

6.

Conclusões

Foi possível a extração de substâncias húmicas (SH's) a partir do rejeito da concentração de carvão mineral (RJ), em particular do ácido húmico (AH). Esta extração foi conduzida, após a funcionalização do RJ por diferentes métodos (PQ, ELE e PRESS), utilizando a rota proposta pelo IHSS para obtenção de SH's a partir de solos.

O método de funcionalização PQ com a solução de HNO₃ 40% apresentou maior eficiência (20,2%) na produção de AH em relação aos outros métodos ELE e PRESS. Tal fato está associado aos grupos funcionais criados na superfície do carvão.

O método ELE mostrou-se razoável no que diz respeito à oxidação do carvão, obtendo-se uma eficiência de AH de 12,0%, com solução de H₂SO₄ 40%, sendo a mesma superior à produzida pelo método PQ (7,1% AH com H₂SO₄ 40%, 5 horas).

O método ELE (H₂SO₄ 40%) com a adição dos íons Fe⁺² e Fe⁺³ apresentou discreta melhora na produtividade de AH (para 13,4 e 13,2%, respectivamente).

O método ELE mostrou-se atraente em função do emprego de baixa tensão (1,2 V), da produção de H₂ com 99% de pureza no catodo e da formação de estruturas carbonosas no anodo. Em contrapartida, o tempo de reação foi significativamente superior (12h) em relação os demais métodos testados de funcionalização.

A vantagem da funcionalização pelo método PRESS foi o emprego de baixas concentrações do agente oxidante (HNO₃ 0,05 M) e o menor tempo de reação (2 h), onde se obteve uma eficiência de 4,2%. A melhor produtividade por este método foi 10,5% (com a solução NaOH 1M, 18 bar e 2 h).

Em uma comparação geral, as maiores extrações obtidas através dos métodos PQ (HNO₃ 40%), ELE (H₂SO₄ 40% + Fe⁺²) e PRESS (NaOH 1M) apresentaram eficiência superior na produção de AH's (20,2%, 13,4%, e 10,5%, respectivamente), em comparação ao método IHSS (3,1%) quando aplicado, sem funcionalização, à solos.

As técnicas espectroscópicas de IFTR, ^{13}C RMN, termogravimetria (TG), e análise elementar, utilizadas neste estudo, indicaram que os AH's obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS, apresentam uma estrutura mais aromática que alifática e com elevado teor de estruturas termoestáveis.

A proporção dos carbonos C-alifático, C-aromático e C-carboxílico foram similares em todas as amostras de AH obtidas a partir do RJ pelos métodos PQ, ELE e PRESS.

Os AH's caracterizados pelos métodos de RMN, FTIR, análise química elementar e TG, demonstraram conter elevada proporção de estruturas aromáticas funcionalizadas, semelhantes entre si, mas com índice de aromaticidade diferente. O AH produzido com maior grau de aromaticidade foi obtido pelo método ELE- $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Fe}^{+2}$, sendo que o AH oriundo do método PQ-NaOH está associado ao maior grau de oxidação (COOH).

O método de espectroscopia de RMN demonstrou que o percentual de C-aromático dos AH's extraídos do RJ foi semelhante às amostras de AH obtidas a partir de carvão vegetal (TROMPOWSKY et al., 2005), sendo superior em relação aos AH obtidos do solo (GIOVANELA et al., 2010), assim aumentando também a hidrofobicidade e sua estabilidade. No entanto, a porcentagem de grupos oxidados (carboxil, carbonil e fenólico) de todos os AH's produzidos a partir do RJ são bem menores em relação aos AH's de solo, e semelhantes aos AH's obtidos de carvão vegetal. Tal fato se reflete no CTC, que foi moderadamente médio (>25) em relação ao CTC do solo brasileiro. Também foi observado que o CTC é diretamente proporcional aos grupos funcionalizados contendo oxigênio (C-fenólico + C-carbonil + C-carboxil).

As análises via MEV indicaram que os AH's do RJ tendem, após a purificação e secagem ácida no liofilizador, a aglomerar em microporções compactas, com formas amorfas e tamanhos variados.

A micrografia do MEV indica a presença de partículas de minerais sobre a superfície das amostras de AH's que não foram tratados por HF. Também apresentam rachaduras, poros e fissuras, indicando a ocorrência de baixa desmineralização quando da extração do AH.

Através dos testes exploratórios voltados para a remoção do chumbo foi confirmado o potencial de utilização do AH como adsorvente de íons metálicos contidos em solução.

Foi possível obter uma remoção dos íons Pb^{+2} de 98,3% para testes realizado com uma relação 1:1 (gPb/gAH) e uma vazão da solução (1000 ppm Pb) de 0,06 mL/min.

Ficou também demonstrada a eficiente utilização do AH provenientes do RJ, com elevada eficiência, no tratamento de soluções com $pH < 4$, enquanto a maioria dos adsorventes comerciais requerem um tratamento prévio dos efluentes para serem utilizados junto aqueles que estão com $pH < 4$.