que quando maior o CTC maior é a funcionalização (GUIMARÃES, 2009). Finalmente, a razão de acidez de 0,02 (Carboxílico/fenólicos), confirma a presença de óxidos metálicos (nas cinzas) e grupos fenólicos (na matéria volátil).

Tabela 11 Algumas características físico-químicas do RJ.

Parâmetros	рН	Grupos COOH (mmol/g)	Acidez total (mmol/g)	Grupo Fenólico (mmol/g)	Tamanho da partícula (mm)	CTC (Cmol <sub>c</sub> / Kg)	Cinza (%)	Razão de acidez (COOH /OH)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Valores	1,1	0,4	4,75	4,35	<0,057	4	71	0,02	17	2	0,6	3,5	31

# 5.2.2. Ácido Húmico Extraído

### 5.2.2.1.

## Composição química e acidez

As amostras dos AH produzidos pelos métodos PQ, PRESS, ELE apresentaram teores de carbono que variaram de 44,8 a 75,6%. O AH-ELE obtido em solução de  $H_2SO_4+Fe^{+2}$  apresentou os maiores valores de carbono e hidrogênio (75,6% e 5,5%, respectivamente), seguido do AH obtido pelo método HCl-PRESS (64,9% C e 5% H). Estes teores são superiores aos encontrados para o AH de referência da IHSS e os AH de solo subtropical brasileiro (GIOVANELA et al., 2010). O RJ apresentou teor de 16,5% de C, enquanto as demais AH apresentam em media 57% de C. O teor de S foi de 3,5% no RJ enquanto aos AH foi em media 0,1% O tratamento com solução HF (5%) na purificação do AH obtido no método HNO<sub>3</sub>-PQ foi efetivo em eliminar parte das impurezas conforme indicou o teor de cinza de 3,2%, enquanto o método B-HNO<sub>3</sub>-PQ (com tratamento de HF) apresentou cinza de 1,2% (Tabela 11). Para todos os AH o teor de cinza se reduziu por baixo de 4% enquanto os AH obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS apresentaram teor de enxofre <0,4%. Indicando um eficiente processo de purificação.

O AH apresentaram uma razão H/C (índice de aromaticidade) que variou de 0,76 a 0,96 (<1), indicando a predominância de estruturas de carbono condensado aromático (MAO et al., 2010).

A relação C/N dos AH produzidos foi elevado em quase todas as amostras de AH e variou de 13,4 (A.-HNO<sub>3</sub>-PQ) a 33,6 (ELE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-FE<sup>+3</sup>). Esses resultados da razão C/N foram mais elevados do que em AH de solo, indicando uma baixa concentração de estruturas nitrogenadas, o que é usual para amostras carbonosas (KALKREUTH et al., 2006). O AH (B-HNO<sub>3</sub>-PQ) que apresentou menor valor para C/N (Tabela 13), indica que no processo da extração de AH pelo método HNO<sub>3</sub>-PQ ocorre um enriquecimento relativo de estruturas contendo nitrogênio. O AH A-HNO<sub>3</sub> e RJ, apresentaram teores baixos de Hidrogênio (2,7% e 1,8% respectivamente). Por outro lado o AH ELE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Fe<sup>+2</sup> mostrou maior teor de H (5,5%).

Em geral os AH apresentaram maiores valores de C, H e N e menores valores de S e acidez total (tabela 12) em comparação com o RJ. Tal fato esta associado com a funcionalização do RJ, obtida durante os diferentes processos de oxidação.

Os valores de CTC de todos os AH produzidos variam de 22 (A-HNO3-PQ) até 44 Cmol<sub>c</sub>kg<sup>-1</sup> (HCl-PRESS), superiores ao CTC do RJ que foi 4 Cmol<sub>c</sub>Kg<sup>-1</sup>, indicando a criação de sítios ativos no carvão durante a funcionalização. Segundo a classificação da Embrapa, estes AH's do RJ apresentaram CTC moderadamente alto, em comparação ao CTC médio de 25 Cmol<sub>c</sub>Kg<sup>-1</sup> nos AH's extraídos dos solos brasileiros (WANTZEN et al., 2012).

**Tabela 12** Composição elementar, razões atômicas, cinzas e grupos de ácidos(carboxílico, fenólicos e totais) dos AH extraídos.

item	Nome do método	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	0 (%)	C:N	H:C	O:C	O:H	Cinza (%)	Ácido COOH (mmol/g AH)	Acidez total (mmol /g AH)	Acidez fenólica (mmol/g AH)	Razão de acidez	<sup>O</sup> CTC (cmol <sub>c</sub> Kg <sup>-1</sup> )
(1	HCL- PQ	59,5	4,1	3,1	0,4	30,5	22,4	0,83	0,38	0,46	2,4	2,4	5,75	3,35	1,02	33
2	A- HNO3- PQ P	44,8	2,7	3,9	0,3	34,9	13,4	0,72	0,64	1,04	3,2	2,8	6,00	3,20	0,87	22
3	ы- HNO3- PQ	59,4	3,2	4,9	0,16	31,1	14,1	0,65	0,39	0,61	1,2	4,2	7,25	3,05	1,38	23
4	NAOH -PQ	54,3	3,2	3,9	0,2	36,1	16,2	0,71	0,5	0,71	2,3	2,6	5,75	3,15	1,58	41
5	NAOH - DDESS	60,3	3,6	2,7	0	30,6	26,1	0,72	0,38	0,53	2,8	2,8	6,00	3,20	1,14	34
6	ELE- NAOH	50,6	3,3	1,8	0	40,8	32,8	0,78	0,60	0,77	3,5	2,4	5,25	2,85	1,50	44
7	ELE- H2SO4 -FE2	75,6	5,5	2,8	0	15	31,5	0,87	0,15	0,17	1,1	2,4	5,50	3,10	1,78	28
8	ELE- H2SO4 -FE3	46,1	3,7	1,6	0	47	33,6	0,96	0,77	0,79	1,6	2,2	6,00	3,80	1,69	41
9	HCL- PRESS	64,9	5	2,9	0,1	25,4	26,1	0,92	0,29	0,32	1,7	2,4	6,00	3,60	2,18	34
10	ELE- H2SO4	54,8	4,1	2	0	38	32,0	0,90	0,52	0,58	1,1	1,8	5,25	3,45	1,89	21
11	H2SO4 -PQ	58,1	3,7	4	0	33,3	16,9	0,76	0,43	0,56	0,9	3,4	6,00	2,60	1,31	35
13	IHSS ref.*	56,3 7	3,82	3,69		37,3	17,8	0,81	0,49	0,61						

°Capacidade de troca catiônica, \*Valores da referência de SCHNITZER, (2005)

A concentração de grupos carboxílicos varia de 1,8 a 4,2 mmol/g AH, onde o AH obtido pelo método B-HNO<sub>3</sub>-PQ apresentou maior valor. O AH obtido pelo método ELE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tem baixo teor de grupos carboxílicos, enquanto ao RJ o valor obtido foi muito baixo. Observa-se que os AH-PQ apresentaram acidez total de 2,4 a 7,25 mmol/g, os AH-ELE a acidez total varia de 5,25 a 6 mmol/g, não foi observado diferença na acidez total entre os AH-PRESS.

Todos os AH obtidos do RJ apresentaram razão COOH/OH >1, com exceção do AH (A-HNO<sub>3</sub>-PQ) que apresentou 0,87. FERREIRA et al., 2005, reportou para os AH do solo a razão COOH/OH > 1, indicando maior número de grupos carboxílicos em relação aos grupos fenólicos. Isto também pode acontecer

devido à fácil reação por parte dos grupos fenólicos com oxidantes fortes (BALDOCK et al., 1997), esta razão concorda com a relação H:C (<1 índice de aromaticidade). A Figura 40, mostra a relação entre a razão H:C e COOH, o que reforça o conceito de quando aumenta a aromaticidade aumenta o teor dos grupos carboxílicos e consequentemente aumentando a solubilidade dos AH.



**Figura 40** Correlação da razão atômica de H:C com os grupos carboxílicos dos AH produzidos pelos métodos PQ,ELE e PRESS.

O resultado da Figura 41 obteve-se correlação de 0,75, indicando maiores grupos carboxílicos ao aumentar a aromaticidade. Em função aos dados da Tabela 12, confirma-se que os métodos B-HNO<sub>3</sub>-PQ e -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PQ produziram AH mais aromático do que os demais métodos.

Na Figura 41, mostra-se a relação entre o teor de Nitrogênio e aromaticidade (H/C), indicando que quando o AH são menos aromáticos o teor de nitrogênio diminui em sua estrutura. Em geral os teores de nitrogênio foram coerentes com os observados em carvões do sul do Brasil (KALKREUTH et al., 2010). A matéria orgânica obtida indicou que é pobre em estruturas nitrogenadas comparada com a matéria orgânica dos solos (DICK et al., 2009).



Figura 41 Correlação do teor de N% com a razão H:C.

O diagrama de VAN KREVELEN et al., (1961) possibilita uma avaliação das mudanças na composição elementar do carvão durante os processos geoquímicos naturais (CANELLAS et al. 2000). Seu principal uso foi na análise de processos de coalificação. TROPOWSKY et al., (2006) ao avaliarem os AH obtidos de carvão vegetal obtiveram maiores valores da razão O:C e razões muito baixas de H:C, comparativamente aos AH de solo. BENITES et al., (2005) usou o gráfico de Van Krevelen para avaliar a composição de AH de diferentes tipos de solos. No presente estudo com os valores H:C e O:C, para avaliar a composição dos AH no diagrama de Van Krevelen (Figura 42). Todos os AH produzidos pelos diferentes métodos (PQ, ELE e PRESS) se situam na região dos AH do diagrama de Van Krevelen, com a exceção do AH-7 (ELE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe<sup>+2</sup>). Este AH encontrase na região do carvão, devido a seu teor elevado de carbono (75,6%) e baixo teor de oxigênio (15%), indicando que o mesmo apresenta elevado caráter hidrofóbico. Por outro lado o AH-9 (HCl-PRESS) encontra-se na região da lignita, devido a seu maior teor de carbono (64,9%) e hidrogênio (5%) e relativamente baixo teor de oxigênio (25,4%). O AH-2 (ELE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe<sup>+3</sup>) encontra-se na região dos ácidos fúlvidos isto se deve ao teor baixo de carbono (46,1%) e teor elevado de oxigênio (47%) em relação os demais AH. Por outro lado o AH-3 (A-HNO<sub>3</sub>-PQ sim HF) encontra-se entre o AH e AF e o AH (B-HNO<sub>3</sub>-PQ com HF) encontrou-se na região de AH em relação aos outros AH. Observa-se que o AH (IHSS) esta no meio da região dos AH junto aos AH produzidos por HCl-PQ (1), B-HNO<sub>3</sub>-PQ (3), NaOH-PQ (4), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PQ (11), ELE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10) e ELE-NAOH (6) na Figura 43.



**Figura 42** Avaliação dos AH produzidos pelos métodos ELE, PRESS e PQ, no diagrama de Van Krevelen.

# 5.2.2.2. Espectros de Infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR dos AH obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS (Figura 43) apresentam-se muito semelhantes. As principais bandas de absorção identificadas encontram-se na faixa de comprimentos de onda entre 3379 e 3400 cm<sup>-1</sup>, podendo ser atribuídas ao estiramento de ligações O-H; a banda em 2919 cm<sup>-1</sup> indica a presença de estruturas CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> (carbonos primários e secundários), características de substituições em anéis aromáticos. No que diz respeito à banda em 2851 cm<sup>-1</sup>, a mesma pode ser relacionada à presença de grupos CH alifáticos (estiramento assimétrico e simétrico de grupos metileno), enquanto a banda em 1709 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento de ligações C=O acíclicas de grupos carboxílicos. A banda em 1609 cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento de C=C aromáticos, e banda em 1533 cm<sup>-1</sup> refere-se à deformação das ligações N-H. A banda em 1440 cm<sup>-1</sup> pode ser explicada pelo estiramento simétrico de grupos CH<sub>2</sub>, sendo a banda em 1332 cm<sup>-1</sup> associada a estiramentos de ligações C=O e C-O em ânions carboxila. A banda em 1234 cm<sup>-1</sup> pode ser

explicada pela à deformação de ligações C-H em cadeias alifáticas, enquanto a banda em 1038 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à presença de impurezas inorgânicas (Si-O ou Al-OH). No que diz respeito às bandas em 824 cm<sup>-1</sup> e 761 cm<sup>-1</sup>, a mesmas pode ser explicadas pela deformação angular de ligações C-H fora do plano, em cadeias alifáticas e aromáticas, respectivamente. Finalmente, as bandas observadas em 539 cm<sup>-1</sup> e 471 cm<sup>-1</sup> podem ser correlacionadas à vibração de ligações Si-O.

Comparando-se os espectros FTIR dos AH e RJ verificou-se que o tratamento com HF foi efetivo em reduzir a matriz inorgânica, pois as bandas referentes aos estiramentos de Al-OH e Si-OH na região de 3620 cm<sup>-1</sup> e a banda de Si-O na região de 1038 cm<sup>-1</sup> estão ausentes em todos os espectros dos AH, com exceção do AH-PQ (A-HNO<sub>3</sub>), que não foi tratado com HF, apresentando sinal bem definido pelas impurezas existentes, que também podem ser observadas no espectro característico do RJ. A banda em 695 cm<sup>-1</sup> sugere a presença de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (BINOY et al., 2007), esta sinal é observado no RJ devendo ser pelo elevado teor de Fe (3%), além disso esta sinal também apresenta o AH (A-HNO<sub>3</sub>-PQ).

No caso do espectro de RJ o maior estiramento foi em 3600 cm<sup>-1</sup>, indicando impurezas (Si-OH e Al-OH de caulinita). Os espectros dos AH-PQ apresentam bandas em 3238 cm<sup>-1</sup> e 3076 cm<sup>-1</sup>, indicando a presença de grupos aromáticos, potencialmente associados a amidas. Por sua vez, o RJ apresentou um baixo sinal na referida faixa de comprimentos de onda, mas para os AH's (A e B-HNO<sub>3</sub>), o sinal de absorção de C-H alifáticos foi muito baixo em relação aos AH obtidos com os demais métodos. Isto se deve a mais grupos funcionalizados, decorrentes do expressivo poder de oxidação associado ao HNO<sub>3</sub>.

Nos espectros obtidos para as amostras, AH-PQ, AH-ELE e AH-PRESS, pela ausência de nitrogênio no RJ, não se observou a banda em 1535 cm<sup>-1</sup>, sendo que esta presente com maior sinal de absorbância nos espectros dos AH (A-HNO<sub>3</sub> e B-HNO<sub>3</sub>), fato este diretamente correlacionado ao tratamento com HNO<sub>3</sub>.

Em resumo, os espectros de FTIR dos AH produzidos pelos métodos, PQ, ELE e PRESS (Figura 45), apresentaram semelhanças em relação à maioria das bandas presentes no espectro dos AH oriundos de amostras de solo, no entanto, o AH - RJ apresentou sinal bem definido em 1710 cm<sup>-1</sup>, decorrente da presença de grupos aromáticos, corroborando com a razão H/C<1. No AH-ELE as bandas 817, 795, 755 e 696 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos anéis aromáticos. A banda em 741 cm<sup>-1</sup> no AH (NaOH - ELE) atribui-se especificamente ao benzeno mono substituído. No AH (NaOH - PRESS) não se observaram sinais na faixa entre 400 e 900 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 43** Espectros de FTIR dos AH obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS em relação ao RJ.

#### Índices e intensidades relativas obtidos dos espectros de FTIR

Na Tabela 13 encontram-se os valores das intensidades relativas e os valores de IA dos AH's e do RJ. Indicando que todos os AH obtidos do RJ apresentaram composição química semelhante. Os valores dos índices de aromaticidade (IA) dos AH variam de 2,1 a 6,4, enquanto o RJ apresentou IA de 1,5, ambos superiores aos índices de aromaticidade típicos dos AH extraídos de solo (>1). No caso do AH (A-HNO<sub>3</sub>-PQ e B-HNO<sub>3</sub>-PQ), valores superiores para IR<sub>1535</sub> foram observados, isto confirma a nitração das estruturas quando se trabalha com solução HNO<sub>3</sub>. Os AH provenientes dos outros métodos testados não apresentaram este sinal. Convém observar ainda que todos os AH apresentam valores maiores para IR<sub>1708</sub>, confirmando a funcionalização (COOH) da estrutura, em relação ao espectro do RJ, que não apresentou sinal detectável. Maior IA foi detectado para o AH (ELE-NaOH), confirmando maior proporção de grupos aromáticos em sua estrutura, e indicando maior suscetibilidade à oxidação. Por outro lado todos os AH apresentaram menores valores de IR<sub>1031</sub> em relação ao RJ, indicando menor teor de impurezas do tipo Si-O.

**Tabela 13** Intensidades relativas e índice de aromaticidade (IA) obtidos dosespectros de FTIR dos AH produzidos pelos métodos PQ, PRESS e ELE.

Matrizes	IR1031	IR1234	IR1435	IR1534	IR1650	IR1706 (COOH)	IR2920	IR3070	IA
				(%)					(FTIK)
NAOH- PRESS	5,4	29,7	8,0	N.D	25	28,6	7,3	1,6	3,4
HCL-PRESS	5,4	20,8	6,5	N.D	18,6	25	8,3	1,7	2,2
ELE-H2SO4	12,9	17,5	8,8	N.D	23,4	24,4	7,2	1,3	3,3
ELE-H2SO4- Fe+2	3	27,7	7,9	N.D	30	25,2	7,3	1,3	4,1
ELE-H2SO4- Fe+3	11,6	8,3	5,3	N.D	23,5	24,1	8,3	1,4	2,8
ELE-NAOH	9,4	13,2	9,7	N.D	17,9	15	2,8	1,6	6,4
NAOH-PQ	5,1	17,4	6,8	N.D	21	27,6	10,2	1,3	2,1
HCL-PQ	4,9	24,2	7,1	N.D	22,2	25	6,5	1,7	3,4
H2SO4-PQ	3,75	16,1	3,5	N.D	22,1	25,8	6,3	2,7	3,5
A -HNO3 PQ	7,7	6,7	5,6	11,8	10,3	30,6	3,9	2	2,6
B -HNO3 PQ	3,8	15,0	6,3	13,8	13,9	31,9	4,14	1,8	3,4
RJ	20,6	N.D	N.D	N.D	21,1	15,6	14,3	N.D	1,5

N.D; não detectado

# 5.2.2.4. Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C (CP/MAS RMN)

A Tabela 14, apresentam-se os resultados da integração da área espectral de cada região característico dos AH. A proporção da região (0-45 ppm) de C-alquil dos AH variou de 16,1 a 24,9 % indicando elevada proporção de estruturas deste tipo, a proporção da região (45-60 ppm) de C-metoxil variou de 0,8 a 5,6% indicando baixa proporção de estruturas de este tipo, a proporção da região (60-90 ppm) de C-O-alquil variou de 1,9 a 7,6% (Tabela 14), a proporção da região (90-110 ppm) de C-Di-O-alquil variou de 2,1 a 6,6%, a proporção da região (110-145 ppm) variou 46 a 61% indicando elevado teor de estruturas de carbonos insaturados ou C-aril com C aromático protonados (MAO et al., 2010). Além disso, nesta região, observa-se um pico menor a 155 ppm, que indica o C ligado ao OH fenólico, ocorrendo em todos os AH de estudo. Estes resultados confirmam os resultados de análise elementar e IFTR, apresentando H/C<<1 e IA elevado em relação aos AH do solo. A região (145-160 ppm) foi atribuído ao C-fenólico a fração da área espectral variou de 2,3 a 9,8%. Indicando a funcionalização dos grupos aromáticos dos AH produzidos.

No que se refere ao deslocamento entre 160 e 185 ppm, o mesmo é atribuído aos ácidos carboxílicos ou ésteres funcionalizados, ao passo que o deslocamento em 170 ppm se encontra associado à presença de ésteres aromáticos (SCHNITZER, 2005), fato este igualmente observado para todos os AH's. A proporção da região entre 185e 200 ppm de C-carbonil cetônico C=O variou de 0,2 a 3% indicando a reduzida contribuição de estruturas desta natureza para o espectro.

A intensidade média de cada região estimada pelo espectro de  $^{13}$ C CP/MAS indicou que todos os AH continham a maior quantidade de compostos aromáticos (51,5%), seguido de compostos alifáticos (19,3%), fenólicos (7,7%), carboxilados (6,6%), di-O-alquil (4,9%), O-alquil (4,8%), metoxil (3,9%), e Carbonil (1,3%).

Mediante análise dos dados da Tabela 14, observa-se ainda dentre os diferentes grupos dos AH's obtidos do RJ, destacam-se os grupos aromáticos e alifáticos, caraterísticos de material carbonoso, fato este ainda mais reforçado pelo expressivo grau de aromaticidade, que variou de 27,3 a 42,5%. Os resultados indicam ainda que todos os AH obtido pelos métodos PQ, ELE e PRESS são muito semelhantes. Estes AH apresentam elevada aromaticidade em relação aos AH oriundos do solo (16%), dado que os valores obtidos para os C-metoxil, alquil e di-alquil foram bem menores em comparação aos AH de solo.

**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.

			Faixa	de desloca	mento químic	o (ppm)				
	0-45	45-60	60-90	90-110	110-145	145-160	160-185	185-200		
Matrizes	C- Alquil (%)	C- Metoxi l (%)	C-O- alquil (%)	C-di-O- alquil (%)	C- Aromático (%)	C- Fenólico s (%)	C- Carboxil a COO- (%)	C- Carbonyl CO- (%)	Região oxidada. (%)	IA .(%)
HCL-PQ	20,8	2,3	2,1	4,9	56,3	8,0	5,2	0,3	13,5	68,0
A-HNO <sub>3</sub> -PQ	24,9	0,8	3,2	6,7	57,7	2,3	3,9	0,5	6,7	62,7
B-HNO <sub>3</sub> -PQ	21,1	3,1	1,9	2,1	61,0	5,1	5,5	0,2	10,8	70,1
NAOH-PQ	17,9	4,2	5,2	4,3	46,7	9,8	9,3	2,4	21,6	64,1
NAOH-PRESS	16,1	4,4	6,4	6,6	53,3	7,5	5,3	0,3	13,1	64,4
ELE-NAOH	18,7	4,5	4,9	3,4	46,0	9,7	9,7	3,0	22,5	63,9
ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - FE2	18,8	5,3	6,5	4,9	46,9	8,7	7,3	1,7	17,7	61,1
ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - FE3	18,1	4,1	4,7	4,3	48,7	9,5	8,3	2,3	20,1	65,1
HCL-PRESS	19,6	5,6	7,6	6,8	46,0	7,6	5,6	1,1	14,4	57,5
$ELE-H_2SO_4$	19,2	4,5	5,4	5,8	51,5	7,8	5,0	0,8	13,7	63,0
$H_2SO_4$ -PQ	17,5	3,8	4,8	3,9	52,5	8,5	7,6	1,6	17,6	67,1
RJ	31,7	5,1	3,5	5,0	48,9	3,7	1,6	0,5	5,8	53,8

A região oxidada é a soma dos C-fenólico, C-carboxil e C-carbonil, esta região foi realizado para relacionar com o CTC, assim como mostra a Figura 46.

A Figura 44 ilustra a correlação dos grupos funcionais contendo oxigênio entre o CTC, obtendo-se um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,8. Indicando a quantidade de sítios livres estão em proporção aos grupos funcionais oxidados.



**Figura 44** Correlação das funções oxidadas (C-fenólico + C-carboxil + C-carbonil) com o CTC dos AH produzidos pelos métodos PQ,ELE e PRESS.

Os espectros VACP/MAS RMN <sup>13</sup>C dos AH obtidos pelos métodos PQ, PRESS e ELE, encontram-se na Figura 45. Observa-se que todos os espectros dos AH apresentam semelhança em três regiões características - primeira região pertence aos C-alifáticos (0-110ppm), segunda região associada aos C-aromáticos (110 -160 ppm), e a terceira região atribuída ao C-carboxil e C-carbonil (160 – 200 ppm). Estes espectros são característicos de materiais carbonosos por serem muito aromáticos.



**Figura 45** Espectros de CP/MAS <sup>13</sup>C RMN dos AH obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS a partir do RJ.

#### 5.2.3.

### Comparação entre o AH extraído e o RJ.

#### 5.2.3.1.

#### Decomposição Térmica

Os AH's e o RJ apresentaram três eventos de termodecomposição. No intervalo de 0 -105°C é a perda de umidade (SILAMIKELE et al., 2009), a perda de massa variou entre 3,91% a 7,15% dos AH's e 1,87% do RJ (Tabela 12). O primeiro evento ocorre no intervalo de temperatura 105 a 400°C, a perda de massa variou de 8,7 – 20,4% de AH e 2,8% no RJ (Tabela 15). Nessa região ocorreram reações exotérmicas intensas em 281-294°C, associadas à decomposição de grupos mais termo lábeis, como, por exemplo, a descarboxilação dos grupos ácidos, e a decomposição térmica de estruturas alifáticas (POTES et al., 2010). Na região 370 a 398°C ocorre a combustão de estruturas aromáticas e clivagem de ligações C-C (FERREIRA, 2005). O segundo evento ocorreu no intervalo de temperatura de 400 - 600°C, variando a perda de massa no intervalo entre 14,7 e 67,6% AH e 10,4% RJ (Tabela 15). Tal perda de massa esta associada à decomposição de estruturas aromáticas. Finalmente, no terceiro evento (650 a 900  $^{\circ}$ C), a perda de massa apresentou valores variando de 5,6 a 18% AH, e 4,3% RJ (Tabela 15), em este evento ocorre a decomposição de estruturas aromáticas polimerizadas (SPEIGHT et al., 2005) e são atribuídos à decomposição dos materiais mais condensados. Na faixa de 455-492°C têm-se picos de estruturas poli nucleares de peso molecular superior (KLAVIN et al., 2010). Observa-se um pequeno pico na região 415-484°C para os AH (8, 11, 1, 4 e 9), que também foram encontrados por GIOVANELA et al. (2010), em amostras de AH proveniente de sedimentos de mangue e por ZHANG et al., 2011, em AH oriundo de sedimentos de manguezal. Esta perda de massa acontece particularmente nos AH de solos (Figura 44). A proporção de massa remanescente para temperatura > 900°C variou de 6,2 a 66,6% de AH e 80,6% de RJ (Tabela 15), esses valores foram superiores aos teores de cinza que variou de 0,9 a 3,5% dos AH e 71% do RJ. Infere-se, portanto que após o aquecimento a 900°C todos os AH continham fração de massa de estruturas orgânicas termicamente recalcitrantes e provavelmente constituídas por estruturas condensadas que são típicas para

amostras carbonosas (Levandodowwski et al., 2009). Na Tabela 15, observa-se que as maiores perdas de massa são observadas entre 350 e 650°C, e para temperaturas superiores a 900°C, em quase todos os AH, com exceção dos AH obtidos através dos métodos  $H_2SO_4$ -ELE-FE<sup>+2</sup> e  $H_2SO_4$ -ELE, cujos AH's exibem superior perda de massa entre 350 e 650°C, e, entre 105 e 350°C. Isto se deve ao fato que durante o aquecimento das cadeias alifáticas longas, formam-se estruturas cíclicas ou aromáticas, estas se somam às estruturas pré-existentes (GIOVANELA et al., 2010). Muitos pesquisadores observaram o aspecto bimodal nos espectros dos AH do solo no DTG como FONTANA et al., 2009, FERREIRA, 2005, etc.

O índice termogravimétrico ITG (Tabela 15) dos AH's produzidos variou de 1 a 7,5 e do RJ foi de 3,7. Segundo BENITES et al., (2002), quanto maior é o ITG, maior a resistência á termodecomposição. O ITG quantifica a termolabilidade da fração orgânica pata T< 900 °C. No que tange os AH's produzidos pelo método PQ, o ITG variou de 1 a 2,4 nas diferentes soluções utilizadas. Esses resultados indicam a presença de compostos mais termo lábeis. Tais resultados estão próximos ao ITG do AH (IHSS) que foi 2,7. Por outro lado os AH's produzidos pelo método ELE apresentaram ITG que variam entre 2,2 e 7,5, sugerindo maior proporção de estruturas mais termoestáveis em relação aos outros AH's sintetizados, e também indica a presença de estruturas policíclicas e aromáticas poli condensadas (KUCERIK et al., 2007). Os referidos resultados concordam com os valores da razão H/C dos AH-ELE que são mais aromáticos que os outros. Os AH's produzidos pelo método PRESS apresentaram ITG que variou de 0,9 e 1,4, indicando inferior resistência à decomposição em relação às demais amostras de AH's obtidas. Para T>900°C, a presença de estruturas orgânicas extremamente estáveis foi estimada pela diferença entre o percentual de massa remanescente nessa temperatura e o teor de cinza. Com exceção do AH-ELE ( $H_2SO_4+Fe^{+2}$ ) essa diferença foi de 5,1%, os valores variando entre 33,9 e 65% (tabela 12). Portanto, se conclui que todos os AH's produzidos a partir do RJ e com os métodos PQ, ELE e PRESS apresentaram um percentual mássico de estruturas orgânicas altamente estáveis e condensadas superior a 33,9%. Os valores de ITG dos AH's produzidos do RJ foram superiores aos observados para amostras de AH's de solo (0,3 a 1,5) (SILVA et al., 2007). Tal diferença pode ser

**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.

Item	Métodos	Umidade PP (%) (0 - 105° C)	PP3 (%) (650 - 900°C)	PP2 (%) (350 – 650°C)	PP1 (%) (105 – 350 °C)	Resíduo (%) >900°C	ITG	Massa Orgânica altamente termoestável
1	HCL-PQ	3,9	8,2	17,8	13,3	56,8	1,3	54,4
2	A-HNO <sub>3</sub> -PQ	4,0	7,4	15,5	13,7	59,4	1,1	56,2
3	B-HNO <sub>3</sub> -PQ	5,1	7,8	17,5	16,9	52,6	1,0	51,4
4	NAOH-PQ	6,3	10,0	19,6	14,2	49,9	1,4	47,6
5	NAOH- PRESS	5,1	9,6	18,9	8,8	57,6	2,1	54,8
6	ELE-NAOH	7,2	9,2	21,1	8,7	53,9	2,4	50,4
7	ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - FE <sup>+2</sup>	6,8	8,1	67,6	11,3	6,2	6,0	5,1
8	$\begin{array}{c} ELE\text{-}H_2SO_4\text{-}\\ FE^{+3} \end{array}$	6,5	5,6	14,7	6,6	66,6	2,2	65,0
9	HCL- PRESS	4,3	8,2	18,5	20,4	48,6	0,9	46,9
10	ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,7	6,8	63,6	8,5	14,5	7,5	13,4
11	$H_2SO_4$ -PQ	5,8	18,5	28,8	12,1	34,8	2,4	33,9
12	RJ	1,9	4,3	10,4	2,8	80,6	3,7	9,6
13	*IHSS ref.	8,1					2,7*	

\*Padrão de AH (BENITES, 2009), PP: Porcentagem de perdida de peso.

Na Figura 46 mostram-se os termogramas dos DTG dos AH's obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS. Em forma geral os AH-ELE apresentaram perda de massa na termodecomposição com maior pico na região de aromáticos em relação aos demais. Os AH-PQ apresentaram perda de massa na decomposição com pico maior na região de alifáticos e os AH-PRESS apresentaram picos nas regiões alifáticos e aromáticos. O RJ apresentou um pico na região de aromáticos indicando a presença de estruturas condensadas.



**Figura 46** Termogramas dos AH's obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS e do RJ.

# 5.2.3.2.

# Caracterização por microscopia de varredura acoplada ao EDS (MEV-EDS)

A morfologia do RJ e dos AH's produzidos foi estudada via MEV. A Figura (48a) mostra a micrografia da superfície do RJ. Os grãos são irregulares e alargados com a presença de impurezas (Al, Si, S e Fe). As Figuras (47b a f), exibem micrografias da superfície dos AH-PQ nas soluções NaOH (47b), HNO<sub>3</sub> (47c), HCl (47d) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (47f). Algumas alterações estruturais ocorreram na

superfície, após a precipitação e purificação dos AH's. Os AH (NaOH-PQ) apresentaram rachaduras em sua superfície lisa compacta, e o AH (HCl-PQ) apresentou esfoliação em sua superfície. Já o AH (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PQ) apresentou uma superfície muito porosa, com grãos expressivamente aglomerados. Por outro lado, nas amostras do AH (A-HNO<sub>3</sub>-PQ), apresentarem partículas minerais (Si, Al, Fe e S) e considerável porosidade. No caso do AH (B-HNO<sub>3</sub>-PQ), não foram identificadas impurezas minerais, podendo-se perceber a presença de partículas com elevado grau de aglomeração e estruturas rachadas como "couve-flor". A microscopia confirma, de forma similar aos demais métodos de caracterização utilizados (IFTR, RMN e TG) a desmineralização dos AH's (MANOJ et al., 2009), que, de acordo com as evidências aqui relatadas, dependem diretamente da utilização de HF durante o processo. A ausência do mesmo determina a permanência de impurezas minerais no AH produzido (A-HNO<sub>3</sub>-PQ). A luminosidade identificada em algumas micrografias (contraste superficial claro) pode ser à presença de impurezas (Al, Fe, etc.) (ZHIHENG et al., 2007), mas também pode ser relacionada ao carregamento da superfície devido à incidência dos elétrons, como foi observado na superfície do AH (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PQ).

Na Tabela (16) se encontram reunidos os percentuais mássicos dos principais elementos obtidos via EDS. Observa-se que para o RJ, o elemento mais abundante é o O (51%), seguido do C (24%), e, finalmente, impurezas, como, Si (11%), Fe (2,8%), Al (7,1%) e S(2%). Convém comentar que a maioria desses resultados concorda com os dados obtidos via ICP-OES. Para os AH's o elemento mais abundante foi o carbono (41,8 – 71,5%), seguido do oxigênio (19,8 – 39,9%), podendo-se observar uma significativa que de todos os teores de metais (praticamente nulo), porém exibindo um significativo aumento nos teores de F e Cl, que pode ser explicado pelo uso de HCl e HF na etapa de purificação dos AH's sintetizados. Os espectros de EDS, cuja avaliação semi-quantitativas resultou nos dados contidos na Tabela 16 se encontram reunidos no Anexo (5).



D8.1 x1.2 50 um

D8 0 Ν x250



D7.9 x2.0k

D8.4 x3.0k 'N :30.um



Figura 47 Micrografias obtidas no MEV (A) do RJ; (B) do AH (NaOH-PQ); (C) do AH (A-HNO3-PQ); (D) do AH (B-HNO3-PQ); (E) do AH (HCl-PQ); (F) do AH (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PQ), precipitados em pH<2.

A Figura 48 apresenta as micrografias dos AH-ELE, podendo-se observar que as morfologias são similares para todos os AH's produzidos com o referido método. A produção de AH por eletrooxidação do RJ gerou superfícies porosas, no entanto, houve aglomeração das partículas. Por outro lado após da polarização do RJ houve um precipitado no catodo que, de acordo com a análise via EDS (Figura 48), consiste em uma fase contendo exclusivamente Fe e S, por exemplo, pirita - FeS (MURPHY et al., 1995). Os dados de EDS dos AH-ELE e RJ indicam a presença de C, O, S, F e Cl. Neste contexto, nota-se que o C (51-62%) continua sendo o elemento mais abundante, seguido, em ordem decrescente, por, O (25-34%), Si (0,3-5,6%), F (1,7-8,7%), Al (0,5-2,8%) e Fe (0,4-1%). Esses resultados sugerem a presença impurezas que não foram removidas na etapa de purificação. Percebe-se que a superfície dos AH-ELE são porosas e em sua maioria aglomerados gerados durante a eletrooxidação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Observam-se também fendas, buracos e poros superficiais, assim confirmando a desmineralização dos AH's (MANOJ et al., 2009).



N D8.6 x400 200 u





**Figura 48** Micrografias obtidas no MEV, (G) AH (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ELE); (H) AH (ELE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-FE<sup>+2</sup>); (I) AH (ELE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-FE<sup>+3</sup>); (J) AH (NaOH-ELE); (K) precipitado no catodo e sua espectro EDS.

A Figura 49 apresenta as micrografias de MEV dos AH-PRESS, onde percebe-se diferenças na morfologia e em suas superfícies. O AH (HCL-PRESS), mostra partículas na superfície plana e lisas com rachaduras, partículas aglomeradas e a presença de buracos com diâmetro aproximadamente de <10um (Figura 49L), no caso do AH (NaOH-PRESS), apresentou partículas mais arredondadas e aglomeradas (Figura 49M). Enquanto os EDS de estes AH-PRESS, apresentam maior teor do carbono (58- 67%), seguido de O (20-30%), F (8,5-15%), S (0,8-1%) e Fe, Al (0%) (Tabela 16), Isto indica que as impurezas diminui nos AH-PRESS, também que o teor de enxofre foi <1%, estes resultados se assemelha aos resultados do análise elementar (C, O e S).



Figura 49 Micrografias obtidas no MEV, (L) AH (HCl-PRESS) e (M) AH (NaOH-PRESS).

superfície	dc	RJ e d	os AH's	pelo mé	étodo l	EDS- 1	MEV			
Nome dos		Carbono	Oxigênio	Alumínio	Ferro	Silício	Enxofre	Flúor	Cloro	0/0

Nome dos	Carbono	Oxigênio	Alumínio	Ferro	Silicio	Enxofre	Flúor	Cloro	O/C	O/C
métodos	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(SEM)	(atômico)
RJ	24,0	51,0	7,1	2,8	11,0	1,9	0,0	0,0	2,1	2,3
HCL-PQ	71,5	26,6	0,2	0,0	0,0	0,9	0,0	0,8	0,4	0,4
A-HNO <sub>3</sub> -PQ	41,8	39,9	3,2	0,4	10,4	0,4	0,0	1,7	1,0	0,6
B-HNO <sub>3</sub> -PQ	61,1	28,8	0,0	0,0	0,3	0,3	8,2	0,0	0,5	0,4
NAOH-PQ	59,9	34,7	0,6	0,0	0,2	0,4	3,6	0,6	0,6	0,5
NAOH-PRESS	58,6	19,8	2,3	0,0	0,4	0,8	15,2	0,9	0,3	0,4
ELE-NAOH	66,2	25,4	0,5	0,0	0,3	1,0	5,1	0,8	0,4	0,6
$ELE\text{-}H_2SO_4\text{-}FE^2$	62,3	29,6	0,6	0,0	2,2	0,8	1,7	0,5	0,5	0,1
$ELE\text{-}H_2SO_4\text{-}FE^3$	51,1	33,8	2,8	0,7	5,6	0,7	2,8	0,8	0,7	0,8
HCL-PRESS	67,1	30,1	0,6	0,0	0,0	1,0	0,0	0,6	0,4	0,3
ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55,0	27,0	1,4	0,1	2,6	0,4	8,5	1,2	0,5	0,5
$H_2SO_4$ -PQ	65,9	31,2	0,5	0	0	0,5	0	1	0,5	0,4

Tabela 16 Resultados da composição dos principais elementos encontrados na

Na Tabela 17, se apresenta o resumo das médias dos resultados dos AH's obtidos pelos métodos PQ, PRESS e ELE e do resultado final do RJ após da oxidação e extração (RJ-FINAL-PQ, RJ-FINAL-PRESS e RJ-FINAL-ELE). Demostrando que após a oxidação e extração dos AH's o teor de carbono diminui consideravelmente em 50% do RJ inicial e o porcentual de Oxigênio aumenta o dobro dos AH's, mas também aumenta à concentração de impurezas (Al, Si, Fe e S) isso acontece para todos os métodos utilizados (PQ, ELE e PRESS).

**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.

Matrizes	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Alumínio (%)	Ferro (%)	Silício (%)	Enxofre (%)	Flúor (%)	Cloro (%)
RJ	24,0 <sup>±1,3</sup>	51,0 <sup>±3,1</sup>	7,1 <sup>±0,43</sup>	2,8 <sup>±0,2</sup>	11,0 <sup>±1,8</sup>	1,9 <sup>±0,21</sup>	0,0	0,0
AH-Média- PQ	60,0 <sup>±3,4</sup>	32,2 <sup>±1,6</sup>	0,9 <sup>±0,12</sup>	0,1 <sup>±0,04</sup>	2,2 <sup>±0,43</sup>	0,5 <sup>±0,18</sup>	2,4 <sup>±0,78</sup>	0,8 <sup>±0,17</sup>
AH-Média- ELE	58,7 <sup>±3,3</sup>	29,0 <sup>±1,5</sup>	1,3 <sup>±0,21</sup>	0,2 <sup>±0,02</sup>	2,7 <sup>±0,76</sup>	0,7 <sup>±0,23</sup>	4,5 <sup>±1,02</sup>	0,8 <sup>±0,21</sup>
AH-Média- PRESS	62,9 <sup>±3,7</sup>	25,0 <sup>±2,6</sup>	1,5 <sup>±0,22</sup>	0,0	0,2 <sup>±0,06</sup>	0,9 <sup>±0,13</sup>	7,6 <sup>±1,12</sup>	0,8 <sup>±0,15</sup>
RJ-FINAL- PQ	9,1 <sup>±1,3</sup>	54,1 <sup>±3,9</sup>	3,5 <sup>±0,33</sup>	4,6 <sup>±1,5</sup>	2,7 <sup>±0,82</sup>	23,1 <sup>±3,3</sup>	0	0
RJ-FINAL- ELE	18,4 <sup>±1,1</sup>	53,2 <sup>±4,2</sup>	7,8 <sup>±0,61</sup>	1,4 <sup>±0,45</sup>	17,7 <sup>±1,8</sup>	0	0	0
RJ-FINAL- PRESS	12,6 <sup>±0,7</sup>	53,6 <sup>±2,9</sup>	9,1 <sup>±0,72</sup>	4,4 <sup>±0.76</sup>	15,9 <sup>±1,4</sup>	1,4 <sup>±0,54</sup>	0	0

5.3.

# Etapa III: Teste exploratório sobre a utilização do AH extraído no tratamento de efluentes: remoção de chumbo

Testar o AH obtido pelo método PQ como possível removedor de impurezas metálicas de um efluente sintético.

5.3.1.

### Adsorção de chumbo (Pb) no AH

Na Figura 50 está apresentado o efeito da concentração de AH, na remoção do chumbo, através de um gráfico representativo do percentual removido dos íons Pb<sup>+2</sup>, em função das razões molares (mol Pb/mol AH) para as vazões de 0.06 mL/min e 0,67mL/min. Observa-se que o aumento na quantidade utilizada de AH é responsável por incrementos na adsorção do chumbo até, aproximadamente, a razão 1:1, a partir da qual não se observa um aumento significativo das remoções. Este fato está relacionado com o número de sítios ativos contidos no AH visto que a quantidade passante é sempre a mesma (20 ml). Entende-se que deve existir uma disponibilidade mínima destes sítios para a remoção de todos os íons de Pb<sup>+2</sup>. Uma eventual diminuição na remoção de Pb com o aumento da concentração de AH deve-se, conforme EKMEKYAPAR, 2006, à formação de agregados na superfície dos AH durante a adsorção. Observa-se também uma marcante influência da vazão utilizada nos testes, uma vez que a adsorção é sempre superior para a menor vazão e que os valores máximos alcançados são 98,7% e 78,4% de remoção do chumbo para as vazões de 0,06 e 0,67 mL/min, respectivamente. Esta constatação é decorrente de fatores associados com o mecanismo de adsorção visto que, para menores vazões, o potencial é incrementado devido ao maior tempo de contato entre as fases durante a passagem da solução pelo ácido húmico.



**Figura 50** Relação da remoção de  $Pb^{+2}$  e as proporções molares de AH, numa concentração inicial de  $Pb^{+2}$  1000mgL<sup>-1</sup>, na solução de pH<4, vazão de 0.06mL/min e 0,67mL/min).