

Tiphane Andrade Figueira

**Avaliação sobre o potencial de extração
de ácidos húmicos a partir de diferentes
precursores carbonáceos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro
Setembro de 2014



Tiphane Andrade Figueira

**Avaliação sobre o potencial de extração de
ácidos húmicos a partir de diferentes
precursores carbonáceos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Eduardo de Albuquerque Brocchi

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Raul de Almeida Nunes

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-RIO

Luís de França da Silva Neto

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Solos

José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de setembro de 2014

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

Tiphane Andrade Figueira

Graduada em Engenharia Ambiental pela Universidade Severino Sombra em 2012.

Ficha Catalográfica

Figueira, Tiphane Andrade

Avaliação sobre o potencial de extração de ácidos húmicos a partir de diferentes precursores carbonáceos / Tiphane Andrade Figueira ; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – 2014.

125 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Extração de ácido húmico. 3. Coque de petróleo. 4. Precursores carbonáceos. 5. Caracterização de ácido húmico. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Meus pais, Vanda e Luiz Francisco, e minha irmã Morgana.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi, pelo privilégio de tê-lo como meu orientador, pela confiança em mim depositada e pelas lições aprendidas ao longo da confecção deste trabalho.

Aos meus pais Vanda e Luiz Francisco, minha irmã Morgana e madrinha Jorgina pela confiança, incentivo e imenso amor.

Às amigas de graduação Debora Paiva, por seus cadernos impecáveis e parceria nesses anos, Walquíria Pedra, sempre presente apesar da distância, Natália Franco Nascimento e Fernanda Feijó pela companhia e acolhida.

Ao professor Diego Macedo Veneu, pelo incentivo e apoio para que eu desse prosseguimento a minha vida acadêmica e científica.

A todos os meus companheiros de DeMa, em especial: Ronald Rojas, Leonny Fragoso, Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza, Maria Isabel Ramos Navarro, Eliana Paola Marin, Ludy Carceres e os alunos de iniciação científica Ana Dourado, Renata Nofal e Guilherme Belati, pela amizade, conversas e cafés compartilhados.

A todos os amigos e colegas envolvidos direta e indiretamente na conclusão deste trabalho, pelo apoio e compreensão.

Ao Departamento de Engenharia Química nas pessoas de Douglas e Rodrigo Gonçalves, pelo auxílio na caracterização dos materiais por espectroscopia de emissão atômica.

A todos os funcionários de DeMa pelo apoio dado.

A Pontifícia Universidade Católica pela acolhida, por proporcionar um ambiente de aprendizado e convivência tão rico e pelas muitas lições assimiladas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro que permitiu a viabilização deste trabalho.

Resumo

Figueira, Tiphane Andrade; Brocchi, Eduardo de Albuquerque. **Avaliação sobre o potencial de extração de ácidos húmicos a partir de diferentes precursores carbonáceos**. Rio de Janeiro, 2014. 125p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O Ácido Húmico (AH) é uma fração orgânica obtida em solos, corpos hídricos bem como em matrizes carbonáceas. Nos últimos anos o interesse associado a esta substância vem crescendo progressivamente à medida que novas aplicações são descobertas, tais como: fertilizantes, recuperação de áreas degradadas e tratamento de efluentes contaminados com metais. As principais características dos AH são dependentes do método de extração e da matriz escolhida, posto que se pode extraí-lo de uma ampla gama de matérias primas, assim como por meio de diferentes métodos. Dentro deste contexto, o objetivo principal do presente trabalho pretende avaliar o potencial de extração de ácido húmico a partir de diferentes precursores carbonáceos. Foram utilizadas três matrizes carbonáceas distintas: rejeito de carvão mineral (RCM), coque mineral (CM) e coque verde de petróleo (CVP). Além deste estudo experimental foram apresentados alguns resultados de estudo semelhante disponível na literatura. O método de extração utilizado foi adaptado de Trompowski et al (2005), e a caracterização foi feita utilizando-se técnicas de ICP-OES, CNHS, MEV/EDS, FTIR e Difração de Raio-X. A eficiência da extração, em termos de recuperação em massa, variou, significativamente, em função do método adotado, sendo os melhores resultados associados ao rejeito de carvão mineral (17,0%), ao passo que a menor eficiência está relacionada ao coque verde de petróleo, após destilação (0,2%). A extração a partir do coque verde de petróleo, como recebido, é inviável em função da sua imiscibilidade com a solução de ácido nítrico. Os resultados obtidos a partir do FTIR foram satisfatórios para todos os AH analisados, apresentando bandas características de AH e compatíveis com o indicado na literatura. Os resultados da análise de ICP-OES apresentaram baixa presença de metais e elementos traços para o AH oriundo do coque mineral. No que diz respeito ao ácido húmico extraído do rejeito de carvão mineral, que apresentou a maior concentração inicial de metais, principalmente ferro, foi implementado,

com sucesso, uma purificação utilizando ácido nítrico. Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que a utilização de diferentes precursores carbonosos permitiu a extração de AH com características semelhantes aqueles citados na literatura e extraídos de outras fontes.

Palavras-chave

Extração de ácido húmico; coque de petróleo; precursores carbonáceos; caracterização de ácido húmico

Abstract

Figueira, Tiphane Andrade; Brocchi Eduardo de Albuquerque (Advisor). **Appreciation of the potencial of humic acid extraction from different carbon bearing materials**. Rio de Janeiro, 2014. 125p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

The humic acid (HA) is an organic fraction that can be found in soil and watercourses as well as in carbonaceous matrices. In recent years the interest associated with this substance has been growing steadily as new applications are discovered, such as fertilizers, remediation of degraded areas and treatment of wastewater contaminated with metals. The main features of HA are dependent on the method of extraction and the chosen matrix, since it can be extract from a wide range of raw materials, as well as by different methods. Within this context, the main objective of this work is related to an assessment of the potential of extracting humic acid from different carbonaceous precursors. three different carbonaceous matrices were used: coal tailings (RCM), coke (CM) and green petroleum coke (CVP). Besides this experimental study some results of a similar study available in the literature were presented. The extraction method used was adapted from Trompowski et al, and the characterization was done using ICP- OES techniques, CNHS, MEV / EDS and FTIR. The extraction efficiency, in terms of mass recovery, significantly varied depending on the method used, the best results being associated with coal tailings (17.0%), while lower efficiency relates to the calcinated petrocoker after distillation (0.2%). The extraction from green petroleum coke, as received, is unfeasible due to its immiscibility with the nitric acid solution. The results obtained from FTIR were satisfactory for all the HA analyzed, displaying bands consistent with those from HA and compatible with bands shown in the literature. The results of the analysis of ICP-OES showed a low presence of metals and trace elements coming from the HA for coke. With respect to the extracted humic acid from coal tailings, which showed the highest initial concentration of metals, particularly iron, was successfully implemented, a purification with nitric acid. Based on the results obtained it can be stated that the use of different carbonaceous precursors allowed the extraction of humic acid with similar characteristics as cited in the literature and those obtained from other sources.

Keywords

Humic Acid extraction; petroleum coke; carbon containing precursors;
humic acid characterization

Sumário

1	Introdução	17
2	Breve Revisão sobre os Aspectos dos Materiais Envolvidos	20
2.1.1.	Carvão mineral	20
2.1.2.	Origem e características principais	20
2.1.3.	Mineração	22
2.1.4.	Principais usos do carvão	25
2.1.5.	Panorama Nacional	27
2.1.6.	Rejeito de carvão mineral	29
2.2.	Coque mineral	31
2.3.	Coque verde de petróleo	32
2.4.	Substâncias Húmicas	35
2.4.1.	Origem e Formação	35
2.4.2.	estrutura das Substâncias Húmicas	39
2.4.3.	Principais propriedades	44
3	Materiais e Métodos	47
3.1.	Matérias primas	48
3.2.	Extração do ácido húmico	48
3.3.	Purificação do ácido húmico	50
3.4.	Análises realizadas	52
3.4.1.	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)	52
3.4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	53
3.4.3.	3. FTIR	53
3.4.4.	Análise de CNHS	54
3.4.5.	Análise Imediata	55
4	Resultados e Discussões	56

4.1. Sobre Análise e Caracterização Dos Precursores	56
4.1.1. Rejeito de Carvão mineral	56
4.1.2. Coque Mineral	62
4.1.3. Coque Verde De Petróleo	68
4.1.4. Coque Destilado De Petróleo	75
4.2. Procedimento de extração/purificação e as caracterizações dos Ácidos Húmicos extraídos	80
4.2.1. Ácido Húmico De Rejeito De Carvão Mineral	80
4.2.2. Ácido Húmico de Coque Mineral	89
4.2.3. Ácido Húmico de Coque Destilado De Petróleo	97
4.3. Avaliação comparativa entre os precursores	101
4.3.1. Análise Imediata	102
4.3.2. Análise Elementar por ICP-OES	102
4.3.3. MEV-EDS	104
4.3.4. FTIR	105
4.3.3. Análise de CNHS	107
4.4. Avaliação comparativa entre os rendimentos de extração e as caracterizações dos Ácidos Húmicos extraídos.	107
4.4.1. Rendimento das Extrações	107
4.4.2. Análise Elementar por ICP-OES	108
4.4.3. MEV-EDS	109
4.4.4. FTIR	112
4.4.5. Análise CNHS	114
5 Conclusões	115
6 Referências Bibliográficas	117

Lista de figuras

Figura 1. Distribuição das reservas mundiais de carvão	22
Figura 2. Usos do carvão de acordo com sua classificação.	27
Figura 3. Rotas de formação das SH no solo.	37
Figura 2. Modelo estrutural de AH proposto por Fuchs, 1931	40
Figura 3. Modelo estrutural de AH apresentado por Dragunov, 1948	40
Figura 4. Modelo estrutural de AH apresentado por Flaig, 1964	41
Figura 7. Modelo estrutural de AH apresentado por Stevenson, 1982	41
Figura 8. Modelo estrutural de AH proposto por Schulten e Schnitzer	42
Figura 9 Modelo tridimensional, estrutura de AH schulten e schnitzer	43
Figura 10. Fluxograma para extração do ácido húmico	47
Figura 12. EDS do Rejeito de Carvão Mineral	60
Figura 13. Espectro de FTIR do Rejeito de Carvão Mineral	60
Figura 14. MEV do Coque Mineral Precursor	64
Figura 15. EDS do Coque Mineral	65
Figura 16. FTIR do Coque Mineral	66
Figura 17. MEV do Coque Verde de Petróleo	71
Figura 18. EDS para o Coque Verde de Petróleo	72
Figura 19. Espectro de FTIR para o coque verde de petróleo	73
Figura 20. MEV do Coque Destilado de Petróleo	77
Figura 21. Análise de EDS das regiões estudadas do Coque Destilado de Petróleo	78
Figura 22. FTIR do Coque Destilado de Petróleo	79
Figura 23 MEV do Ácido Húmico Não Purificado de Rejeito de Carvão Mineral	83
Figura 24. MEV do Ácido Húmico Purificado de Rejeito de Carvão Mineral	83
Figura 25. Gráfico comparativo entre a análise de EDS para o ácido húmico de rejeito de carvão mineral antes e após a purificação	84
Figura 26. FTIR do Ácido Húmico Não Purificado de Rejeito de Carvão Mineral	85
Figura 27. Espectro de FTIR do Ácido Húmico Purificado	

de Rejeito de Carvão Mineral	86
Figura 28. MEV do Ácido Húmico Não Purificado de Coque Mineral	91
Figura 29. MEV do Ácido Húmico Purificado de Coque Mineral	92
Figura 30. Análise de EDS para o Ácido Húmico de Coque Mineral Antes e Após a Etapa de Purificação.	93
Figura 31. Espectro de FTIR para o AH Não Purificado de Coque Mineral	94
Figura 32. Espectro de FTIR do Ácido Húmico Purificado de Coque Mineral	94
Figura 33. Análise de EDS do Ácido Húmico de Coque Destilado de Petróleo	98
Figura 34. MEV do Ácido Húmico de Coque Destilado de Petróleo	99
Figura 35. Espectro do FTIR do AH não purificado do coque destilado de petróleo	100
Figura 36. Comparação entre imagens de MEV dos precursores	105
Figura 37. Espectro de FTIR do Coque Mineral e Coque Destilado de Petróleo	106
Figura 38. Comparação entre as imagens de MEV para cada um dos ácidos húmicos extraídos	110
Figura 39. Gráfico comparativo das análises de EDS para os ácidos húmicos de rejeito de carvão mineral, coque destilado de petróleo e coque mineral	111
Figura 40. Comparação entre os espectros dos AH de rejeito de carvão mineral, coque mineral e coque destilado de petróleo antes da purificação.	112
Figura 41 Comparação entre os espectros dos AH de rejeito de carvão mineral e coque mineral após a purificação	113

Lista de tabelas

Tabela 1. Classificação do Carvão Mineral [Yallico, 2011]	21
Tabela 2. Ranking dos dez maiores consumidores de carvão mineral (em Mtep*)	26
Tabela 3. Fonte: DNPM, 2013	26
Tabela 4. Produção Mundial de Coque de Petróleo [Adaptado de Santos, 2007]	34
Tabela 5. Composição elementar de Substâncias húmicas de diferentes origens [Adaptado de Tipping, 2005]	38
Tabela 6. Principais propriedades das Substâncias húmicas e seus efeitos em solos [Adaptado de Stevenson, 1994]	46
Tabela 7. Análise Imediata do rejeito de carvão mineral em %	56
Tabela 8. Análise de ICP-OES para o rejeito de carvão mineral	57
Tabela 9. Análise de ICP-OES para dois rejeitos de carvão provenientes da região carbonífera de santa Catarina.	58
Tabela 10. Análise de CNHS do rejeito de carvão mineral.	61
Tabela 11. Análise Imediata do Coque Mineral em porcentagem	62
Tabela 12. Principais Componentes das Cinzas (%). Fonte: Yallico, 2011	62
Tabela 13. Análise de ICP-OES para coque mineral	63
Tabela 14. Análise de CNHS do coque mineral	67
Tabela 15. Análise Elementar para coque metalúrgico. Adaptado de Machado et al (2012)	67
Tabela 16. Análise Imediata do Coque Verde de Petróleo.	68
Tabela 17. Análise de ICP-OES para o coque verde de petróleo	69
Tabela 18. Análise de ICP-OES para elementos encontrados em literatura.	70
¹ Adaptado de Santos (2007).	70
Tabela 19. Análise de CNHS para o coque verde de petróleo	74
Tabela 20. Composição comparativa entre coques de diferentes processamentos [Adaptado de Santos, 2007]	74
Tabela 21. Análise de ICP-OES para o coque de petróleo destilado.	76

Tabela 22. Especificação do Coque Calcinado de petróleo para uso na indústria de alumínio [Adaptado de Santos 2007]	77
Tabela 23. Análise de CNHS do coque de petróleo destilado	80
Tabela 24. Análise ICP-OES para o AH, antes e após a purificação.	81
Tabela 25. Intensidade das Bandas do Ácido Húmico de Rejeito de Carvão Mineral	87
Tabela 26. Análise de CNHS do Ácido Húmico de Rejeito de Carvão Mineral Antes e Após a Purificação	88
Tabela 27. Análise de ICP-OES para o Ácido Húmico de Coque Mineral Antes e Após a Purificação.	90
Tabela 28. Intensidade de bandas do AH purificado de coque mineral	95
Tabela 29. Análise de CNHS do Ácido Húmico de Coque Mineral Antes e Após a Purificação	96
Tabela 30. Análise de CNHS de AH obtidos de diferentes fontes	97
Tabela 31. Intensidade de banda do FTIR do AH de coque destilado de petróleo	101
Tabela 32. Análise Imediata dos Precursores	102
Tabela 33. Comparativa da análise de ICP-OES para os materiais precursores em $\mu\text{g.g}^{-1}$	103
Tabela 34. Comparação entre as especificações dos coques verde e calcinado de petróleo, em ppm.	104
Tabela 35. Comparação entre as análises de CNHS dos materiais precursores.	107
Tabela 36. Comparação entre as análises de ICP-OES para o Ácido Húmico de rejeito de carvão mineral e coque mineral	108
Tabela 37. Comparação dos resultados da análise de CNHS dos AH extraídos	114

1 Introdução

A matéria orgânica do solo pode ser dividida em duas categorias principais: substâncias húmicas e substâncias não húmicas. As substâncias não húmicas são constituídas de elementos de natureza definida, como aminoácidos e proteínas, ao passo que as substâncias húmicas (SH) não possuem natureza bem definida, apresentando estrutura química complexa, compondo um grupo de compostos heterogêneos (Rocha, 2003). As SH se originam no solo a partir da degradação da matéria orgânica ali presente, através de processos metabólicos de microorganismos e de fatores climáticos, como regime hídrico, variação de temperatura entre outros. Apesar do início das pesquisas relacionadas às SH datarem de 1786 com Achard, ainda hoje os estudiosos do tema não chegaram a um consenso sobre a definição do que são as SH. A definição mais aceita atualmente foi elaborada por Stevenson (1994), que define SH como uma série de moléculas com coloração variando de amarelo a preto, de peso molecular relativamente alto formada por reações de síntese secundárias. As SH são divididas em três frações: ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e huminas. Ácido fúlvico é a fração das SH solúvel em qualquer faixa de pH, humina é a fração das SH insolúvel em qualquer valor de pH e, finalmente, ácido húmico é a fração insolúvel em pH menor ou igual a dois. Por ser a fração mais facilmente obtida, os estudos com substâncias húmicas focam, em sua maioria, na caracterização e aplicação dos AH.

As SHs e suas frações possuem uma ampla gama de propriedades como aumentar a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo, complexar e adsorver metais, reter umidade, reduzir a lixiviação de nutrientes no solo, auxiliar a absorção de nutrientes pela vegetação entre outras. Graças ao grande número de propriedades e da relativa facilidade

de se extrair AH, nos últimos anos o interesse associado a esta substância vem crescendo progressivamente à medida que novas aplicações são descobertas, tais como: fertilizantes, recuperação de áreas degradadas, tratamento de efluentes contaminados com metais e flotação de minérios. Embora a fonte de SH mais conhecida seja o solo, esta e suas frações podem ser encontradas em diversos outros precursores, como corpos hídricos e matrizes carbonosas. Atualmente as matrizes mais usadas na produção industrial de AH são a turfa e o carvão mineral, que devido ao tempo necessário para sua formação são consideradas fontes não renováveis, despertando o interesse por novos materiais para a extração de AH. As principais características dos AH são fortemente influenciadas pelo método de extração e a matriz escolhida, posto que se pode extraí-lo de um amplo espectro de matérias primas, assim como por meio de diferentes métodos.

Ao longo dos anos muitos materiais precursores foram estudados, bem como diversos métodos de extração de AH foram desenvolvidos e adaptados a cada um desses materiais. Entretanto a metodologia de extração mais utilizada é a recomendada pela International Humic Substance Society (IHSS). Essa metodologia foi desenvolvida com base em processos de extração de ácido húmico e fúlvico a partir de solos, mas vem sendo adaptada com sucesso para a extração dessas frações a partir de precursores de diferentes origens. O carvão mineral é uma das principais fontes para a produção em escala comercial de AH, porém devido ao seu valor para a indústria siderúrgica e na geração de energia elétrica, estudiosos do tema tem voltado sua atenção para a extração de AH a partir de carvões de menor qualidade, não recomendados para o uso nesses meios e que são menos rentáveis. Esses estudos apontam que carvões de baixa qualidade possuem elevados teores de recuperação de AH, superando até mesmo alguns tipos de solos e carvões de melhor *rank* (Fong et al, 2006). Partindo desse princípio, pode-se supor que rejeitos de materiais carbonosos também seriam passíveis de ser utilizados como matéria prima extratora de AH.

Os rejeitos de carvão mineral constituem um dos principais impactos ambientais causados pela mineração, pois quando exposto ao ambiente, o

rejeito pode gerar a chamada drenagem ácida de mina (DAM). A DAM ocorre quando a pirita (FeS_2) presente no rejeito é solubilizada em meio aquoso, podendo levar a contaminação de solos e corpos hídricos (Amaral, 2009). A priori, devido à estrutura orgânica dos AHs, materiais ricos em carbono, oxigênio e hidrogênio se constituiriam como precursores para a sua extração. Porém, quanto mais elevado o teor desses elementos na matriz, maior é a sua aplicabilidade em diversos segmentos do setor industrial e mais alto é o seu valor de mercado, conseqüentemente, pesquisas ligadas a extração de AH a partir dessas fontes tem sido negligenciadas em vista de outras finalidades mais imediatas e rentáveis que podem ser dadas a essas matrizes.

Dentro deste contexto, o objetivo principal do presente trabalho é extrair, caracterizar e avaliar os Ahs obtidos de diferentes precursores carbonáceos.

2

Breve Revisão sobre os Aspectos dos Materiais Envolvidos

2.1.1.

Carvão mineral

Carvão mineral é definido, segundo *World Coal Institute*, como uma rocha sedimentar orgânica e combustível, que é composta principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio.

2.1.2.

Origem e características principais

O carvão mineral tem sua origem na decomposição de material orgânico proveniente principalmente de vegetais, sendo especialmente importante a lignocelulose, que sob determinadas condições de temperatura, umidade e pressão sofreram em maior ou menor grau um ataque biológico, que culminou no consumo e degradação da maior parte de seus elementos constituintes, restando majoritariamente o carbono. A esse processo denominamos carbonificação. Embora a estrutura do carvão seja formada predominantemente por carbono, pode ser encontrado em sua composição substâncias como o enxofre, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, ferro etc. Esses elementos são conhecidos como impurezas no carvão, pois diminuem seu teor de carbono e conseqüentemente, sua qualidade.

O teor de carbono é fundamental, pois ele determina a maturidade geológica deste mineral, chamado *rank*, ou seja, o grau de carbonificação atingido na sequência evolutiva (Amaral, 2009). *Rank* é um importante parâmetro, pois está intimamente ligado à determinação do uso industrial que será dado a determinado carvão.

Os principais fatores que determinam o rank em que se encaixa um carvão são: umidade, poder calorífico, teores de carbono e hidrogênio. Quanto maior o teor de carbono melhor é a qualidade do carvão.

O carvão mineral é classificado de acordo com a sua qualidade em: turfa, de baixo conteúdo carbonífero, que constitui um dos primeiros estágios do carvão com teor de carbono na ordem de 45%; linhito, que apresenta teor de carbono variando entre 60 e 75%; carvão betuminoso (hulha), o mais utilizado como combustível, e que contém entre 75 e 85% de carbono e antracito, o mais puro dos carvões, que apresenta teor de carbono superior a 90% (MME, 2007).

Apenas 1.53% do carvão mundial é de alto grau de carbonificação enquanto 47% são carvões de baixo grau de carbonificação. A grande maioria deste recurso natural é consumida para geração de energia. Apenas 15% das reservas de carvão no mundo são de carvões com propriedades coqueificantes, ou seja, capazes de produzir coque (Amaral, 2009).

A Tabela 1 a seguir, apresenta de forma sintetizada a distribuição dos carvões no *rank*.

Mineral	Valor Calorífico	% de Carbono
Turfa	1500 - 2000	55 – 65
Linhito	2000 - 7000	65 – 80
Hulha	7000 – 8500	80 -93
Antracito	8500 - 9000	93 – 98

Tabela 1. Classificação do Carvão Mineral [Yallico, 2011]

Os carvões de melhor qualidade são os mais antigos, formados em sua maior parte no período geológico conhecido como Carbonífero. Outros depósitos significativos foram formados durante o período Permiano, mas também se encontram ocorrências, menos abundantes, originárias dos períodos Triássico, Jurássico e Cretáceo (Yallico, 2011). A maior abundância de carvões de melhor qualidade no hemisfério norte pode ser explicada em decorrência do clima do período. Um número relativamente maior de depósitos de carvão é encontrado na Ásia,

América do Norte e Europa. Locais com maiores fontes de carvão ocuparam uma posição geográfica favorável para a formação e acúmulo de turfa em eras geológicas estratégicas. No período carbonífero o hemisfério sul estava coberto de gelo e não havia florestas. Assim, a formação de carvão nesse hemisfério só pôde ocorrer a partir do período permiano (Yallico, 2011). A movimentação dos continentes durante as era geológicas se refletem na qualidade e presença de reservas de carvão mineral em praticamente todos os países. A Figura 1 apresenta um gráfico de distribuição das reservas de carvão mineral no mundo.

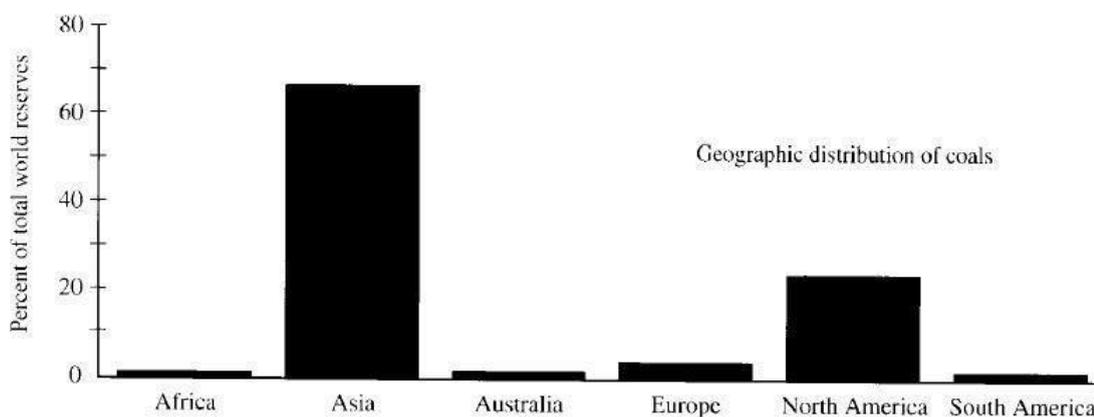


Figura 1. Distribuição das reservas mundiais de carvão Fonte: World Coal Institute.

2.1.3. Mineração

A mineração do carvão pode ser feita em duas modalidades: mineração a céu aberto ou subterrânea, que podem ser utilizadas individual ou simultaneamente, dependendo do local a ser minerado. A escolha vai depender de fatores como geomorfologia da região e aspectos econômicos. Segundo o *World Coal Institute*, 60% da mineração mundial é feita de forma subterrânea.

2.1.3.1. Mineração Subterrânea

A mineração subterrânea é feita, entre as técnicas mais utilizadas, principalmente de duas formas: *room-and-pillar* e *longwall*. A escolha por uma, ou as duas modalidades, vai depender das características geológicas e da viabilidade econômica da mina.

Os estudos longos e detalhados, somados a delicada operação e equipamentos caros, fazem do *longwall* um método dispendioso, preterido em relação ao método *room-and-pillar*, que permite um início mais rápido dos trabalhos e apresenta um custo menor.

Na mineração *room-and-pillar*, a extração é feita criando-se uma rede de “cômodos” interligados sustentados por “pilares” de carvão. Esses pilares podem ser constituídos de até 40% do carvão total do cômodo. Conforme a mina vai se aproximando do fim de sua vida útil, esse carvão pode ser recuperado; após a recuperação, o teto colapsa e a mina é abandonada (*World Coal Institute, 2005*). Na mineração *longwall* a extração do carvão é feita por seções, nas quais o carvão é completamente minerado da “face” usando “pás” mecânicas; essas faces podem ter de 100-350m de espessura. Esse tipo de técnica demanda cuidadoso planejamento para garantir que existe uma geomorfologia favorável em toda a seção, antes de se dar início ao processo de extração.

Durante o período de mineração, suportes hidráulicos sustentam o teto da mina; mais de 75% do carvão presente na reserva pode ser extraído de faces que podem ser constituídas por camadas de carvão de até 3 km. Quando a face é exaurida, permite-se o desabamento do teto da área.

2.1.3.2. Mineração a céu aberto

Essa forma de mineração é adotada quando a reserva está próxima à superfície, ou o tipo de solo desfavorece a escavação (como cascalho e areia, por exemplo). A mineração a céu aberto permite uma expressiva recuperação do minério, podendo atingir valores maiores do que 90%.

As minas a céu aberto chegam a se estender por áreas de diversos quilômetros quadrados, causando grandes impactos e modificações na paisagem da área em que se encontra.

O método de mineração a ser adotado está condicionado a fatores como: tamanho do depósito de carvão, distribuição das camadas de carvão, controle estrutural do depósito, disponibilidade e compatibilidade de equipamentos, vida útil do depósito e taxa de produção de carvão (Soares,2008).

Os principais métodos de lavra a céu aberto adotados são: lavra de descobertura com *dragline* e lavra em bancadas/escavadeira.

No método de lavra de descobertura com *dragline* faz-se a abertura de um corte inicial, removendo o carvão exposto nesse corte e colocando o material de cobertura do próximo corte longitudinal dentro desse corte inicial.

Já no método de lavra em bancadas/escavadeira, o carvão é removido da cava inicial, e o próximo corte é feito na direção do avanço da lavra, sendo que a cobertura é transportada para a área já lavrada onde é depositada. O carvão é removido e o processo se repete à medida que a cava avança.

Quando a mina foi completamente explorada, a área aberta no solo pode ser transformada em aterros sanitários ou passar por um processo de recuperação ambiental, entre outras medidas. Entretanto, é crucial o cuidado e monitoramento da área para evitar a formação de lagos ácido, que podem contaminar solos e águas subterrâneas.

2.1.4. Principais usos do carvão

Em publicação de 2005, o *World Coal Institute* divulgou que o consumo mundial de carvão suplanta as 4050 Mt. Desde 2000, o consumo mundial de carvão aumentou mais rápido do que qualquer outro combustível, devido principalmente ao seu baixo custo quando comparado a outras matérias primas energéticas. Os principais países consumidores são: China, EUA, Índia, Rússia e Japão. O maior mercado do carvão é o Asiático, responsável por 67% do consumo mundial, tendo a China como retentora da maior parte dessa porção. A Tabela 2 apresenta o ranking dos maiores consumidores de carvão mineral. Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral, os maiores produtores mundiais de carvão mineral em 2012 foram: China (46.4%), Estados Unidos (11.79%), Índia (7.7%), Austrália (5.5%), Indonésia (4.9%), Rússia (4.5%), África do Sul (3.3%) e Alemanha (2.5%). A Tabela 2 abaixo apresenta o ranking das reservas e produtores de carvão mineral em 2012.

Países	Reservas (10 ⁵ t)	Produção	
		Em 10 ⁵ t	(%)
Brasil	2.154	6,63	0,1
China	104.223	3.650,00	46,4
Estados Unidos (EUA)	235.000	922,06	11,7
Índia	56.806	605,84	7,7
Austrália	74.848	4431,17	5,5
Rússia	155.956	354,80	4,5
Indonésia	3.416	386,00	4,9
África do Sul	29.573	260,03	3,3
Alemanha	6.083	196,17	2,5
Polônia	7.037	144,09	1,8
Cazaquistão	30.944	116,40	1,5
Ucrânia	33.610	88,20	1,1
Colômbia	6.565	89,20	1,1
Canadá	6.355	66,90	0,9
República Tcheca	4.314	54,10	0,7
Outros Países	29.476	471,90	6,3
Total	786.359	7.863,38	100

Tabela 2. Ranking dos dez maiores consumidores de carvão mineral (em Mtep*)

	País	Mtep	%
1	China	1311,4	41,3
2	Estados Unidos	573,7	18,1
3	Índia	208,0	6,5
4	Japão	125,3	3,9
5	Africa do sul	97,7	3,1
6	Rússia	94,5	3,0
7	Alemanha	86,0	2,7
8	Coréia do Sul	59,7	1,9
9	Polônia	57,1	1,8
10	Austrália	53,1	1,7
21	Brasil	13,6	0,4
	Total	3177,5	100

Tabela 3. Fonte: DNPM, 2013

*Mtep – mega tonelada equivalente de petróleo.

Ao contrário do que acontece com o petróleo, o carvão mineral está presente em grande parte dos países, o que reduz o preço, a dependência internacional e a preocupação com a estabilidade política dos países produtores. O transporte do carvão é o responsável pela maior parte do preço final do produto; por isso, é mais comum o uso em regiões próximas as minas ou consumo doméstico (*World Coal Institute, 2005*).

O carvão é usado em diversos setores (Figura 2), como na produção de ferro e aço, indústria do cimento, como combustível líquido e principalmente na geração de energia, em especial na China e Estados Unidos. O uso dado ao carvão vai depender da sua qualidade e características principais.

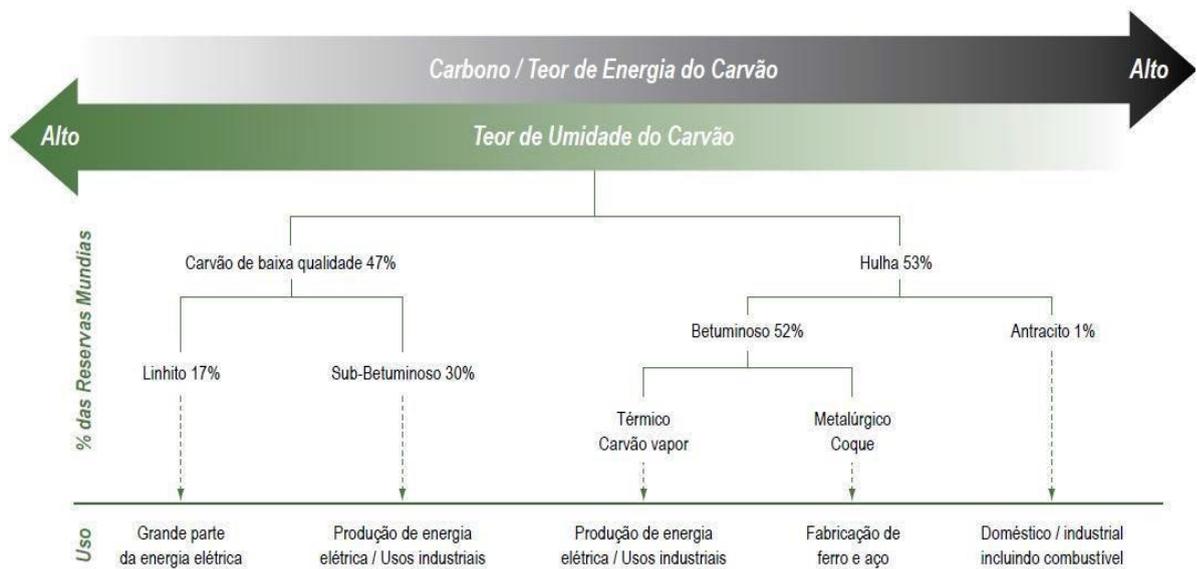


Figura 2. Usos do carvão de acordo com sua classificação. [MME, 2007]

2.1.5. Panorama Nacional

A ocorrência do carvão no Brasil encontra-se principalmente nos estados do Rio Grande do Sul (28 bilhões de toneladas), Santa Catarina (3,3 bilhões de toneladas) e Paraná (104 milhões de toneladas). O carvão brasileiro contém grande quantidade de

impurezas, pois se trata de um carvão relativamente jovem. O teor de enxofre contido nos carvões varia desde menos de 1% a mais de 7%, com uma tendência a aumento gradual de sul para norte, em direção do Rio Grande do Sul para o Paraná. O enxofre aparece tanto sob a forma de pirita, como na sua forma sulfática e orgânica (Gavronski, 2007). De acordo com a classificação no *rank*, o carvão brasileiro varia entre carvões sub-betuminosos até carvões betuminosos de alto volátil.

O carvão brasileiro foi descoberto no ano de 1795, mas foi somente no ano de 1855 que ocorre o início efetivo da exploração no país por uma mineradora inglesa. Por ser considerado um carvão de baixa qualidade, sua exploração não despertou grande interesse e o uso de carvões importados prevaleceu até a primeira guerra mundial, quando a escassez de carvão levou ao primeiro boom da exploração. No governo de Getúlio Vargas, com a criação da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) e o decreto que determinava o uso obrigatório de 10 e posteriormente 20% do carvão nacional na indústria, o mercado de exploração carbonífera viveu um novo apogeu. O último surto de crescimento no setor ocorreu na década de 1970 com a crise do petróleo, quando as atenções se voltaram para fontes alternativas de energia. A partir da década de 1990 com a desregulação do setor por parte do governo federal e o fim da obrigatoriedade do uso do carvão nacional, o setor entrou em colapso e a região sul catarinense se encontrou em crise.

Atualmente as reservas lavráveis somam 6,6 bilhões de toneladas e, se consideradas as reservas indicadas e inferidas, atingem cerca de 17 bilhões de toneladas, compostas na sua maioria de carvão de baixo poder calorífico. A produção atual de carvão mineral é utilizada quase na sua totalidade para a geração de eletricidade. O estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor do país, com 52.3% da produção, ficando Santa Catarina com 46.3% e o Paraná com 1.4%. Em termos de faturamento, porém, o carvão catarinense, com um poder calorífico superior, garante a Santa Catarina uma participação de 68.3%, contra 28.5% do Rio Grande do Sul e 3.2% do Paraná (Amaral, 2009).

Para uso na siderurgia o carvão mineral é importado, com um total de 15 Mt para produção de coque e uso industrial, com previsão de atingir 26 Mt até 2030 (MME, 2011).

2.1.6.

Rejeito de carvão mineral

Frequentemente o carvão minerado se encontra associado a impurezas que prejudicam a sua qualidade. A presença dessas impurezas bem como os teores de carbono abaixo da demanda comercial faz com que seja necessário o beneficiamento do carvão, para concentração e adequação a sua finalidade comercial.

O beneficiamento do minério pode ser realizado através de técnicas diversas, que vão ser adotadas levando em consideração fatores econômicos e as características da mina e do minério a ser obtido. As principais etapas de beneficiamento adotadas compreendem circuitos de fragmentação do minério *run-of-mine* (ROM) e a sua concentração.

Nas etapas de fragmentação, objetiva-se a liberação do carvão do mineral da ganga e a separação por tamanho, para adequação à demanda comercial. Na etapa de concentração propriamente dita, busca-se aglomerar o material carbonáceo, para obter-se o produto final mais puro possível, ou seja, com os maiores teores de carbono. A concentração pode ser realizada através da separação sólido/líquido, mesa concentradora e outras operações auxiliares. No Brasil utiliza-se principalmente o jigge, hidrociclones e espirais (para concentração de finos) na etapa de concentração do carvão (Amaral, 2009). Durante o beneficiamento do carvão parte da matéria prima não é aproveitada, são os minerais de ganga ou carvões com teores elevados de impurezas; esse material descartado é conhecido como rejeito de carvão. Carvões com baixa classificação no *rank* são carvões mais jovens, e por isso geram maiores quantidades de rejeito proporcionalmente; carvões

melhores classificados possuem teores de carbono maiores e, portanto, geram menor volume de rejeito.

A recuperação mássica na concentração pode chegar a 40% de produto comercializável para carvão ROM e 10% de produto comercializável para rejeitos submetidos ao re-beneficiamento. Na mineração de carvão no Brasil, tipicamente, de 40 a 70% do carvão *run-of-mine* (ROM) são descartados como rejeito (Amaral, 2009). Estima-se que já foram beneficiados cerca de 550 milhões de toneladas de carvão ROM nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, gerando aproximadamente 300 milhões de toneladas de resíduos sólidos. As etapas de lavra e de tratamento de minérios, de acordo com dados do IBGE, chega a ter participação de até 1,0% no Produto Interno Bruto (Soares, 2008).

Borma e Soares (2002) classificam os resíduos gerados na mineração em duas categorias: estéreis e rejeitos. Os estéreis são materiais de cobertura da mina, as camadas intermediárias ou circundantes do mineral de interesse, extraído fisicamente através do uso de explosivos ou escavadeiras. Já os rejeitos são resíduos sólidos resultantes das operações de beneficiamento e metalurgia extrativa. Independentemente da classificação, se dispostos inadequadamente, tanto rejeito quanto estéreis tornam-se graves problemas ambientais devido aos danos que podem causar na atmosfera, recursos hídricos e solo, sendo o passivo ambiental mais grave a drenagem ácida de mina (DAM).

A DAM ocorre quando a pirita (FeS_2), que é extremamente suscetível à oxidação, é exposta ao oxigênio e umidade acarretando a formação de águas ácidas, com elevas concentrações de sulfato, ferro e outros metais dissolvidos.

O rejeito de carvão possui como característica mais comum pH extremamente ácido e elevados teores de enxofre e metais especialmente ferro, que variam de acordo com a mina de origem. No caso da mineração brasileira, o rejeito gerado é constituído por matéria carbonosa, misturada com pirita, argilas, arenitos e folhelhos (Santos, 2012).

2.2. Coque mineral

O coque mineral é oriundo de processos de beneficiamento de certos tipos de carvão mineral, conhecido como coqueificação. Para ser utilizado na produção de coque o carvão mineral deve possuir certas propriedades físicas para que, quando aquecido em ausência de ar, ele amoleça, inche, aglomere e, finalmente, solidifique como um sólido poroso e rico em carbono. O carvão coqueificável deve também apresentar baixos teores de enxofre e fósforo. A escassez de matéria prima adequada encarece a produção do coque e leva a maioria dos países, incluindo o Brasil, a lançar mão de uma mistura de carvões de vários tipos, cujo somatório de propriedades produz um coque adequado. O carvão para uso siderúrgico é o segundo maior mercado deste produto no mundo, com um consumo anual de mais de 600 milhões de toneladas. Entretanto, somente cerca de 15% das reservas mundiais de carvão possuem as propriedades requeridas para a coqueificação, ocasionando um alto valor deste tipo de carvão no mercado internacional (ABM,2008). A siderurgia brasileira costuma empregar misturas entre sete e dez carvões diferentes, com variadas classificações quanto ao teor de volátil, que apresentam propriedades coqueificantes distintas.

A coqueificação consiste basicamente no aquecimento do carvão, em ausência de ar, até cerca de 1100°C. À medida que é aquecida, a carga sólida passa por duas fases distintas, uma plástica (até 450°C) e uma de ressolidificação, a partir de 450°C (Quintanilla, 2012).

O coque é produzido de duas formas: coqueria convencional (*by-product coke recovery*), que permite a recuperação de subprodutos, e coqueria heat- recovery (HRC) e Non-recovery (NHC), com recuperação de calor e sem recuperação de subprodutos, respectivamente.

A coqueria convencional é utilizada em todas as usinas siderúrgicas do Brasil. Esse tipo de beneficiamento possibilita a recuperação de subprodutos (óleos leves, gás de coqueria, alcatrão). A carbonização é feita numa faixa de temperatura de 1100° a 1320° C. O

tempo médio de operação dessas baterias de coqueificação é de 16 horas (Araújo, 1997).

Seguindo a tendência do mercado mundial, o Brasil destina a maior parte do coque mineral para uso em siderúrgicas. Segundo dados do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2008), a produção nacional de coque mineral gira em torno de 9,5 Mt/a, sendo, além disso, importadas 15 Mt/a. Os principais países importadores de coque mineral são: Austrália, Indonésia, Canadá, Estados Unidos e Rússia.

2.3. Coque verde de petróleo

O coque verde de petróleo (CVP) é o único derivado sólido do petróleo. Ele foi descoberto por acaso na década de 1860, quando as primeiras refinarias começaram a operar. Segundo a norma CPRH nº 1007, da Secretaria Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco, o coque verde de petróleo pode ser definido como um produto sólido granuloso carbonáceo, obtido no pré-craqueamento de óleos residuais das unidades de conversão de resíduos de petróleo, chamadas “unidades de fundo de barril”, onde são processados os resíduos mais pesados da destilação do petróleo.

O coque de petróleo é produzido a partir de três processos principais: coqueamento retardado, coqueamento em leito fluidizado e coqueamento em leito fluido com gaseificação. O coqueamento retardado é o modelo mais adotado no Brasil e no mundo, com a primeira unidade de coqueamento retardado construída em 1929.

O coqueamento retardado é um processo em semi-batelada, onde a carga é aquecida a cerca de 500°C. O produto gasoso (gases e destilado) sai pelo topo do tambor, a cerca de 435°C e o coque acumula-se no tambor; quando este fica cheio o coque é retirado, geralmente utilizando-se água sob alta pressão (cerca de 190 atm). Um ciclo típico abrange 48 horas (Santos, 2007).

O coqueamento em leito fluidizado é um processo contínuo. Nesse processo a carga é aspergida em um leito fluido de partículas de coque. O coqueamento ocorre na superfície das partículas a temperaturas entre 510 e 540° C; os vapores sobem para o topo do reator onde são resfriados. O calor para as reações é fornecido pela queima controlada de parte do coque.

O coqueamento em leito fluido com gaseificação é um processo alternativo ao coqueamento em leito fluidizado. Esse processo usa um gaseificador de coque para converter o excesso de coque em uma mistura gasosa, formada por monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. O coque é então transformado em uma mistura gasosa de baixo poder calorífico em um gaseificador de leito fluido utilizando vapor de água e ar, mantendo a temperatura entre 830 e 1000°C, insuficiente para queimar todo o coque (Santos, 2007).

Coque “verde” de petróleo é a denominação do coque obtido imediatamente após a etapa de coqueificação do petróleo, antes de qualquer tipo de tratamento térmico. Esse coque possui diversas aplicações industriais, sendo as principais siderúrgicas, como combustíveis e como anodo, especialmente na indústria de alumínio. O Coque verde de petróleo que recebe tratamento térmico passa a ser denominado coque calcinado de petróleo. O processo de calcinação ocorre em fornos rotativos e consiste, basicamente, na retirada de umidade e hidrocarbonetos, reduzindo as matérias voláteis. O coque calcinado de petróleo é conhecido como a variedade de carbono de mais alta pureza obtida em um processo industrial, sendo utilizado principalmente nas indústrias de dióxido de titânio e siderurgia (site petrocoque, acessado em 07/07/2014).

O Coque verde de petróleo pode se apresentar de três formas distintas, que variam de acordo com a carga utilizada. São eles: coque agulha, coque esponja e coque chumbinho. O coque chumbinho é um coque de baixa qualidade, contendo elevados teores de enxofre, e é proveniente de óleos residuais com altos teores de asfaltenos. O coque tipo agulha é proveniente de óleos altamente aromáticos contendo alcatrão e óleos decantados de unidade de craqueamento catalítico

fluido. Esse tipo de coque é usado na fabricação de grafite e eletrodos. Finalmente, o coque do tipo esponja é o principal Coque verde produzido no Brasil e o mais utilizado no mundo, sendo proveniente de óleos residuais de destilação a vácuo. O coque esponja pode ser usado como combustível, como redutor siderúrgico e na indústria de alumínio.

A produção mundial de coque de petróleo gira em torno de 94 milhões de toneladas, tendo como maior produtor os Estados Unidos, responsáveis por aproximadamente 66% da produção mundial. A Tabela 4 a seguir apresenta o ranking dos maiores produtores de petróleo. Segundo dados de 2007 da Agência Nacional de Petróleo, a produção brasileira de coque de petróleo girava em torno de 4000000 t/ano.

Aproximadamente 75% da produção de coque de petróleo é usado com fins energético, principalmente nas refinarias de petróleo, em termelétricas e na indústria de cimento. Cerca de 40% da produção mundial é utilizada nas próprias refinarias de petróleo, 16% na indústria de cimento e 14% em geração de eletricidade (Santos, 2007).

Regiões Produtoras	Participação (%)
América do Norte	69.50
América do Sul	9.10
Europa	8.50
Ásia	6.90
África	0.5
Oceania	0.5

Tabela 4. Produção Mundial de Coque de Petróleo [Adaptado de Santos, 2007]

2.4. Substâncias Húmicas

2.4.1. Origem e Formação

A matéria orgânica do solo pode ser dividida em duas categorias principais: substâncias húmicas (SH) e substâncias não húmicas. As substâncias não húmicas são constituídas de elementos de natureza definida, como aminoácidos e proteínas, ao passo que as substâncias húmicas não possuem natureza definida, apresentando estrutura química complexa, compondo um grupo de compostos heterogêneos (Rocha, 2003). Apesar do início dos estudos das substâncias húmicas datarem de 1786 com Achard, ainda hoje muitos aspectos da área não foram consolidados, como por exemplo, a definição do que são substâncias húmicas.

Atualmente a definição mais aceita de substâncias húmicas foi estabelecida por Stevenson (1994), que define substâncias húmicas como uma série de moléculas com coloração variando de amarelo a preto, de peso molecular relativamente alto formada por reações de síntese secundárias. Entretanto, com os avanços dos estudos e tecnologias, novas hipóteses foram levantadas, como por exemplo, a elaborada por Piccolo (2000), que baseado em cromatografia e utilizando eletroforese capilar, sugere que as substâncias húmicas não possuiriam estrutura de alta complexidade, mas seriam formadas pela agregação de pequenas moléculas.

Porém, independentemente da definição, tem-se estabelecido que as substâncias húmicas se dividem em três frações, delimitadas a partir da sua solubilidade em certas faixas de pH. São elas:

- **Ácido Fúlvico (AF):** fração solúvel em qualquer faixa de pH. São considerados polieletrólitos estruturados, polidispersos, de natureza anfifílica e baixo peso molecular. AF extraídos de

turfa apresentam peso molecular variando entre 500 e 20000 Da.

- Humina: fração insolúvel em qualquer faixa de pH e se encontra fortemente adsorvida às partículas do solo.
- Ácido Húmico (AH): fração insolúvel em pH menor ou igual a 2. Costumam ter maior acidez total/peso molecular em relação ao AF, dado principalmente pelo maior número de grupos carboxílicos. O peso molecular varia entre 5000 e 300000 Da, para AH extraídos de turfa. (Trompowsky, 2006).

Das três frações, a mais estudada são os ácidos húmicos devido, principalmente, a relativa facilidade com que ele pode ser obtido em comparação às outras frações.

Quanto à formação das substâncias húmicas no solo admitem-se quatro rotas principais, apresentadas na Figura 3 abaixo.

Todas as quatro rotas são passíveis de formar substância húmica na natureza, dependendo das condições do meio. A rota quatro, das ligninas modificadas, foi considerada como a teoria clássica de formação das substâncias húmicas por muitos anos, sendo popularizada por Waksman em 1932. Essa teoria diz que as substâncias húmicas são derivadas da lignin, que seria subutilizada por microrganismos e os resíduos se tornariam parte do húmus do solo. Entretanto, nos dias atuais a maioria dos pesquisadores acredita que as rotas 2 e 3 (das quinonas) seja a mais acertada. Essa teoria preconiza que a matéria prima das substâncias húmicas consiste em compostos orgânicos de baixo peso molecular, de onde moléculas maiores seriam formadas através de sua condensação e polimerização (Stevenson, 1994).

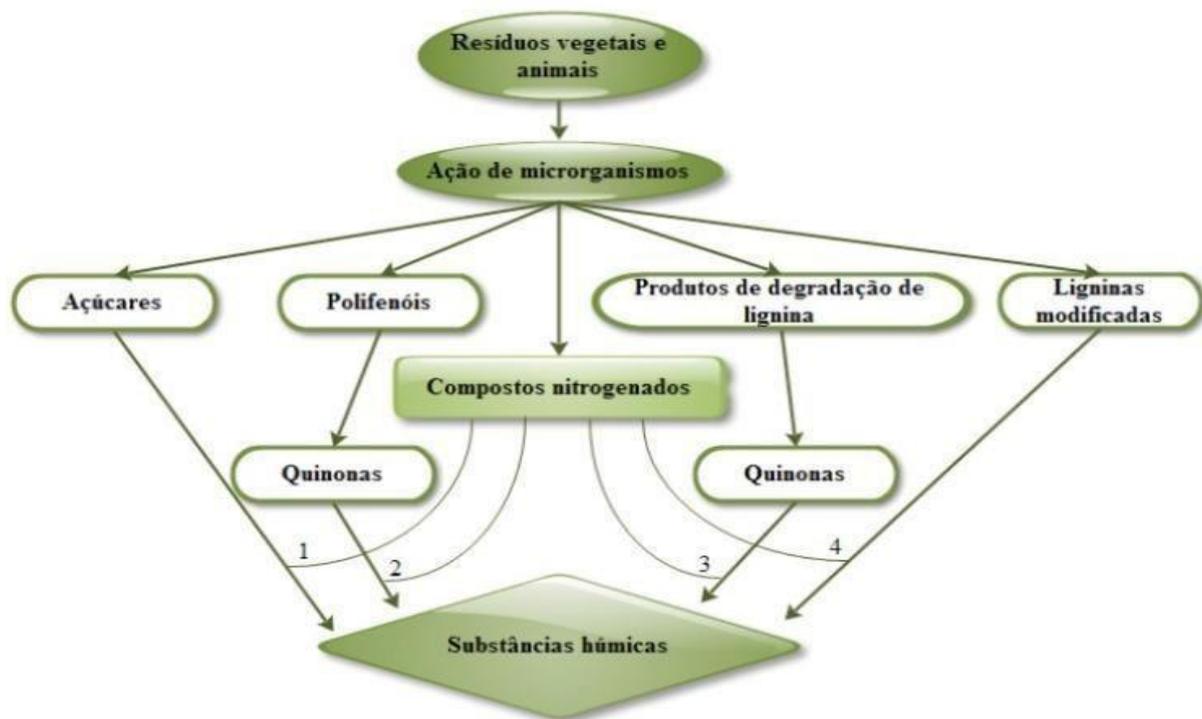


Figura 3. Rotas de formação das SH no solo (Rocha, 2003)

Independentemente da rota de formação ou origem das substâncias húmicas, sabe-se que estas são compostas basicamente de carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H), oxigênio (O) e enxofre (S). O teor de cada um destes elementos varia de acordo com a origem, formação e método de extração da substância húmica e de cada uma de suas frações. Além disso, cada um destes fatores, bem como a organização dos elementos constituintes influenciam diretamente nas propriedades apresentadas pelas substâncias húmicas. A Tabela 5 abaixo apresenta a composição elementar de substâncias húmicas de diferentes origens.

Embora os estudos das substâncias húmicas se concentrem, majoritariamente, naquelas obtidas a partir de solos, sabe-se que estas também podem ser encontradas em corpos hídricos ou podem ser sintetizadas.

As substâncias húmicas encontradas em ambientes aquáticos (SHA) podem ter origem alóctone (levadas por lixiviação e/ou erosão de solo)

ou autóctone (derivadas de degradação de organismos aquáticos). As substâncias húmicas aquáticas são definidas operacionalmente como a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido em pH 2 e adsorvente em resina XAD

8 com altos valores de coeficiente de distribuição (Rocha, 2003). Apesar da definição das substâncias húmicas aquáticas diferir das substâncias húmicas obtidas a partir de solos, as SHA também se dividem em ácidos fúlvicos (AFA) e ácidos húmicos (AHA). Estes diferem entre si no intervalo de massa molecular, composição elementar, teor de grupos funcionais entre outras características.

Composto	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
AH de solo	52.8–58.7	2.2-6.2	32.8-8.3	0.8-4.3	0.1-1.5
AF de solo	40.7-50.7	28.8-7.0	39.7-49.8	0.9-2.3	0.1-2.6
AH de água subterrânea	65.5	5.2	24.8	2.4	1.0
AF de água subterrânea	60.4	6.0	32.0	0.9	0.7
AF do mar	51.8	7.0	37.7	6.6	0.5
AH de rio	52.2	4.9	41.7	2.1	-
AF de rio	52.7	5.1	40.9	1.1	0.6
AF de lago	54.8	5.5	41.1	1.4	1.1
Humina de solo	55.9	5.8	32.8	4.9	-
Humina de turfa	56.3	5.1	36.5	2.1	-
Humina do mar	56.2	7.0	31.7	5.2	-

Tabela 5. Composição elementar de Substâncias húmicas de diferentes origens [Adaptado de Tipping, 2005]

Além das fontes naturais, as substâncias húmicas podem ser obtidas de forma sintética, a partir das mais diversas fontes, como através da polimerização de fenóis monoméricos, carvões minerais e vegetais entre outros, como apresentado na Tabela 5 acima. A extração de substâncias húmicas sintéticas é realizada, resumidamente, em duas

etapas principais: a) solubilização em meio básico e b) separação das frações em meio ácido. Esse procedimento pode ser realizado de diversas formas, variando-se fatores como reagentes e concentrações utilizadas, atmosfera, temperatura e o fator principal, o material precursor.

2.4.2. Estrutura das Substâncias Húmicas

Até os dias atuais, a determinação da estrutura das SH representa um desafio para os pesquisadores da área. Acredita-se que isto se deve não apenas a heterogeneidade estrutural das substâncias húmicas, mas também à influência de outros fatores como a sua grande complexidade, a matriz precursora, método de caracterização entre outros. Stevenson acredita que a falta de uma identidade estrutural genética, o grau e mecanismo de decomposição são aspectos que influenciam fortemente a estrutura das substâncias húmicas e conseqüentemente, nenhuma teoria parece ser inteiramente satisfatória. Em 1931, Fuchs propôs um modelo estrutural que foi muito disseminado (Figura 4). Desde então, até a década de 1990, a maioria dos pesquisadores acreditavam que as SH eram constituídas de centros aromáticos policondensados com alto grau de substituição. Alguns autores a apresentarem modelos similares foram Dragunov em 1948, Flaig em 1964 e Stevenson em 1982, como apresentados nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente, apresentadas abaixo.

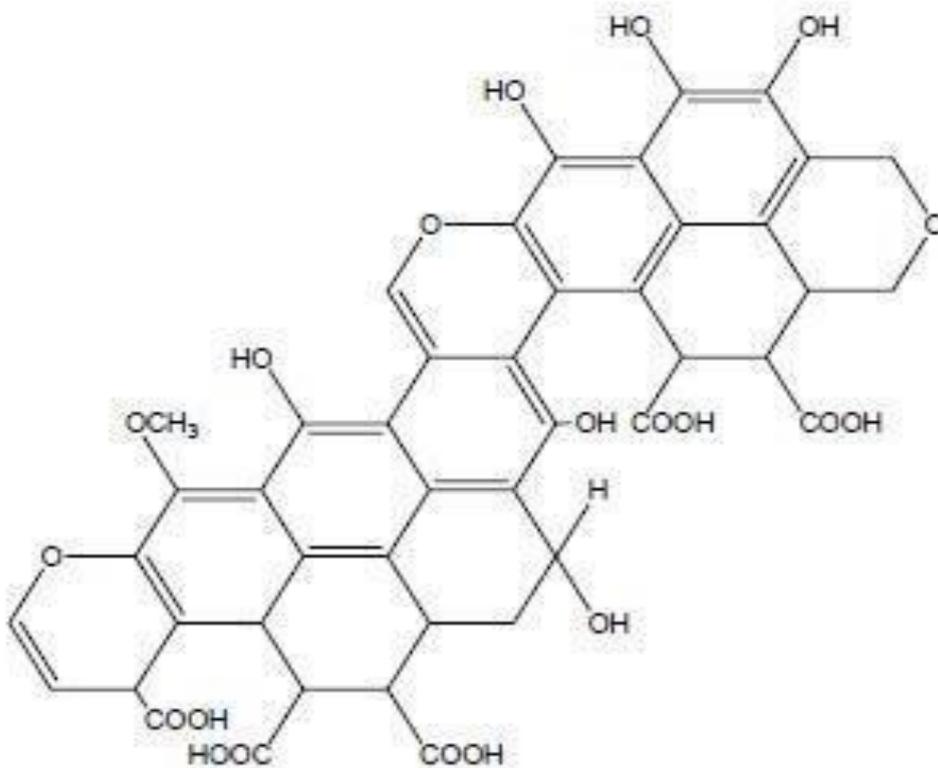


Figura 2. Modelo estrutural de AH proposto por Fuchs, 1931 (Adaptados Stevenson, 1982)

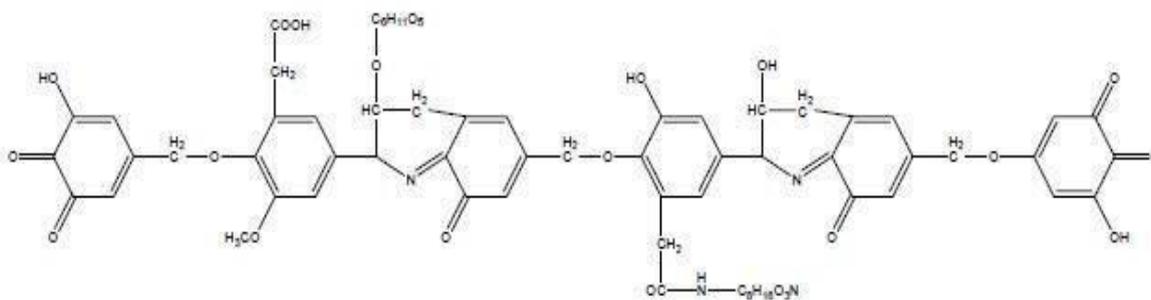


Figura 3. Modelo estrutural de AH apresentado por Dragunov, 1948 (Adaptado de Stevenson, 1982)

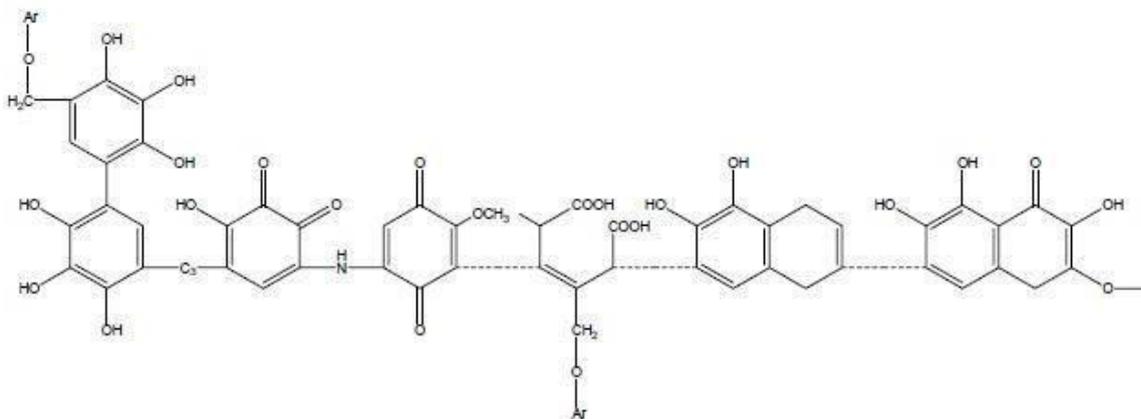


Figura 4. Modelo estrutural de AH apresentado por Flaig, 1964 (Adaptado de Stevenson,

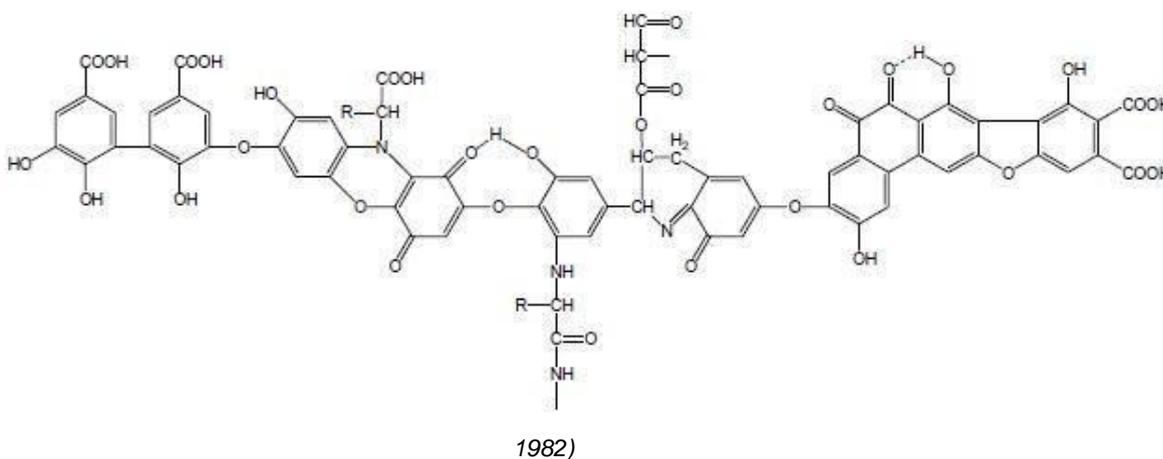


Figura 7. Modelo estrutural de AH apresentado por Stevenson, 1982 (Adaptado de Stevenson, 1982)

Em 1993, Schulten e Schnitzer apresentaram uma nova concepção da estrutura das substâncias húmicas, enfocando em um número significativo de porções alifáticas, como mostrado na Figura 8.

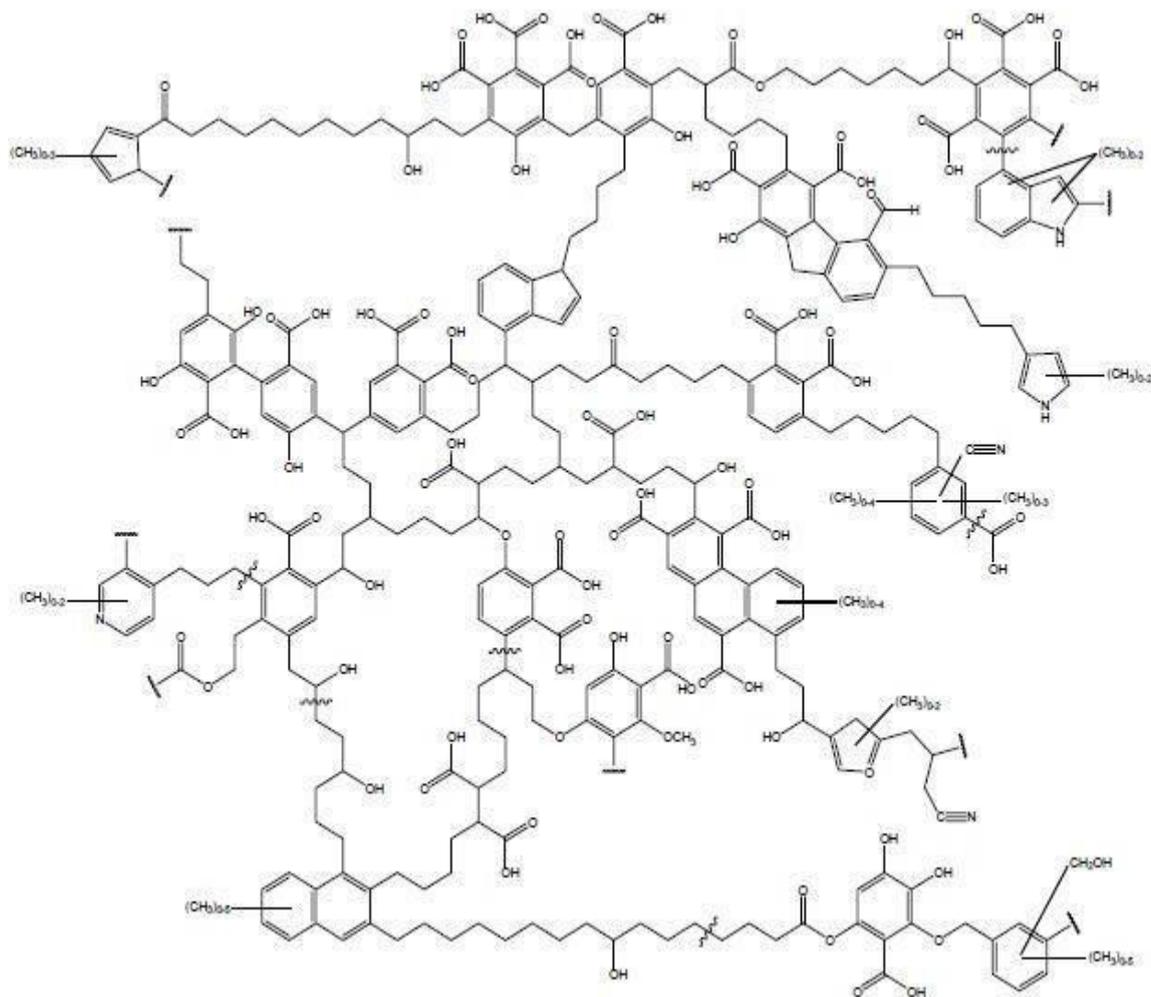


Figura 8. Modelo estrutural de AH proposto por Schulten e Schnitzer (1993)

Alguns anos mais tarde, em 1995, uma representação tridimensional desse modelo revelou a presença de espaços vazios nessa estrutura, Figura 9 abaixo. Acredita-se que esses espaços possam alojar outros compostos orgânicos, hidrofóbicos ou hidrofílicos, como carboidratos, pesticidas e outros poluentes.

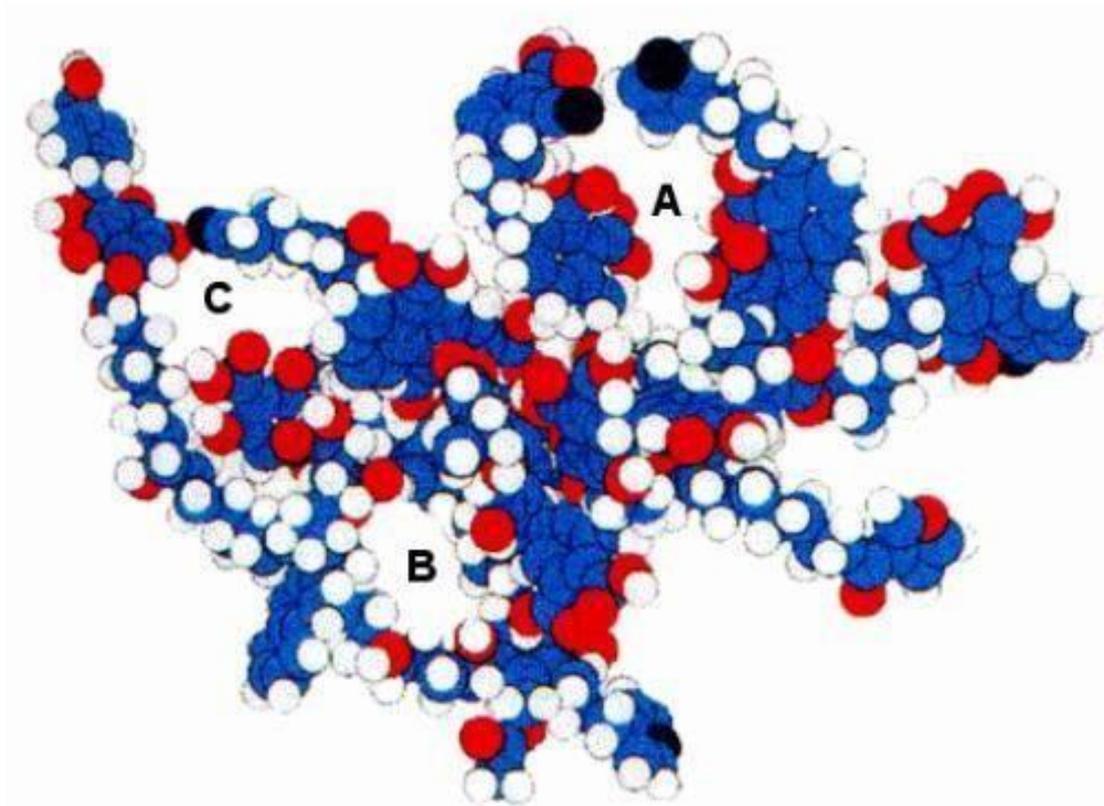


Figura 9 Modelo tridimensional, estrutura de AH schulten e schnitzer [Adaptado de Schulten e schnitzer, 1995]

Atualmente, a principal técnica utilizada no estudo da estrutura das substâncias húmicas é a ressonância magnética nuclear. Essa técnica não permite a identificação precisa da estrutura, mas fornece importantes informações para sua caracterização. Os espectros de RMN (^{13}C e ^1H) das substâncias húmicas possibilitam a identificação da concentração relativa e tipos de prótons e carbono (alifático e aromático) presentes. A estimativa das porcentagens dos diferentes tipos de carbono e prótons é obtida a partir da integração dos picos nas regiões específicas dos espectros (Rocha, 2003).

2.4.3. Principais propriedades

A complexidade das substâncias húmicas não se mostra apenas no desafio de uma definição satisfatória ou na multiplicidade estrutural, como também se apresenta nas propriedades a elas atribuídas. A grande variedade de materiais precursores de onde podem ser extraídas as substâncias húmicas influencia também nas propriedades por elas apresentadas. Essa diversidade permite que as substâncias húmicas sejam aplicadas nos mais diversos setores e, progressivamente ao longo dos anos, venha se destacando como fonte alternativa para processos já estabelecidos.

As substâncias húmicas desempenham um papel fundamental no ecossistema do solo, devido às suas muitas propriedades. Algumas das mais conhecidas são: aumento da capacidade de troca de cátions do solo, formação de complexos com diferentes íons metálicos, aumento da retenção de umidade no solo e auxílio na biodisponibilidade de alguns nutrientes para a nutrição das plantas, e, além disso, devido ao seu caráter anfótero, agem como tamponantes da reação do solo em uma ampla faixa de pH (Araújo, 2004). Graças à atuação favorável no solo, as substâncias húmicas têm sido cada vez mais visadas no setor agrícola. Como um exemplo dessa aplicação no setor, podemos citar Santos (2008) que ao estudar a utilização de águas de reuso para irrigação de solos utilizou o ácido húmico extraído do solo como um parâmetro para avaliar a qualidade deste após quatro anos de irrigação, se baseando na composição do AH e na avaliação das propriedades desse AH em comparação com ácidos de fontes e propriedades já conhecidas.

Entretanto, nos últimos tem aumentado o interesse no uso de substâncias húmicas, especialmente ácido húmico, no estudo para a remoção de íons metálicos presentes em solos e, principalmente, efluentes. Acredita-se que a capacidade das substâncias húmicas de formar complexos com um íon metálico se dá devido ao alto teor de

grupos funcionais contendo O, como COOH, fenol, álcool, OH-enólico e C=O. Grupos funcionais contendo N e S podem também estar envolvidos na adsorção de metais. Solos com maiores teores de substâncias húmicas apresentam uma capacidade de troca de cátions três vezes maior do que solo com baixos teores de substâncias húmicas. (Trompowsky, 2005). Como exemplo, podemos citar o trabalho de Ying et al (2008), que obteve sucesso ao tentar remover íons de cádmio de um efluente sintético utilizando ácido húmico comercial. A remoção foi possível devido à adsorção dos íons metálicos na superfície do ácido húmico. Faller (2006), ao estudar a utilização de ácido húmico no tratamento de água de produção de petróleo, um importante passivo ambiental dessa indústria, observou que devido à propriedade do ácido húmico em interagir e formar coloides com complexos metálicos possibilitou a eficiente remoção de parte do teor de íons de bário presentes na água de produção.

Esses trabalhos ilustram a diversidade de aplicações dadas ao ácido húmico, todos eles baseados em propriedades que inicialmente exerciam influência apenas em ecossistemas naturais, de solos e também corpos hídricos. Stevenson (1994) sintetizou as principais propriedades das substâncias húmicas e seus efeitos no solo. Essas informações são reproduzidas, de forma adaptada, na Tabela 6 a seguir.

Propriedade	Efeitos no Solo
Coloração	Pode facilitar o aquecimento
Retenção de água	Ajuda a prevenir ressecamento. Aumenta a retenção de humidade
Combinação com minerais de argila	Permite a troca de gases e estabilidade estrutural
Quelação	Aumenta a disponibilidade de micronutrientes para plantas
Solubilidade em água	Baixa perda de matéria orgânica causada pela lixiviação
Ação tamponante	Ajuda a manter a reação uniforme no solo
Troca de cátions	Aumenta a troca de cátions no solo, de 20 para 70% em muitos solos
Mineralização	Fonte de nutrientes para o crescimento das plantas
Combinação com xenobiótico	Modifica a taxa de aplicação de pesticidas para controle

Tabela 6. Principais propriedades das Substâncias húmicas e seus efeitos em solos [Adaptado de Stevenson, 1994]

3 Materiais e Métodos

A metodologia utilizada para a extração do ácido húmico está apresentada no fluxograma abaixo (Figura 10)

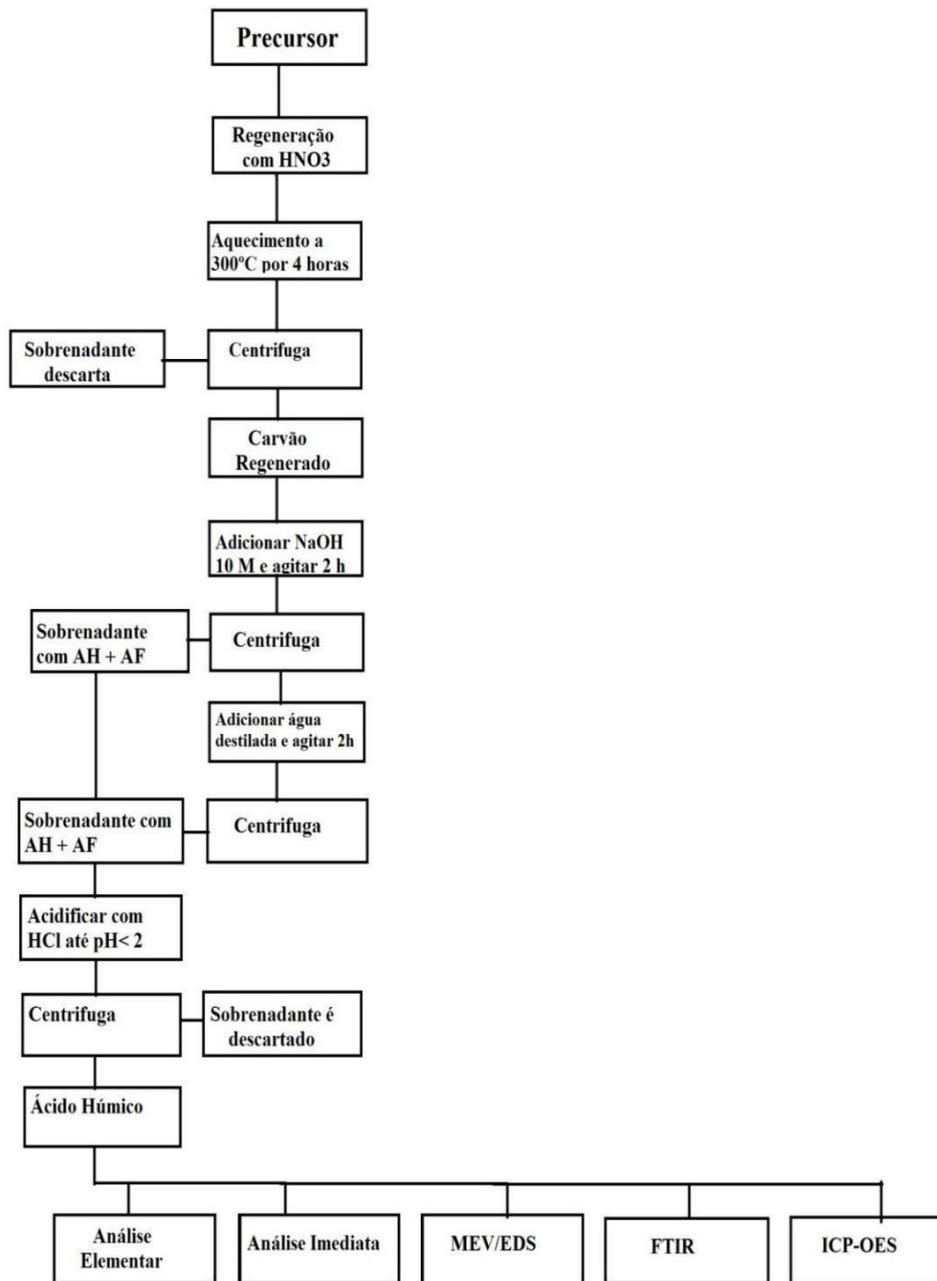


Figura 10. Fluxograma para extração do ácido húmico

3.1. Matérias primas

Para a obtenção de AH foram utilizados três precursores carbonosos distintos que são detalhados a seguir:

- Rejeito de Carvão Mineral – oriundo da camada Barro Bonito, na região carbonífera metropolitana de Santa Catarina, no sul do Brasil.
- Coque Mineral – o coque mineral do tipo breeze, fornecido pela empresa Vale.
- Coque Verde de Petróleo – fornecido pela ThyssenKrupp CSA.

A metodologia de extração dos AH foi adaptada de Trompowsky et al (2005). Foram usadas diferentes massas de precursores carbonosos, 580g de rejeito de carvão, 200g de coque mineral e 12g de coque verde de petróleo. A variação na massa inicial adotada deve-se a disponibilidade de cada uma das matérias primas fornecidas.

3.2. Extração do ácido húmico

À massa inicial de cada um dos precursores foi adicionado HNO_3 40% v/v. Os volumes de ácido utilizado variaram de acordo com a resposta de cada um dos precursores ao tratamento de nitração, sendo assim, para os casos em que não houve reação, foi disponibilizada uma maior quantidade de ácido até que se observasse o início da mesma. O processo de nitração foi realizado em balão pirex de 1L em sistema de refluxo com soxlet por 4h, a 300°C . Em seguida o sistema ficou em repouso por 12 horas em temperatura ambiente.

A oxidação do carvão com ácido nítrico tem por objetivo produzir um carvão “regenerado” o que aumenta o rendimento da extração de ácido húmico. Isso ocorre, pois durante a regeneração do carvão, o HNO_3

umenta a solubilidade do ácido húmico, introduzindo grupos ácidos do HNO_3 na matriz carbonosa, permitindo que este seja mais facilmente atacado e extraído durante as etapas subsequentes (Fong et al, 2006a). A concentração do ácido nítrico varia de acordo com o método e material escolhido. Fong et al (2006b) ao extrair ácido húmico de carvão mineral para uso como condicionador de solos, obteve melhores resultados utilizando HNO_3 a 10%. Já Trompowsky et al (2005) ao estudar a extração de AH a partir de carvões vegetais adotou em sua metodologia a concentração de 25% de HNO_3 . No presente trabalho utilizou-se HNO_3 a 40%, pois Cosme (2013) ao estudar a extração de ácido húmico de rejeitos de carvão mineral do sul do Brasil, determinou que a essa concentração alcançava-se a condição ótima para a etapa de nitrção dessa matriz precursora.

Após o tratamento de nitrção, a amostra foi centrifugada por 20 minutos, a 4500 rpm. O sobrenadante contendo impurezas e uma pequena quantidade de ácido fúlvico foi descartado. O material sólido passou então para a etapa de extração alcalina das substâncias húmicas.

O precursor sólido regenerado foi transferido então para erlenmeyer de 500 ml onde foi adicionado NaOH 10 M, sempre observando a relação entre a massa inicial e a reação entre esta e a solução de hidróxido. Foram utilizados os seguintes volumes para o rejeito de carvão mineral, coque mineral e coque de petróleo, respectivamente: 140 ml, 60 ml e 30 ml. Após a adição do NaOH a suspensão foi agitada mecanicamente por 2 horas. Em seguida, foi adicionada água destilada, na mesma proporção do hidróxido de sódio; a suspensão foi agitada por mais duas horas. O sobrenadante foi separado por centrifugação (4500 rpm, por 15 minutos) e reservado. O sobrenadante contém as frações de ácido húmico e ácido fúlvico solubilizadas.

Sequencialmente, o material sólido foi então tratado com NaOH 1M, sendo utilizados os mesmos volumes anteriores. A suspensão foi agitada por 2 horas. O extrato alcalino foi separado por centrifugação (4500 rpm, 15 minutos) e reservado. A extração de ácido húmico utilizando o

hidróxido de sódio é a mais comum, entretanto, alguns autores reportam o uso de outros extratores alcalinos, especialmente o KOH. Garcia et al (1996) realizou um estudo comparativo da extração de ácido húmico utilizando como extratores KOH com concentração de

0.1 e 0.25 M e NaOH 0.1M, além de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a 0.1 M, e chegou a conclusão de que o rendimento de extração era maior quando se utilizava o KOH a 0.25%. No presente trabalho, adotou-se a extração com NaOH com concentração de 1M como método recomendado no método desenvolvido pela IHSS.

Após a extração com NaOH, foi adicionado ao material sólido água destilada, de acordo com o volume previamente determinado. A suspensão foi agitada por 2 horas e o sobrenadante foi separado por centrifugação (4500 rpm, por 15 minutos) e reservado. O tratamento de NaOH intercalado com água destilada foi repetido até que o sobrenadante alcalino apresentasse aspecto clarificado, indicando que a SH presente foi exaustivamente extraída.

O sobrenadante alcalino gerado foi acidificado com HCl concentrado, até pH próximo de 1 e deixado em repouso por 24h. Após esse tempo o ácido húmico presente havia precipitado e pode ser separado do sobrenadante por centrifugação (4500 rpm, 15 minutos). O sobrenadante residual contendo ácido fúlvico foi descartado. O ácido húmico obtido teve seu pH ajustado com NaOH 0.1 M até o valor de 7 e então foi congelado a -80°C e liofilizado. As amostras finais foram armazenadas em potes de plástico fechado.

3.3. Purificação do ácido húmico

A purificação do ácido húmico foi realizada de forma alternativa ao procedimento padrão recomendado pela IHSS, que utiliza uma solução de ácido fluorídrico (HF), sendo, no presente estudo, utilizada uma solução de HNO_3 8M.

Essa opção foi adotada tendo em vista as diversas restrições para a obtenção de HF, o manuseio delicado e os variados riscos associados ao mesmo. Por essas razões, adotou-se o uso de um ácido de fácil acesso e manuseio, em concentração suficiente para promover a reação entre as possíveis impurezas presentes no ácido húmico.

Para o processo de purificação, o ácido húmico foi transferido para erlenmeyer de 250 ml, onde foi acrescentado HNO_3 8M em volume de acordo com a quantidade de ácido húmico extraído de cada um dos precursores. A suspensão foi agitada mecanicamente por 30 minutos. O sobrenadante ácido contendo as impurezas foi separado por centrifugação (4500 rpm, 10 minutos) e posteriormente descartado. Essa etapa foi repetida aproximadamente seis vezes para cada um dos ácidos húmicos extraídos, até que o sobrenadante apresentasse aspecto clarificado, indicando que as impurezas passíveis de serem removidas já não estavam mais presentes no AH sólido. Depois da remoção com ácido nítrico, o ácido húmico foi lavado com água destilada para a retirada do ácido residual. Para essa etapa o ácido húmico foi posto em erlenmeyer e acrescido de água destilada em volume variável, de acordo com a quantidade de ácido húmico presente. A suspensão foi agitada mecanicamente por 30 minutos e o sobrenadante foi separado por centrifugação (4500 rpm, 10 minutos). Essa etapa foi repetida quatro vezes, aproximadamente para cada um dos ácidos húmicos extraídos, até que o sobrenadante apresentasse aspecto incolor. O ácido húmico purificado foi então levado para secar em estufa a 40°C por 12 horas e posteriormente armazenado em frascos de plástico fechados.

3.4. Análises realizadas

3.4.1. Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A técnica de ICP-OES foi utilizada para determinar a existência e concentração de alguns dos elementos presentes nos precursores e nos ácidos húmicos obtidos. Para a análise de ICP-OES foi adotado o método desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) norte americana. Esse método não é recomendado para a determinação de silício, usualmente presente em materiais de origem mineral.

As amostras foram preparadas para análise pesando-se 1g de amostra num Becker de 250 ml, onde foram adicionados, de acordo com o método, 4 mL de HNO₃ 50% e 10 ml de HCl 25%. O becker foi então coberto com vidro de relógio e posto em placa de aquecimento a 95° C por 60 minutos. Após esse tempo, deixou-se a amostra ainda coberta esfriar. O material foi filtrado, transferido e avolumado para balões de 100 ml e seguiu para a análise.

Vale ressaltar, que a escolha dos elementos a serem analisados foi baseada em dados da literatura, especialmente para os relacionados aos materiais precursores, e, além disso, realizou-se uma varredura prévia das amostras, onde foi possível identificar quais os elementos estavam presentes nas amostras e quais não. Entre os elementos não analisados estão o hidrogênio, sódio e enxofre, que apresentam interferências no equipamento, e o silício, que não pode ter sua concentração inferida pelo método adotado.

A análise de ICP-EOS foi realizado no departamento de química da PUC.

3.4.2.

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

As imagens obtidas fornecem informação sobre a morfologia dos materiais precursores e do ácido húmico antes e após a etapa de purificação, nos permitindo vislumbrar algumas das modificações estruturais que ocorrem ao longo do processo de extração do ácido húmico. Essa técnica também permite avaliar de forma semi-quantitativa a composição química de cada uma das amostras nas etapas principais do processo de extração, permitindo a verificação de resultados gerados através, por exemplo, da análise elementar e atuando de forma complementar a outras técnicas como o ICP-OES.

A análise do MEV/EDS foi realizada em equipamento do departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio

3.4.3.

FTIR

O uso de técnicas de espectroscopia de infravermelho foi há muito adotado no estudo das substâncias húmicas, por fornecer informações importantes na determinação da composição elementar, reatividade e arranjo dos grupos funcionais constituintes do material estudado, além da eventual presença de impurezas em frações isoladas. Mais recentemente, essa técnica vem sendo adotada em estudos sobre a interação das substâncias húmicas com metais, pesticidas e outros compostos.

Os espectros na região do infravermelho dos ácidos húmicos são relativamente simples, possuindo poucas bandas de absorção, geralmente alargadas. A complexidade do ambiente químico que envolve os grupamentos funcionais dos ácidos húmicos resulta em uma série de sobreposições de bandas de absorção (Santos, 2008).

As análises de FTIR foram realizadas em equipamento *Frontier* (*PerkinElmer*). Utilizou-se pastilhas de brometo de potássio (KBr) padrão para análise e como substrato. As amostras foram secas em estufa a 50°C, por 12 horas. Aproximadamente 0,2 mg de amostra foi misturada e macerada com 0,2 g de KBr. Após a homogeneização a mistura foi prensada (10 T) por 5 minutos para a confecção das pastilhas.

3.4.4. Análise de CNHS

A análise elementar é o método mais usado para a determinação da composição elementar dos ácidos húmicos, e se baseia na detecção de quatro componentes (nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre) de uma mistura, eluída e separada por uma coluna cromatográfica, possibilitando a detecção, na sequência de N₂, CO₂, H₂O e SO₂. O teor de oxigênio é obtido por diferença a 100%.

Os resultados obtidos não são determinantes no estudo da estrutura molecular do ácido húmico, mas auxiliam na compreensão da sua composição geral e propriedades. Isoladamente, os valores de C, N, H e O são poucos conclusivos, portanto utilizam-se as razões H/C, O/C e C/N, para se conseguir informações sobre a condensação e a presença de grupos funcionais na estrutura do ácido húmico.

A razão H/C é comumente associada ao grau de condensação ou aromaticidade da matéria orgânica, sendo valores de H/C maiores que um indicam maior quantidade de grupos alifáticos, típicos de materiais menos humificados.

A razão O/C indica a abundância de grupos funcionais contendo oxigênio, bem como a oxidação da matéria orgânica (Santos, 2008).

Já a razão C/N indica a incorporação de nitrogênio na estrutura do ácido húmico, sendo importante principalmente quando este está presente no solo. Uma alta razão de C/N significa baixa incorporação de nitrogênio e baixo grau de humificação. (Santos, 2008).

A análise elementar foi realizada, em triplicata, no Departamento de Química da PUC-RJ em Analisador Elementar Flash EA, modelo 1112.

3.4.5. Análise Imediata

A análise imediata dos precursores carbonáceos foi realizada com o intuito de se determinar a composição dos mesmos, no tocante ao teor de cinza, carbono fixo e matéria volátil, que influenciam fortemente a estrutura do material.

A determinação do teor de matéria volátil foi realizada aquecendo-se a amostra em forno a 900° C por 2 horas e com fluxo constante de 0,7NI de nitrogênio.

O teor de cinza foi determinado de acordo com a norma NBR 8289 da ABNT. A cinza pode conter inclusões inorgânicas ligadas à parte inorgânica, sendo formada após a calcinação, e os principais compostos que podem ser formados são: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, Na₂O, ZnO e SO₃ (Viana, 2007).

O teor de carbono fixo foi determinado por diferença das porcentagens de matéria volátil e cinza.

4 Resultados e Disscuções

Os resultados de cada uma das análises serão apresentados separadamente, seguindo o desenrolar do método: cada um dos materiais precursores, os AH imediatamente após a extração, os AH após a purificação, análise comparativa entre os materiais precursores e, finalmente, a análise comparativa entre os AH extraídos.

4.1. Sobre Análise e Caracterização Dos Precursores

4.1.1. Rejeito de Carvão mineral

4.1.1.1. Análise Imediata

A Tabela 7 apresenta a caracterização elementar do rejeito de carvão mineral. Os resultados estão de acordo com o esperado, sabendo-se a origem do material. Machado et al (2009), ao estudar o papel de rejeitos de carvão na drenagem ácida de mina, encontrou valores próximos ao apresentado: carbono fixo, 13.40%; matéria volátil, 17.90% e cinzas, 68.70%. O elevado teor de cinza repercute na composição química do material, considerando que a maior parte das impurezas se concentra nessa fração.

Carbono Fixo (%)	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)
17	12	71

Tabela 7. Análise Imediata do rejeito de carvão mineral em %

4.1.1.2. Análise Elementar por ICP-OES

Os resultados da análise de ICP-OES (Tabela 8) indicam a significativa presença de metais e impurezas, características de rejeitos de carvão mineral. O elemento que mais se destaca na análise é o ferro, com a concentração de

19375.40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. O teor elevado de ferro acredita-se ser proveniente da presença da pirita, característica dos carvões brasileiros. Em seguida, destacam-se o cálcio (2604.94 mg/kg) e o alumínio (2120.68 mg/kg), com presença significativa. Esses elementos costumam estar presentes na cinza do carvão, que representa 71% da constituição do rejeito.

Elemento	Composição ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	305.13
Al	2120.68
Ca	2604.94
V	17.50
Cr	10.10
Mn	49.20
Fe	19375.40
Co	7.20
Ni	8.20
Cu	17.10
As	21.70
Se	1.90
Sr	51.90
Ba	68.90

Tabela 8. Análise de ICP-OES para o rejeito de carvão mineral

Cassiano dos Santos (2012) e Dillenburg-Voss (2011) analisaram rejeitos de carvão mineral, também provenientes da região de Santa Catarina (utilização na fabricação de blocos de concreto e

caracterização da camada barro branco, respectivamente). A Tabela 9 a seguir apresenta as concentrações encontradas por cada um dos autores para alguns dos elementos analisados.

Elemento	Composição ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cu**	23
Mn**	154
Cr**	4
Ni**	12
Co**	6
As*	0.05
V*	0.08

Tabela 9. Análise de ICP-OES para dois rejeitos de carvão provenientes da região carbonífera de Santa Catarina.

* Adaptado de Dillenburg-Voss (2011)

** Adaptado de Santos (2012)

Quando se compara os resultados, percebe-se que o manganês, arsênio e o vanádio apresentam uma discrepância entre os valores encontrados para o rejeito analisado e os dados da literatura. Essa diferença pode ser causada pela origem do material utilizado na referência bibliográfica, originários da camada Barro Branco, notadamente a área onde se encontram os melhores carvões da região, diferente do rejeito estudado.

4.1.1.3. MEV-EDS

A Figura 11 a seguir apresenta as imagens obtidas no MEV que nos permitem observar a morfologia do rejeito de carvão mineral.

Pode-se observar que o rejeito de carvão mineral apresenta uma morfologia bastante heterogênea e seus grãos tem a superfície rugosa. Por se tratar de uma análise semi-quantitativa, os resultados para

alguns dos elementos analisados não coincidem com aqueles obtidos através de outras técnicas, como o ICP-OES e análise elementar. O EDS detectou a presença dos seguintes elementos: carbono, oxigênio, alumínio, enxofre, potássio, cálcio, titânio e ferro. A Figura 12 a continuação apresenta o gráfico ilustrativo das concentrações, em percentual, dos elementos encontrados.

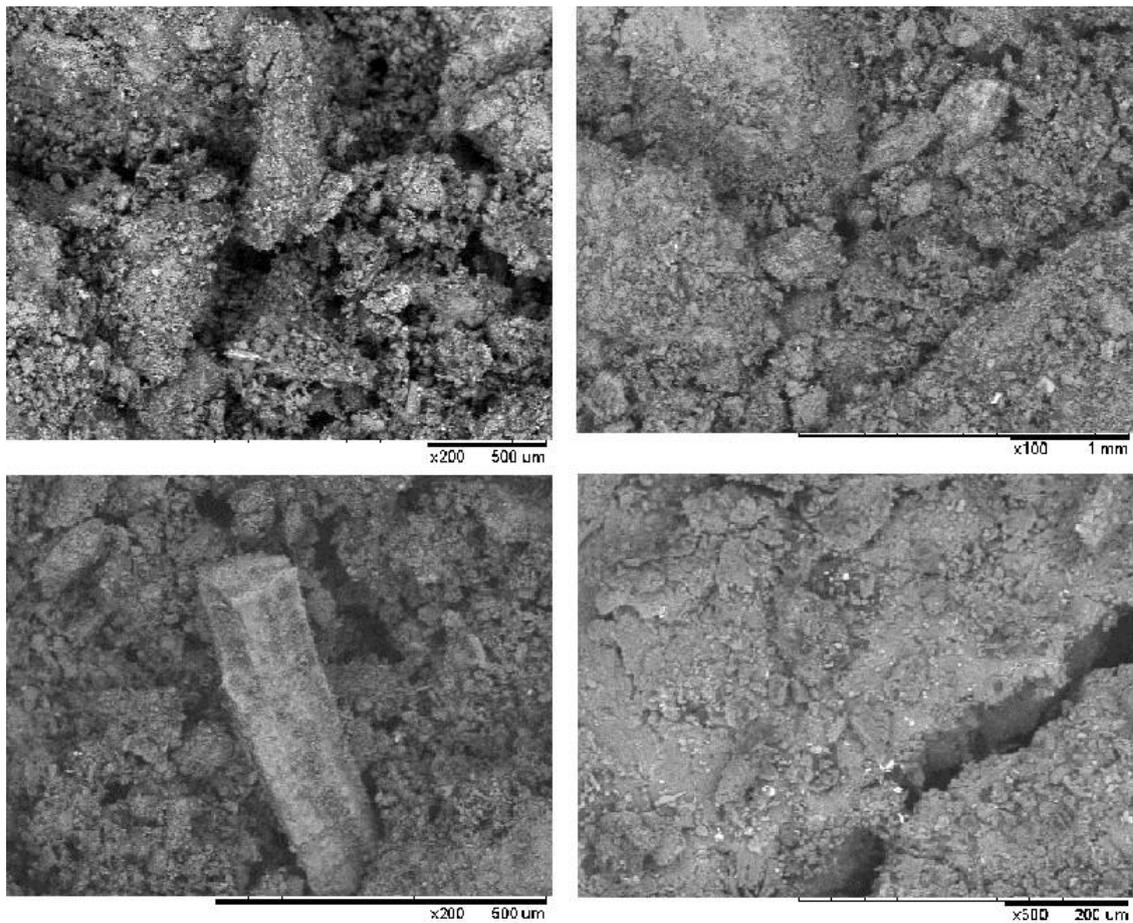


Figura 11. Imagem MEV de rejeito de carvão mineral

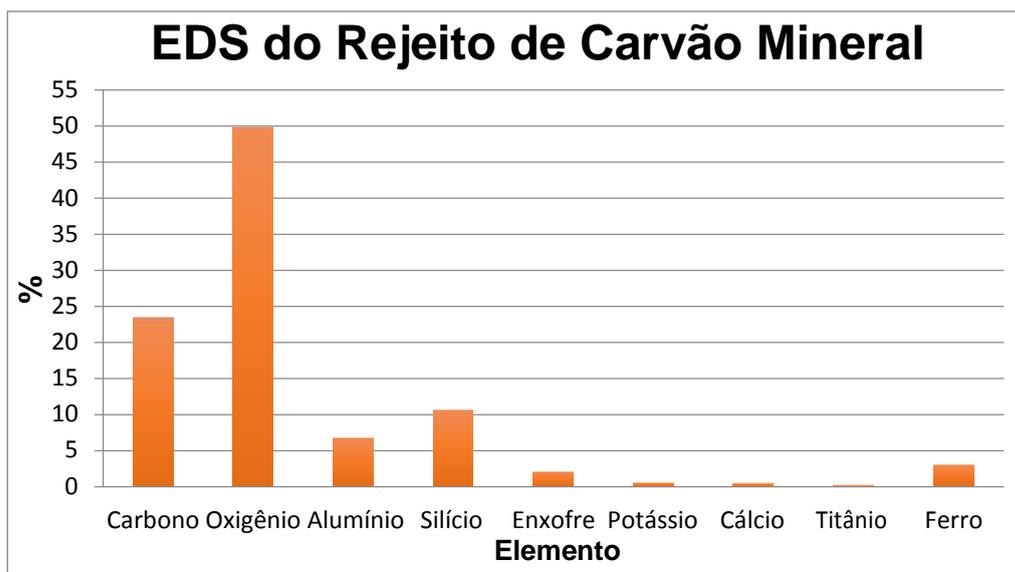
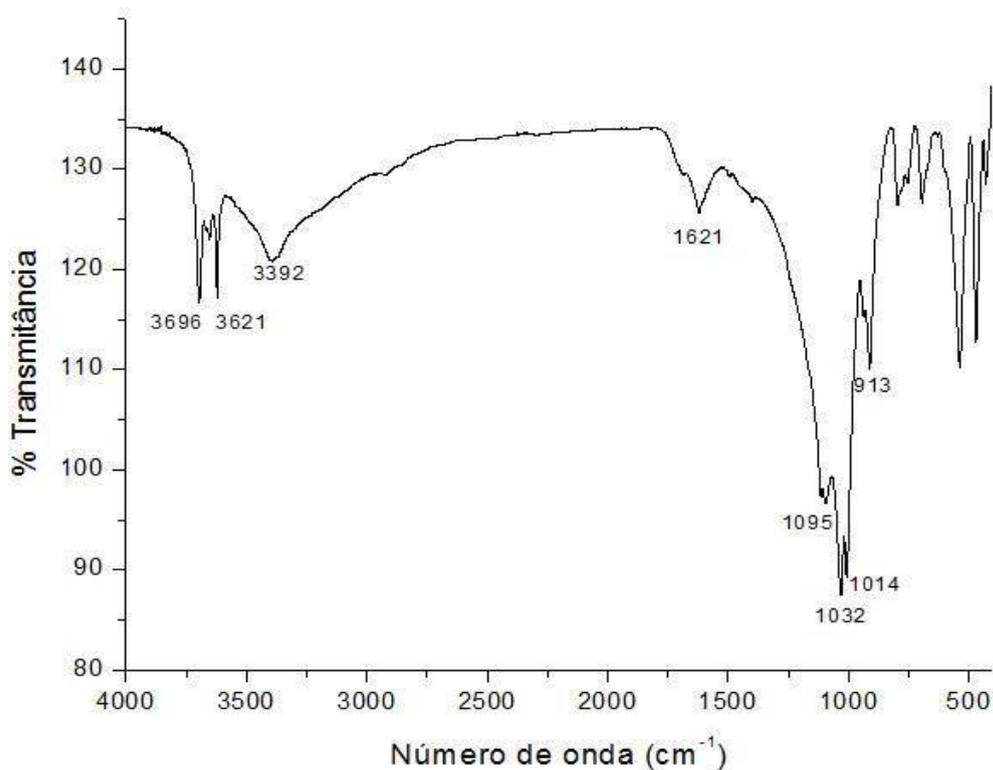


Figura 12. EDS do Rejeito de Carvão Mineral

4.1.1.3. FTIR

A Figura 13 a seguir apresenta o espectro de FTIR para o rejeito de



carvão mineral.

Figura 13. Espectro de FTIR do Rejeito de Carvão Mineral

Entre 3696 e 3621 cm^{-1} , existe banda característica de ligação O-H, alcoóis e fenóis; em 3392 cm^{-1} existe uma pequena banda característica de grupamento hidroxila; em 1621 cm^{-1} há uma banda indicativa de grupo carboxílico COOH-. Entre 1095 e 1014 cm^{-1} a banda é característica de silicatos, e em 906 cm^{-1} é característica de C-H aromático.

4.1.1.4. Análise de CNHS

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise elementar para o rejeito de carvão mineral.

Elemento	Composição (%)
Nitrogênio	0.30
Carbono	15.50
Hidrogênio	2.20
Enxofre	1.20
Oxigênio	80.80

Tabela 10. Análise de CNHS do rejeito de carvão mineral.

As concentrações de todos os elementos, à exceção do oxigênio, foram muito baixas, mesmo quando comparadas a carvões de baixa classificação no *rank*. Entretanto, os resultados estão de acordo com dados de referência encontrados na literatura. Dick et al (2011) ao estudar a extração de ácido húmico a partir de rejeitos carbonosos encontrou resultados semelhantes, assim como Machado et al (2009) que estudou a influência do rejeito de carvão e a prevenção da drenagem ácida de minas, indicando que esses valores podem ser característicos de rejeitos.

4.1.2. Coque Mineral

4.1.2.1. Análise Imediata

A análise imediata do coque mineral (Tabela 11) está de acordo com o esperado para esse tipo de material, sendo constituído, predominantemente, por carbono fixo.

Carbono Fixo (%)	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)
86.43	4.25	9.32

Tabela 11. Análise Imediata do Coque Mineral em porcentagem

4.1.2.2. Análise Elementar por ICP-OES

O coque é um material constituído basicamente por carbono fixo e cinzas. Na maior parte dos carvões, a cinza é constituída por sílica, alumina, óxidos de ferro, cálcio, sódio e potássio. A Tabela 12 abaixo apresenta a composição média geralmente encontrados para esses componentes principais.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+ K ₂ O	SO ₃
40-60	15-35	05-25	01-15	0.5-08	01-04	01-04

Tabela 12. Principais Componentes das Cinzas (%). Fonte: Yallico, 2011

A seguir são apresentados na Tabela 13 os resultados da análise de ICP- OES encontrados para o coque mineral.

Elementos	Composição ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Composição em %
Mg	308.70	3.09
Al	571.60	5.72
Ca	1010.70	10.11
V	19.70	0.20
Cr	10.20	0.10
Mn	127.30	1.27
Fe	2991.10	29.91
Co	2.10	0.02
Ni	4.90	0.05
Cu	17.90	0.18
As	36.20	0.37
Se	10.0	0.10
Sr	14.70	0.15
Ba	31.40	0.31

Tabela 13. Análise de ICP-OES para coque mineral

Os resultados encontrados para o magnésio, cálcio e alumínio estão dentro do intervalo de referência, sugerindo que o coque mineral está dentro dos padrões esperados.

Os teores de silício, enxofre e sódio não foram analisados, pois esses elementos interferem na técnica de ICP-OES. Esses e outros elementos presentes na matriz carbonácea e não discutidos aqui serão apresentados na análise de MEV/EDS.

4.1.2.3. MEV-EDS

As imagens do MEV, compiladas na Figura 14 abaixo, nos apresentam uma estrutura homogênea e grande porosidade, uma característica física importante para o coque, principalmente quando usado na indústria siderúrgica.

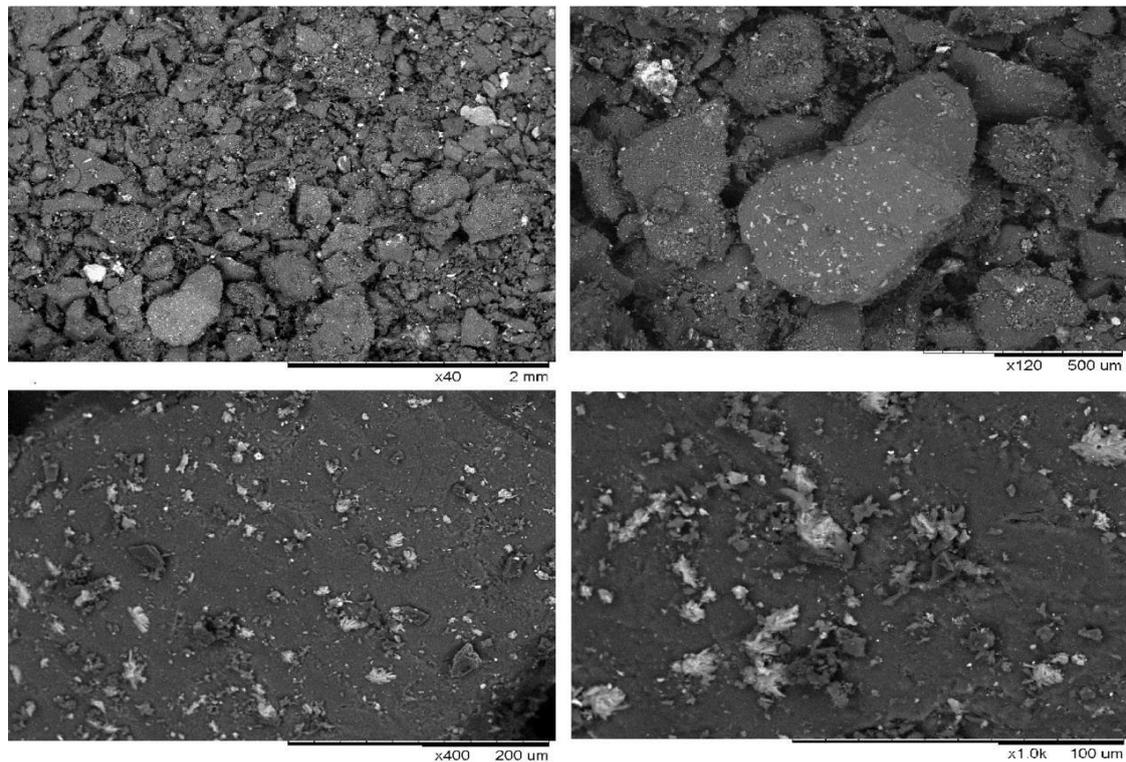


Figura 14. MEV do Coque Mineral Precursor

Os resultados do EDS indicaram a presença dos seguintes elementos: carbono, oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio, manganês, ferro, enxofre, potássio, titânio e bromo. Entretanto, a maioria desses elementos apresentou concentrações inferiores a um por cento e por isso não serão discutidas. A Figura 15 a seguir apresenta o gráfico com os principais elementos detectados.

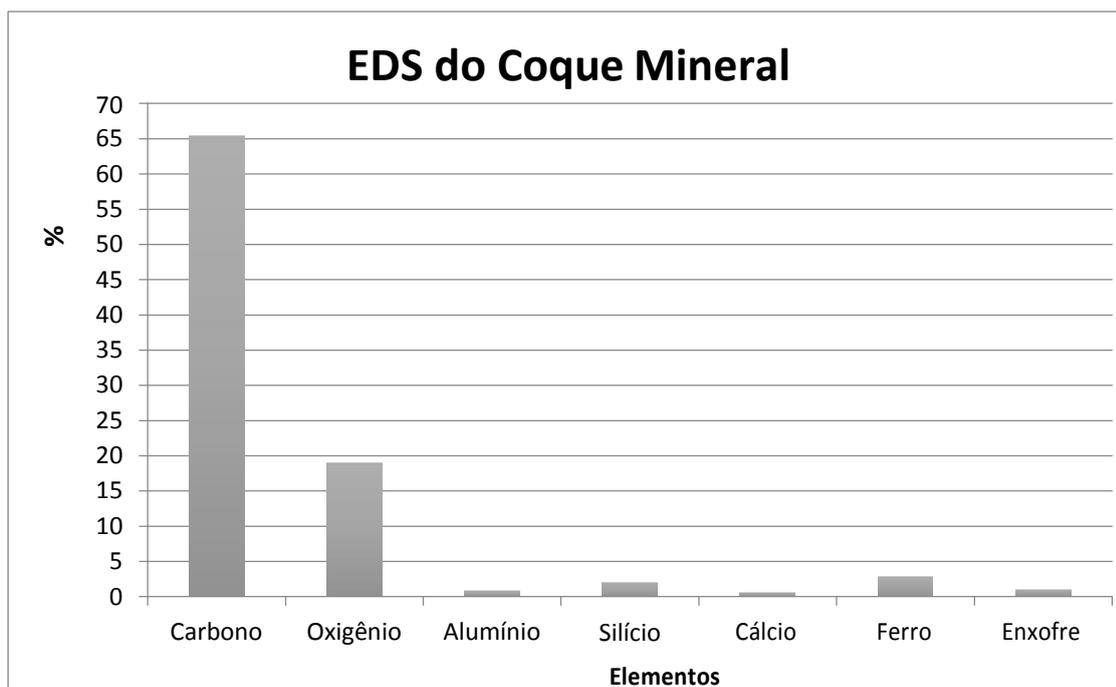


Figura 15. EDS do Coque Mineral

A concentração de elementos como alumínio magnésio e cálcio foi significativamente menor do que as encontradas na análise de ICP-OES. Essa diferença pode ser explicada, pois o EDS é uma técnica semi-quantitativa, atuando, principalmente, de forma a complementar as análises obtidas através de outras técnicas.

4.1.2.4. FTIR

Na Figura 16, é apresentado o espectro correspondente ao coque mineral.

Embora três bandas estejam assinaladas pelo equipamento, estas estão pouco discerníveis e, portanto não são confiáveis. A baixa absorbância do material impossibilitou assim a sua caracterização. Acredita-se que esse comportamento seja consequência do tratamento térmico pelo qual os carvões passam para formar o coque, e que poderia levar a degradação de alguns dos grupos orgânicos discerníveis pelo FTIR.

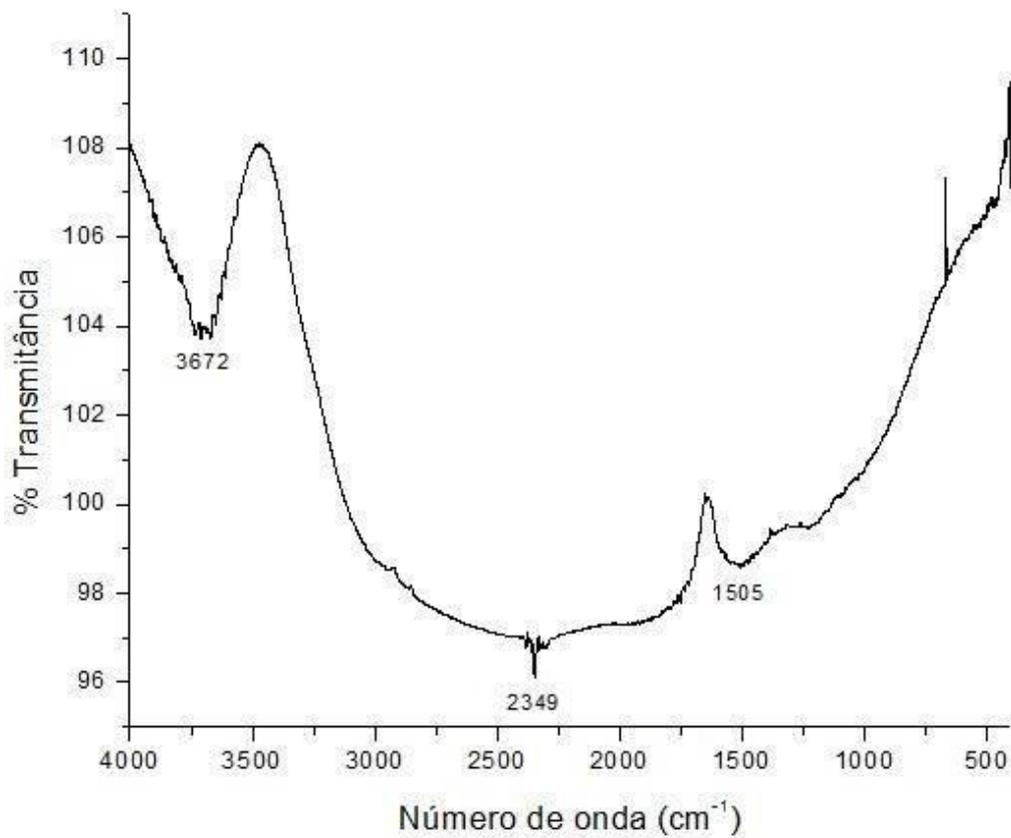


Figura 16. FTIR do Coque Mineral

4.1.2.3. Análise de CNHS

A Tabela 14 abaixo apresenta os valores encontrados para cada um dos elementos analisados.

Elemento	Composição
Nitrogênio	0.60 %
Carbono	65.40%
Hidrogênio	0.70 %
Enxofre	< 0.3 %
Oxigênio	33.3 %
H/C	0.13
C/N	65.58
O/C	0.76

Tabela 14. Análise de CNHS do coque mineral

Os valores encontrados para o coque mineral ficaram abaixo do esperado para coques, com destaque para o carbono, que fica em torno de 90% e o oxigênio que não costuma estar presente. A razão H/C menor que um indica que a estrutura do carvão é aromática. Já a razão C/N é avaliada tomando como base os valores para solos, que segundo Stevenson (1994) deve ficar na faixa entre 10-12. O valor encontrado está muito acima desse intervalo, confirmando que a estrutura do coque mineral possui baixa incorporação de nitrogênio e que o material é pouco humificado. A Tabela 15 a seguir apresenta alguns dos valores usualmente encontrados para coques com fins metalúrgicos.

Elementos	Composição (%)
Carbono	90.17
Nitrogênio	1.48
Hidrogênio	1.17
Enxofre	0.77
Oxigênio	-

Tabela 15. Análise Elementar para coque metalúrgico. Adaptado de Machado et al (2012)

4.1.3. Coque Verde De Petróleo

O coque verde de petróleo tem sido cada vez mais visado como suprimento em siderúrgicas e na fabricação de anodos, além de ser usado como combustível. Entretanto, não foi encontrada literatura sobre o seu uso como fonte para a extração de substância húmica ou qualquer de suas frações.

Durante o processo de extração do ácido húmico, verificou-se que logo na primeira etapa, a nitração, o coque verde de petróleo apresentou-se imiscível no ácido, não havendo qualquer tipo de reação entre as fases da solução, independente do tempo de contato ou temperatura utilizada. Portanto, não foi possível obter ácido húmico a partir do coque verde de petróleo como recebido. Acredita-se que a hidrofobicidade do material seja atribuída a sua origem como derivado de petróleo, cujos produtos têm como uma de suas características comuns estrutura altamente hidrofóbica.

4.1.3.1. Análise Imediata

A Tabela 16 a seguir apresenta os resultados da análise imediata do coque verde de petróleo

Carbono Fixo (%)	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)
57.37	42.52	0.11

Tabela 16. Análise Imediata do Coque Verde de Petróleo.

Os valores encontrados nessa análise se encontram em desacordo com aqueles geralmente encontrados na literatura,

especialmente no tocante ao teor de matéria volátil, muito mais elevado do que a média, e o carbono fixo, bem abaixo do que os valores médios encontrados. Santos (2007) reporta valores para cinza variando de 0.9 a 0.14% e material volátil variando de 9.0 a 10.5%. Já Norma Técnica CPRH N.1007, do estado de Pernambuco, que dispõe sobre o uso do coque verde de petróleo como combustível em fornos e caldeiras, reporta valores para carbono fixo entre 84 e 97%, matéria volátil entre 02 e 15% e cinza entre 0.1 e 0.8%. Acredita-se, portanto, que a elevada presença de material volátil seja a principal responsável pela hidrofobicidade apresentada pelo material quando em contato com o ácido nítrico.

4.1.3.2. Análise Elementar por ICP-OES

A Tabela 17 a seguir apresenta a concentração dos elementos analisados no coque verde de petróleo.

Elemento	Composição ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	3.24
Al	-
Ca	-
V	5.65
Cr	7.94
Mn	0.15
Fe	41.30
Co	0.44
Ni	-
Cu	4.96
As	8.0
Se	1.53
Sr	0.97
Ba	2.17

Tabela 17. Análise de ICP-OES para o coque verde de petróleo

Embora o coque de petróleo seja amplamente utilizado e de origem conhecida, pouco se sabe sobre a sua composição e características elementares. Com base nos resultados obtidos na análise de ICP-OES pode-se constatar que o coque verde de petróleo apresenta baixas concentrações para os elementos- traço estudados, principalmente quando comparamos com dados encontrados na literature para esse precursor, Tabela 18 abaixo.

Elemento	Composição ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
V ¹	180 a 230
Ni ¹	180 a 200
Fe ¹	80 a 120
Ca ¹	20 a 40
As ²	22
Cu ²	26

Tabela 18. Análise de ICP-OES para elementos encontrados em literatura.

¹ Adaptado de Santos (2007).

² Adaptado de Toprak et al (2014)

4.1.3.3. MEV-EDS

A Figura 17 a seguir apresenta as imagens geradas pelo MEV para o coque verde de petróleo.

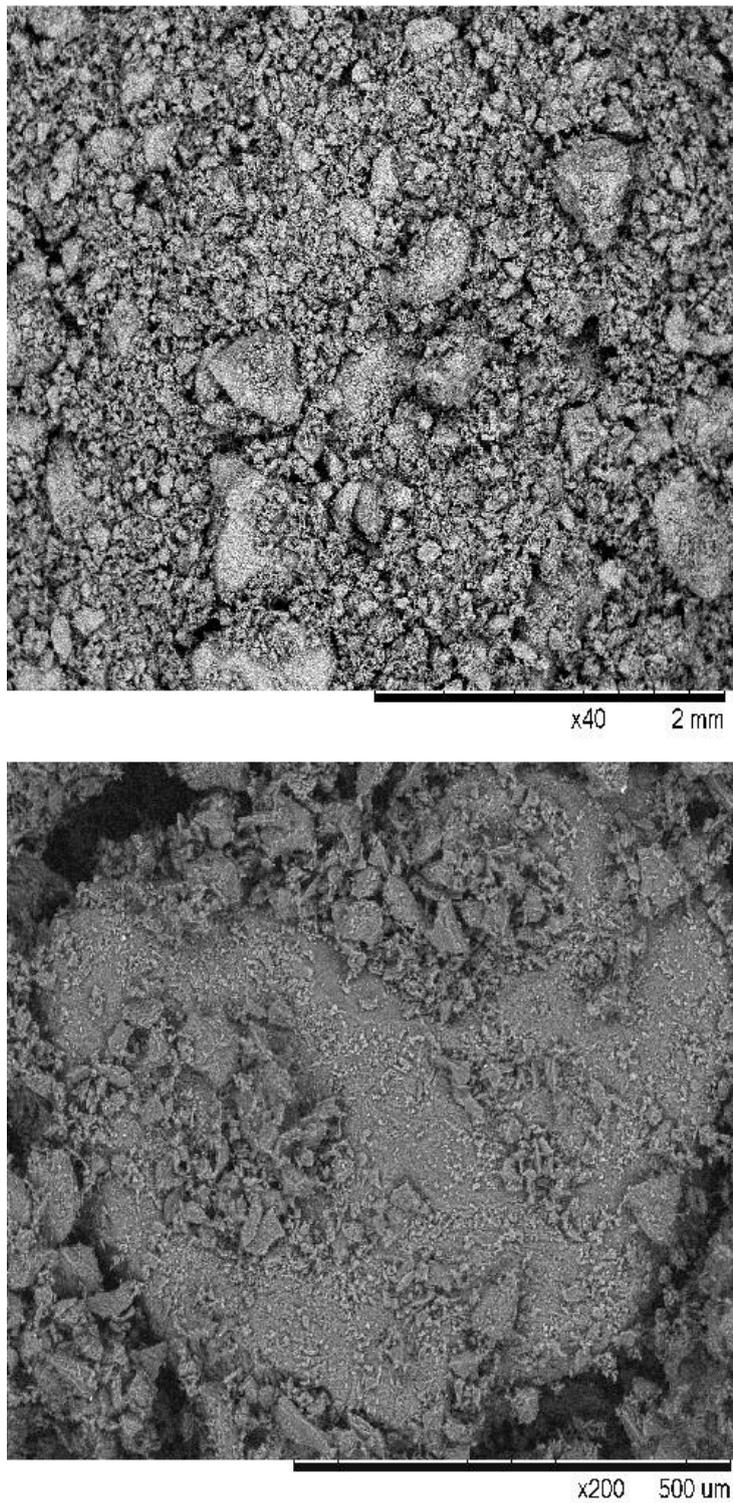


Figura 17. MEV do Coque Verde de Petróleo

Nota-se que o coque verde de petróleo apresenta estrutura bastante homogênea e certa rugosidade na superfície das partículas. O

EDS do coque verde de petróleo detectou a presença de carbono, oxigênio e enxofre. Ao contrário dos resultados da análise elementar, os valores aqui encontrados estão de acordo com os relatados em literatura e previamente comentados. A concentração de enxofre, assim como a do carbono e oxigênio também se encontra no intervalo de referência. A Figura 18 apresenta o gráfico representativo do EDS do coque verde de petróleo.

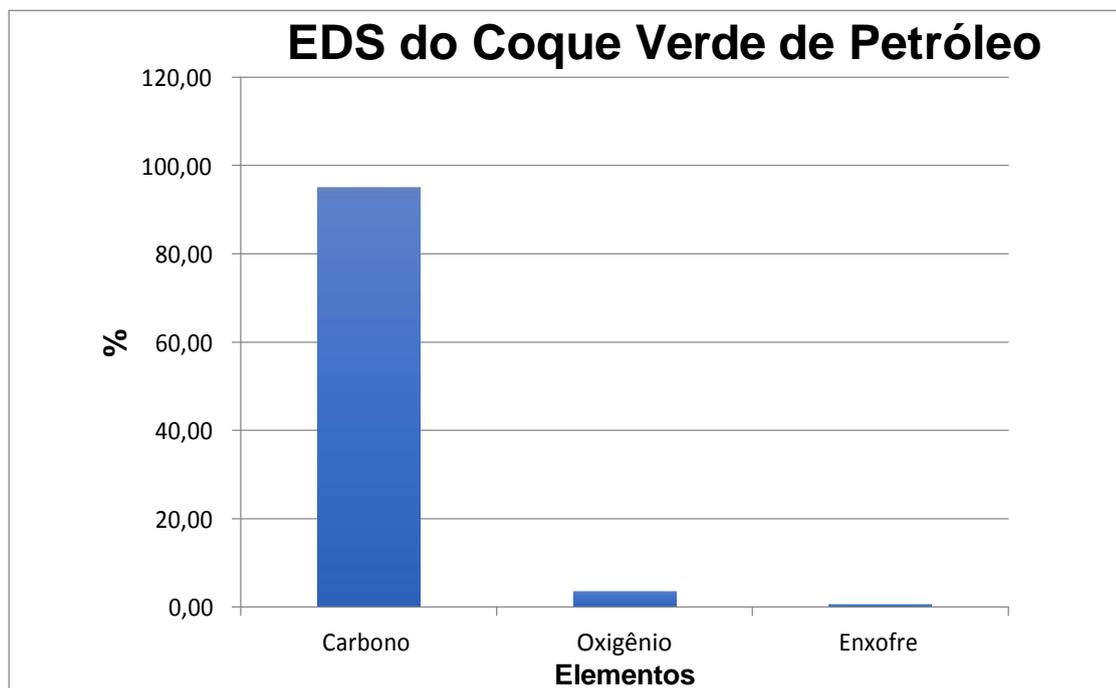


Figura 18. EDS para o Coque Verde de Petróleo

4.1.3.4. FTIR

A Figura 19 apresenta o espectro do coque verde de petróleo.

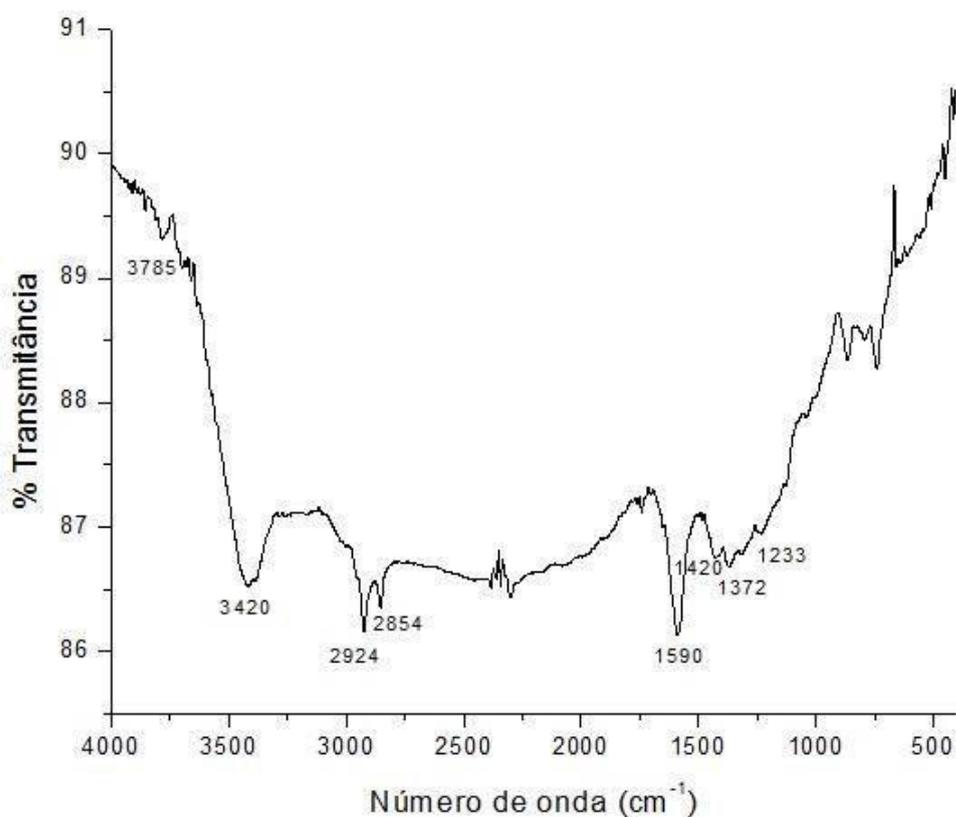


Figura 19. Espectro de FTIR para o coque verde de petróleo

Em 3420 cm^{-1} a banda apresenta característica de vibração de estiramento O-H; entre 2924 e 2854 cm^{-1} a banda corresponde a um estiramento C-H e grupos metilenos de compostos hidroaromáticos. A banda observada em 1670 cm^{-1} é característica de estiramento do C=O e provável interferência de água. Em 1590 cm^{-1} a banda corresponde à ligação aromática C=C e vibração C=O. Em 1420 cm^{-1}

¹ corresponde à vibração de C-H de metileno; entre 1372 e 1233 cm^{-1} a banda indica a presença de ésteres e grupos orto-arila. A banda entre 700 e 900 cm^{-1} é característica de vibração de ligações aromáticas C-H.

Sarkar et al (2013), ao estudar o uso do coque verde de petróleo na indústria de anodos e Menéndez et al (1996), que estudou o uso do

coque verde na siderurgia, reportam resultados similares ao encontrado para o coque aqui analisado.

4.1.3.4. Análise CNHS

A Tabela 19 abaixo apresenta a composição elementar do coque verde de petróleo.

Elemento	Composição (%)
Nitrogênio	2.70
Carbono	95.30
Hidrogênio	3.30
Enxofre	0.80
Oxigênio	-

Tabela 19. Análise de CNHS para o coque verde de petróleo

Conforme mencionado no capítulo 2, o coque verde de petróleo pode ser obtido a partir de três tratamentos principais, e cada um deles influencia nos teores dos elementos constituintes do coque final. A Tabela 20 traz alguns valores de referência encontrados na bibliografia e apresentados aqui a título de comparação com os resultados encontrados na análise realizada.

Composição	Processo de produção de coque		
	Retardado (%)	Leito Fluidizado (%)	Leito Fluido com Gaseificação
Carbono	87,90	86.30	94.90
Hidrogênio	3,51	2.2	0.30
Nitrogênio	1,61	2.4	1.10
Enxofre	7.50	6.9	2.28
Oxigênio	-	0.9	-
H/C	0.47	0.31	0.04

Tabela 20. Composição comparativa entre coques de diferentes processamentos [Adaptado de Santos, 2007]

Diversos autores (Leion et al, 2006; Santos, 2007; Flores, 2011) reportam resultados similares ao que foi encontrado no coque verde de petróleo aqui analisado, corroborando os resultados auferidos.

4.1.4. Coque Destilado De Petróleo

Conforme comentado anteriormente, não houve reação entre o coque verde de petróleo e o ácido nítrico, impossibilitando a extração do ácido húmico. Acredita-se que a imiscibilidade do coque verde em ácido seja devido à significativa presença de c o m p o s t o s voláteis na matriz carbonosa. Portanto, adicionou-se uma etapa de destilação do coque de petróleo previamente ao processo de extração para a retirada da matéria volátil. A destilação do coque foi realizada em forno a 900°C, com o auxílio de barquete refratário por um período de 1 hora e meia, com fluxo constante de nitrogênio de 0,7 NI para se criar uma atmosfera inerte.

Após o tratamento térmico do coque verde de petróleo (coque destilado), realizou-se nova tentativa para a extração do ácido húmico, dessa vez bem sucedida. Foram mantidas as mesmas condições de contorno e metodologia utilizada para os outros precursores (item 3.2).

4.1.4.1. Análise Imediata

A etapa de destilação do coque verde de petróleo retirou a totalidade da matéria volátil presente nessa matriz carbonosa. Após a destilação do coque verde de petróleo foi realizada nova análise elementar dessa matriz e constatou-se que não havia mais cinza no material, e, portanto, este era constituído apenas de carbono fixo.

4.1.4.2. Análise Elementar por ICP-OES

A seguir, na Tabela 21, apresentam-se os resultados da análise de ICP-OES para o coque destilado.

Elemento	Composição ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	4.85
Al	-
Ca	-
V	10.96
Cr	8.39
Mn	0.20
Fe	7.90
Co	0.74
Ni	4.92
Cu	6.31
As	13
Se	3.72
Sr	1.39
Ba	2.90

Tabela 21. Análise de ICP-OES para o coque de petróleo destilado.

Santos (2007) apresenta algumas das especificações que o coque calcinado de petróleo deve atender para ser usado na produção de anodos para a indústria de alumínio. Todos os elementos analisados pelo ICP-OES estão em concentrações muito inferiores aos reportados pelo autor. A Tabela 22, reproduz os dados compilados por esse autor. Esses parâmetros são semelhantes aos valores apresentados em relatório publicado pela Great Lakes Carbon Corporation no ano de 2000.

Elemento	Composição ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Vanádio	200 a 250
Níquel	200 a 220
Ferro	60 a 100
Cálcio	20 a 40

Tabela 22. Especificação do Coque Calcinado de petróleo para uso na indústria de alumínio
[Adaptado de Santos2007]

4.1.4.3. MEV-EDS

A Figura 20 ilustra a estrutura morfológica do coque destilado de petróleo.

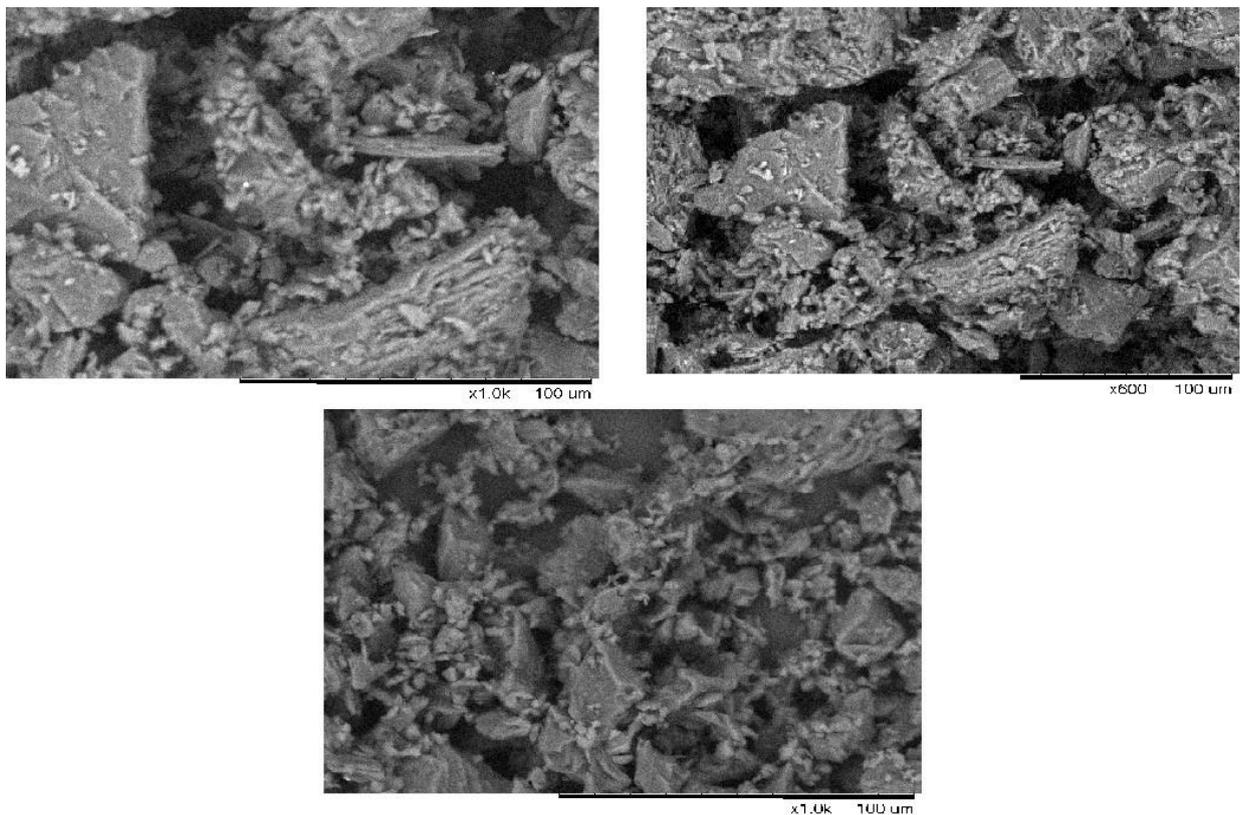


Figura 20. MEV do Coque Destilado de Petróleo

As imagens geradas pelo MEV revelam que a estrutura do coque após a destilação se mantém porosa e, se compararmos com o coque verde antes do tratamento térmico, um pouco mais heterogênea. Entretanto, a visualização de estruturas orgânicas no microscópio é dificultada, devido à interação do material leve com o feixe de elétrons. As análises de EDS das regiões estudadas detectou a presença de carbono, oxigênio e, em menor proporção, de enxofre. Os resultados, em média, são ilustrados no gráfico da Figura 21.

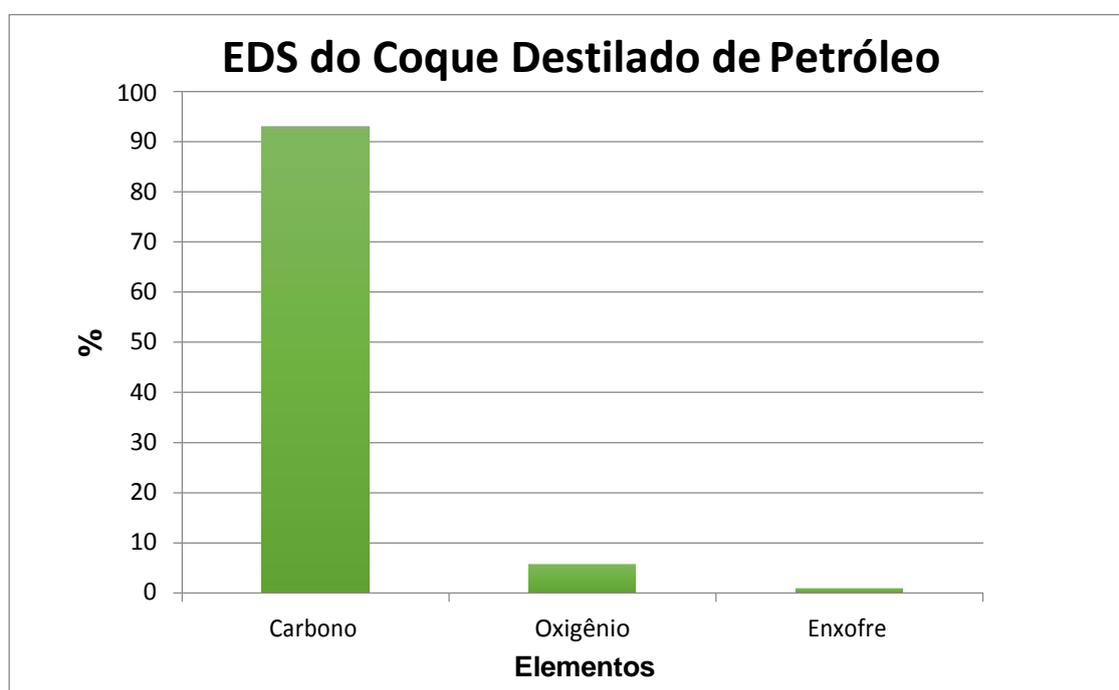


Figura 21. Análise de EDS das regiões estudadas do Coque Destilado de Petróleo

4.1.4.3. FTIR

Conforme pode ser observado, o material apresentou baixa absorvância, impossibilitando assim a sua caracterização através desse método.

De acordo com Menéndez et al (1996) esse é um fenômeno comum ao coque de petróleo que passou pelo processo de calcinação. Sarkar et al (2013) reforçam esse argumento, ao encontrar dificuldade

semelhante ao tentar caracterizar três coques calcinados diferentes. Acredita-se que esse fenômeno seja devido à degradação dos compostos após o tratamento térmico.

A Figura 22 apresenta o espectro do coque destilado de petróleo.

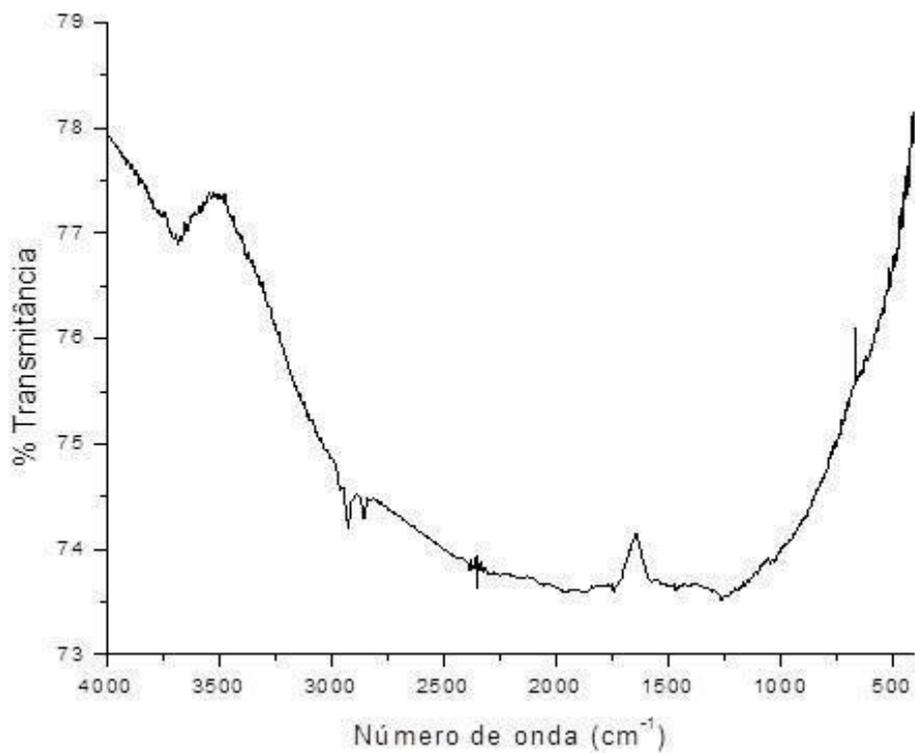


Figura 22. FTIR do Coque Destilado de Petróleo

4.1.4.4. Análise CNHS

Na Tabela 23 a seguir são apresentados os teores da composição elementar do coque de petróleo destilado.

Elemento	Composição (%)
Nitrogênio	2.20
Carbono	80.70
Hidrogênio	2.70
Enxofre	0.60
Oxigênio	13.80

Tabela 23. Análise de CNHS do coque de petróleo destilado

Menéndez et al (1996) que estudou a caracterização de três diferentes coques de petróleo encontrou resultados similares aos aqui expostos.

4.2. Procedimento de extração/purificação e as caracterizações dos Ácidos Húmicos extraídos

4.2.1. Ácido Húmico De Rejeito De Carvão Mineral

4.2.1.1. Rendimento de Extração

É sabido que carvões, especialmente os de mais baixas classificações no *rank*, são ricas fontes de ácido húmico (Fong et al, 2006a). Em termos de presença de AH, quando comparada a outras das principais fontes estudadas, o carvão de baixa qualidade apresenta uma

significativa vantagem, chegando a valores entre 40-85% de recuperação de SH contra 10-40% da turfa negra, 10-30% linhito, 2- 5% de compostos, 1-5% de solos e lamas. (Fong, 2006a).

A recuperação, em termos de massa, para o rejeito de carvão mineral estudado foi de 17%.

4.2.1.2. Análise Elementar por ICP-OES

A Tabela 24 mostra o resultado da análise elementar para o ácido húmico antes e após a purificação.

Elemento	AH Não Purificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	AH Purificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	145.20	20.90
Al	2586.90	404.90
Ca	2670.20	-
V	52.50	8.60
Cr	13.20	9.80
Mn	40.50	0.60
Fe	37376.90	225.90
Co	4.10	2.20
Ni	13.10	0.10
Cu	20.60	7.70
As	59.80	12.20
Se	3.50	3.00
Sr	43.20	0.50
Ba	68.50	0.70

Tabela 24. Análise ICP-OES para o AH, antes e após a purificação.

É interessante notar a variação das concentrações ao longo das etapas do processamento: no início, com o material precursor, em seguida o ácido húmico diretamente após a extração e finalmente o ácido húmico AH a purificação.

Percebe-se que as concentrações para o ácido não purificado são ligeiramente mais elevadas do que as do precursor, e que após a purificação esses valores apresentam uma redução significativa, com destaque para os principais elementos presentes em impurezas: ferro, alumínio e cálcio. Esses elementos apresentaram reduções em relação a sua concentração antes da purificação de 99, 85 e 100% respectivamente. O ferro detectado é proveniente da pirita (FeS_2), uma impureza característica dos carvões brasileiros, portanto, este é um elemento que inspira atenção durante a extração de ácidos húmicos de carvões brasileiros ou, como no caso, de rejeitos.

A presença de uma concentração apreciável de ferro na composição do AH comprometeria a sua qualidade e poderia influenciar negativamente em suas propriedades, como por exemplo, levar a liberação desse ferro, caso o ácido húmico impuro entre em contato com um solo. A redução considerável do teor das impurezas percebido após a transição do ácido húmico não purificado para o ácido húmico após a purificação sugere que essa etapa foi eficiente e bem sucedida.

4.2.1.3. MEV-EDS

As Figuras 23 e 24 ilustram, respectivamente, a morfologia da estrutura do ácido húmico de rejeito de carvão mineral antes e após a purificação.

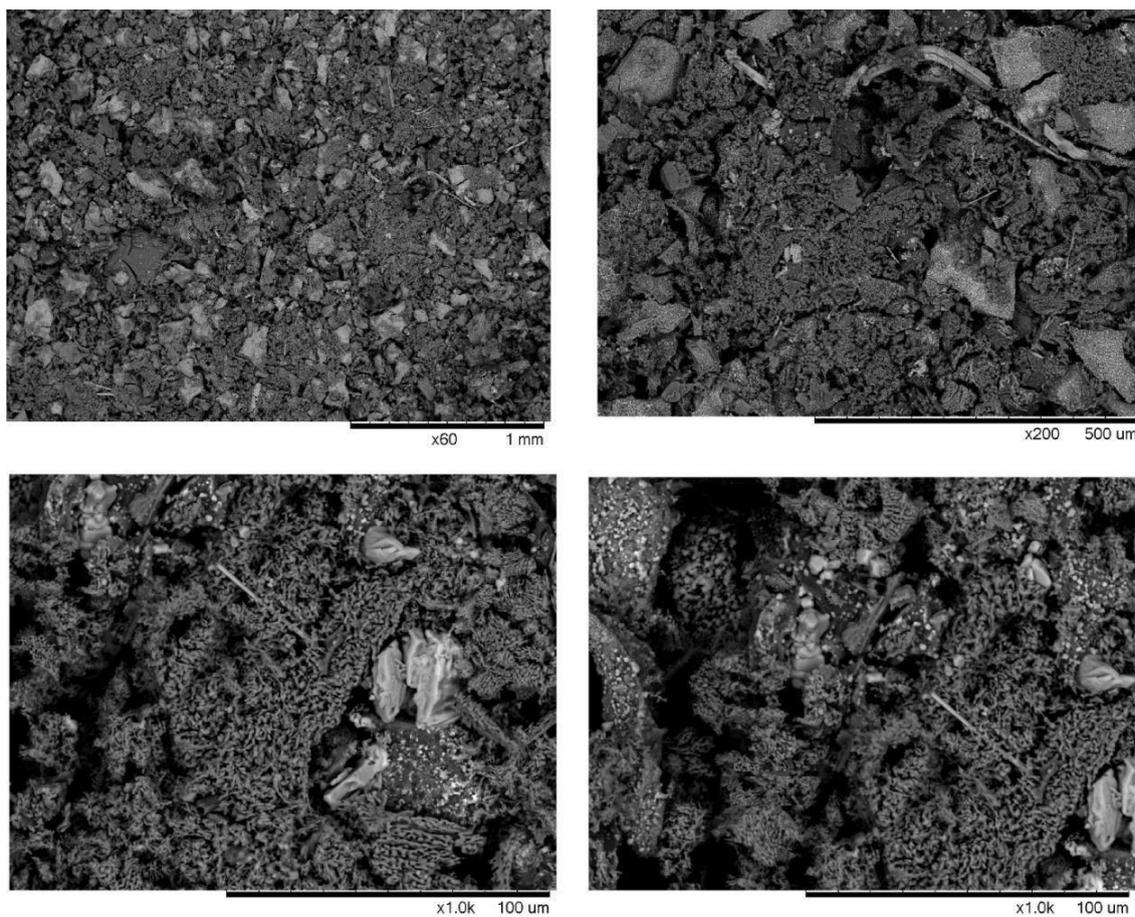


Figura 23 MEV do Ácido Húmico Não Purificado de Rejeito de Carvão Mineral

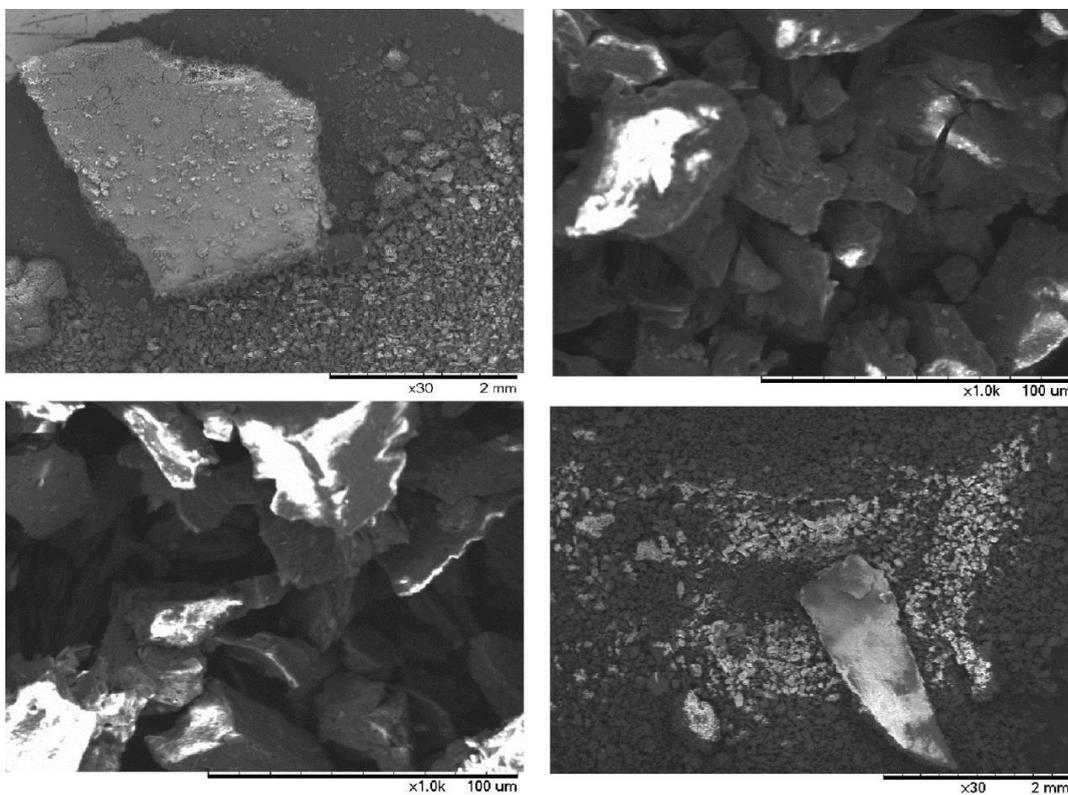


Figura 24. MEV do Ácido Húmico Purificado de Rejeito de Carvão Mineral

Nota-se que a estrutura do ácido húmico antes da purificação é muito heterogênea e porosa, enquanto o ácido húmico purificado apresenta uma estrutura mais homogênea e com partículas bem definidas. Com relação às imagens do ácido húmico purificado, algumas regiões mostram um “brilho”, que se acredita ser decorrentes da interação do feixe de elétrons com alguns elementos, como o alumínio.

A análise de EDS para o ácido húmico antes da purificação detectou os seguintes elementos: carbono, oxigênio, sódio, alumínio, silício, enxofre, cloro, cálcio e ferro. A presença de sódio e cloro pode ser proveniente do processo de extração do ácido húmico. Após a purificação, o EDS não detecta mais a presença de sódio, cloro e ferro. Esses elementos tiveram uma redução significativa em suas concentrações, conforme constatado na análise de ICP-OES. Entretanto, o alumínio e silício apresentam uma elevação no seu teor quando comparados com o ácido húmico antes da purificação. Supõe-se que isso seja atribuído ao caráter semi-quantitativo do equipamento, que analisa apenas áreas pré-determinadas.

A Figura 25 apresenta o gráfico comparativo entre o ácido húmico de rejeito de carvão mineral antes e após a purificação.

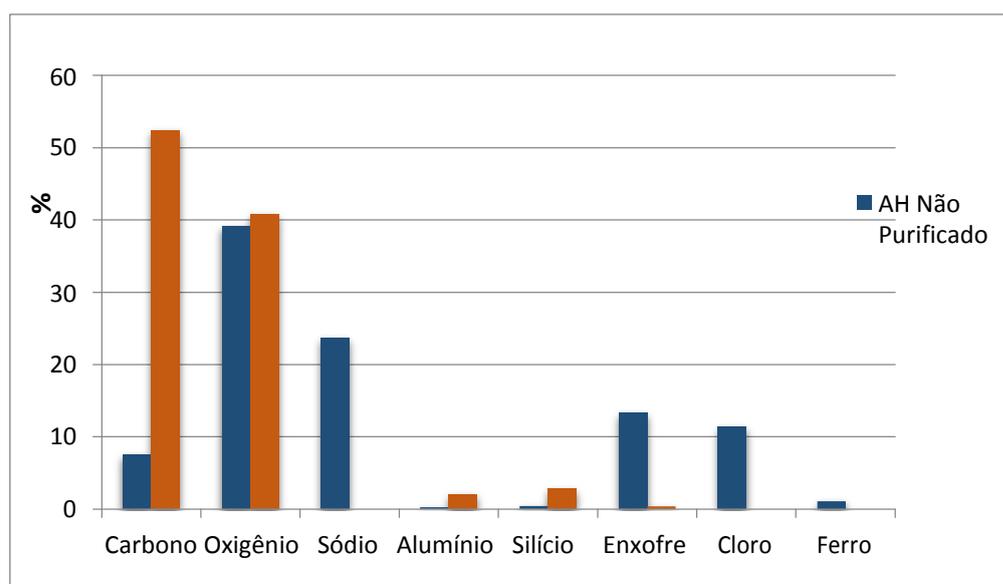


Figura 25. Gráfico comparativo entre a análise de EDS para o ácido húmico de rejeito de carvão mineral antes e após a purificação

4.2.1.4. FTIR

É apresentado, na Figura 26 abaixo, o espectro de FTIR do ácido húmico não purificado, a título de comparação e verificação das mudanças decorrentes da etapa de purificação.

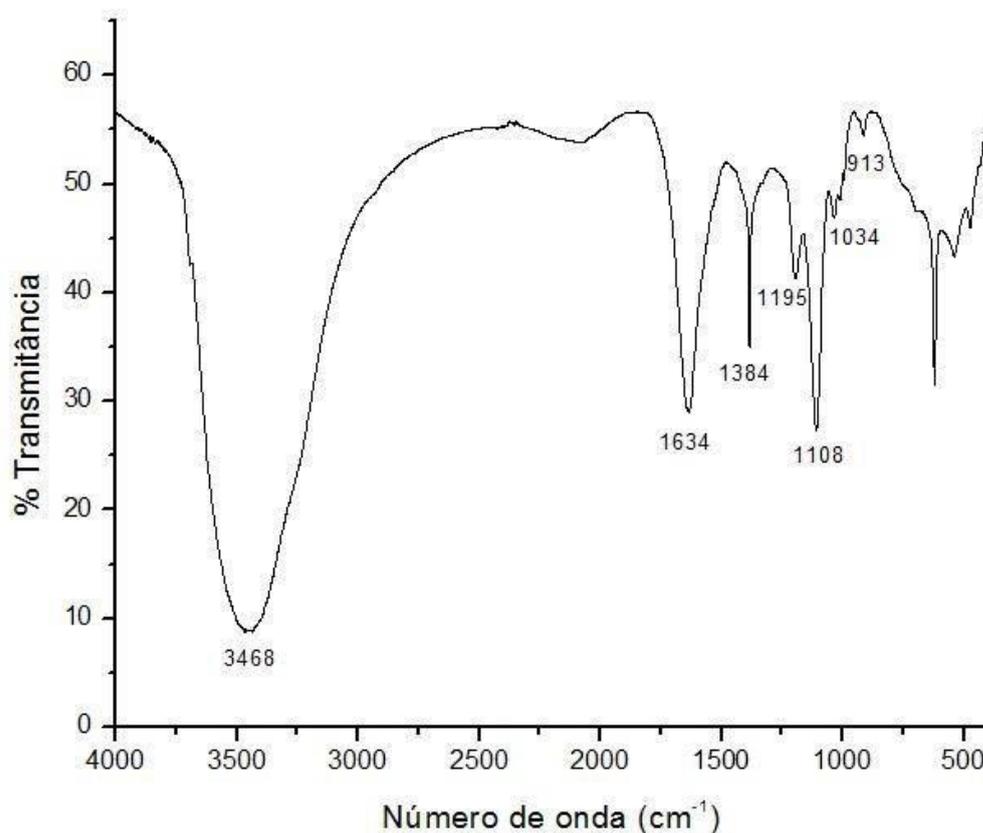


Figura 26. FTIR do Ácido Húmico Não Purificado de Rejeito de Carvão Mineral

O espectro de FTIR mostra uma banda em 3468 cm^{-1} , geralmente atribuída ao estiramento de O-H de fenóis e alcoóis; banda em 1634 cm^{-1} referente ao estiramento de C=C, podendo indicar presença de amidas, quinonas de cetonas conjugadas com ligação de hidrogênio. Essa banda também pode ser atribuída ao estiramento simétrico de C=O de íons carboxilatos (COO^-), que é resultado da desprotonação de grupos carboxílicos. Em 1195 cm^{-1} há uma pequena banda característica de estiramento C-O e deformação de OH de COOH. Finalmente, entre 1108 e 913 cm^{-1} há uma banda de estiramento do grupo C-O de estruturas polissacarídicas e estiramento de Si-O de

prováveis impurezas. Em 1384 cm^{-1} , observa-se uma banda de deformação O-H, ligação CH_3 ou um estiramento do grupo C-O.

Com relação ao espectro de AH purificado pode-se perceber uma mudança na sua estrutura, quando comparado com o espectro anterior, sugerindo a mudança ou ausência de alguns grupos (como impurezas, antes presentes na faixa entre 1108 cm^{-1} e 913 cm^{-1}).

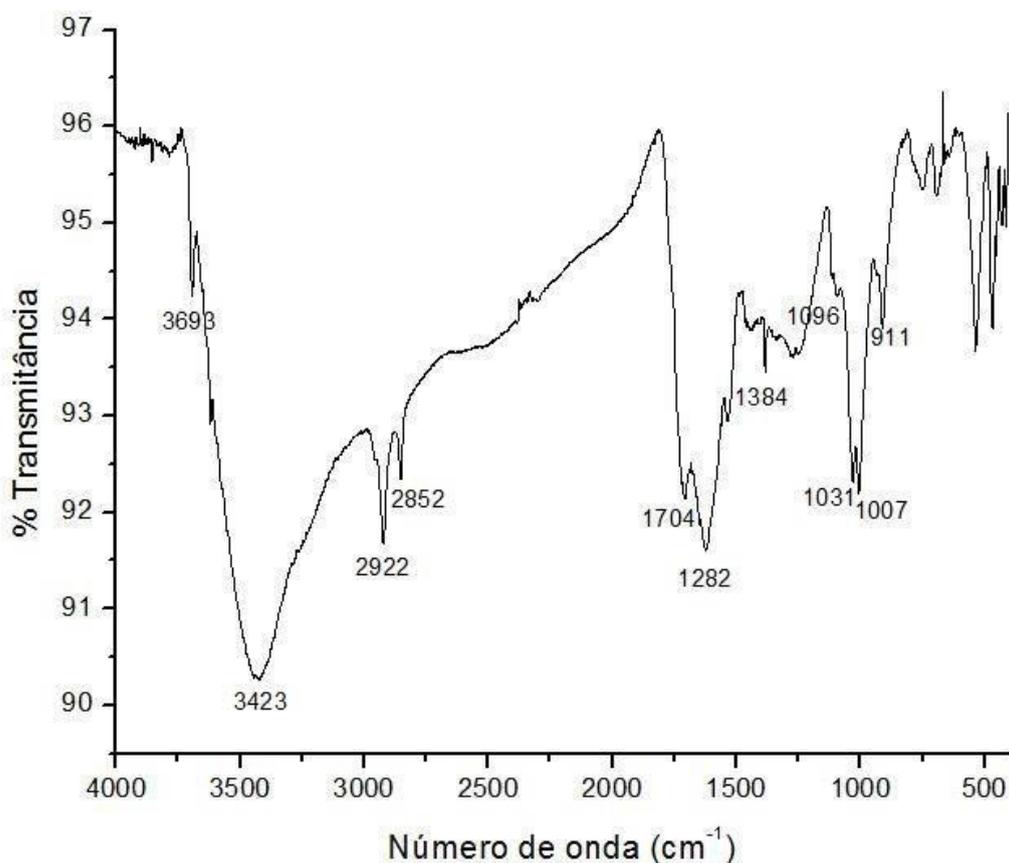


Figura 27. Espectro de FTIR do Ácido Húmico Purificado de Rejeito de Carvão Mineral

Nesse espectro podemos notar um aumento do número de bandas, com relação ao espectro anterior, sugerindo uma maior presença de grupos de interesse na estrutura do ácido húmico. Entre 3693 e 3423 cm^{-1} , encontra-se uma banda característica de estiramento de O-H; entre 2850 - 2900 cm^{-1} a banda é característica de um estiramento alifático de C-H, mas característica do grupo CH_2 e CH_3 . Em 1704 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do C=O do COOH e deformação e outros grupos carbonilas. Em 1282 cm^{-1} a banda é característica de

estiramento alifático C-H; em 1384 cm^{-1} é característico de deformação angular simétrica de C-H em CH_2 e CH_3 . Entre 1096 e 911 cm^{-1} as bandas podem ser de estiramento C-O e impurezas como Si-O.

Trompowsky (2005), ao estudar ácidos húmicos extraídos de carvões vegetais com diferentes temperaturas de carbonização, encontrou bandas de absorção semelhantes às encontradas no ácido extraído de rejeito, assim como Fong et al (2006b) que estudou a caracterização de ácidos húmicos extraídos de carvões de baixo teor de carbono para uso como condicionador de solos. Além desses autores, outros como Olenzke (2006), Santos (2007) e Stevenson (1994), ao estudarem ácidos húmicos para variadas finalidades e a partir de diversas matrizes, encontraram resultados semelhantes.

A intensidade de cada banda foi calculada como discriminado na metodologia e são apresentadas na Tabela 25 a seguir. O índice de aromaticidade ($I_{\text{C}=\text{C}}/I_{\text{C}-\text{H}}$) calculado dividindo-se a intensidade da banda 1623 cm^{-1} pela intensidade da banda 2921 cm^{-1} , foi 0.97. O valor do índice de aromaticidade do ácido húmico de rejeito de carvão mineral se situa no limiar entre estruturas aromáticas indicando que sua estrutura é aromática.

Picos (cm^{-1})	Intensidade	Grupos
3693,87	0,0078	O-H
3619,36	0,014	O-H
3422,5	0,0265	O-H
2921,57	0,0198	C-H, CH_2 , CH_3
2852,52	0,0166	C-H, CH_2 , CH_3
1708,52	0,017	C=O
1623,94	0,0192	C=C, C=O
1533,22	0,0123	C=C aromático
1384,38	0,0092	O-H, CH_3 , C-O
1245,22	0,0075	C-O e deformação OH
1031,36	0,0144	Si-O, C-O
911,71	0,0083	Si-O, C-O

Tabela 25. Intensidade das Bandas do Ácido Húmico de Rejeito de Carvão Mineral

4.2.1.3. Análise CNHS

A Tabela 26 a seguir apresenta, lado a lado, a análise elementar do ácido húmico antes e após a purificação.

Elemento	AH não Purificado	AH Purificado
Nitrogênio	1.80 %	3.70%
Carbono	21.70 %	44.20%
Hidrogênio	2.40 %	2.80%
Enxofre	0.30 %	0.60%
Oxigênio	73.80 %	48.70%
H/C	1.37	0.76
O/C	5.10	1.65
C/N	7.03	6.97

Tabela 26. Análise de CNHS do Ácido Húmico de Rejeito de Carvão Mineral Antes e Após a Purificação

O ácido húmico purificado apresentou teores médios abaixo do esperado quando comparados com dados de referência de AH extraídos de solos e outras fontes carbonosas (Tipping, 2005; Trompowsky 2005; Stevenson, 1994). Entretanto, Dick et al (2011) ao estudar a extração de ácidos húmicos de rejeitos de carvão mineral, também minerados em Santa Catarina, encontrou resultados similares, indicando que o processo de extração foi bem sucedido e que estes valores são característicos do carvão da região. A razão atômica C/N, segundo Stevenson (1994), deve ser constante para sedimentos e solos entre 10-12. O valor encontrado para o ácido húmico purificado (6.97) está dentro da faixa de referência, indicando a incorporação de nitrogênio na estrutura do ácido, importante característica quando este se encontra no solo. Quando comparada com a razão C/N encontrada no rejeito precursor, percebe-se que houve uma redução nesse valor, indicando um enriquecimento relativo de N em relação ao carbono (Dick et al, 2011). A razão H/C do ácido húmico purificado (0.76) indica um alto grau de aromaticidade. Esse valor está bem próximo do índice de

aromaticidade calculado através das bandas presentes no espectro de infravermelho (0.97) e corrobora o resultado previamente inferido.

4.2.2. Ácido Húmico de Coque Mineral

4.2.2.1. Rendimento da extração

Apesar de ser um material precursor pouco visado no estudo de substâncias húmicas, a extração de ácido húmico a partir do coque mineral foi realizada com sucesso. Entretanto seu rendimento, em massa, ficando abaixo de 1.2%.

4.2.2.2. Análise Elementar por ICP-OES

Quando analisamos os resultados do ácido húmico purificado, especialmente quando comparado ao ácido antes da purificação, percebemos uma significativa redução no teor de praticamente todos os elementos, com destaque para o alumínio, cálcio e ferro que apresentaram as maiores diferenças. Quanto menor o teor de impurezas presentes no ácido húmico, melhores são suas propriedades e mais ampla é a gama de possíveis aplicações. A Tabela 27 apresenta e compara os resultados do ácido húmico antes e após a purificação.

Elementos	AH não purificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	AH purificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Mg	60.20	8.97
Al	196.10	59.55
Ca	107.00	-
V	5.60	13.20
Cr	91.10	12.17
Mn	18.60	1.78
Fe	913.00	65.94
Co	1.60	7.88
Ni	42.10	30.49
Cu	9.30	9.61
As	6.50	21.00
Se	1.40	5.98
Sr	2.10	0.76
Ba	2.40	0.84

Tabela 27. Análise de ICP-OES para o Ácido Húmico de Coque Mineral Antes e Após a Purificação.

4.2.2.3. MEV/EDS

A Figura 28 e 29 exibem imagens geradas no MEV para o ácido húmico antes e após a purificação, respectivamente.

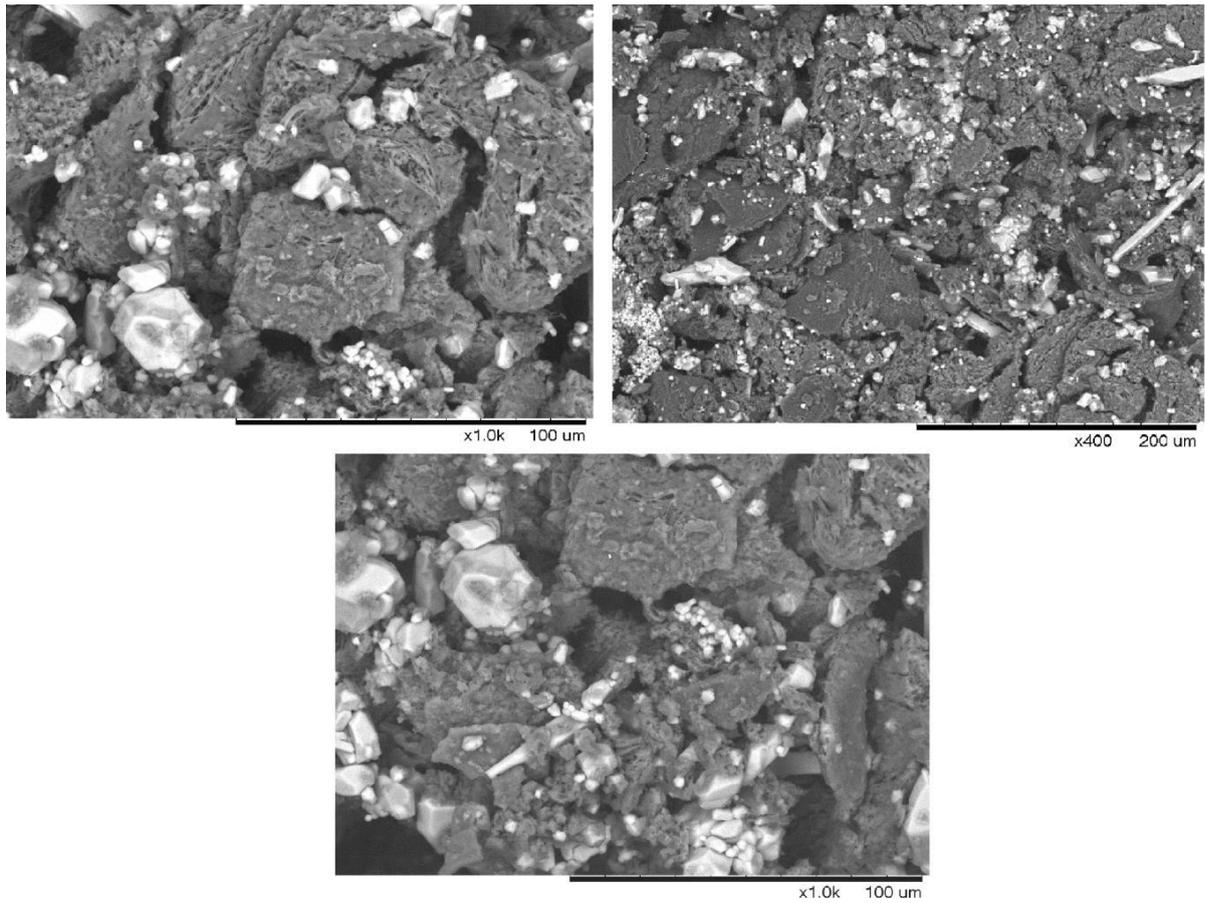


Figura 28. MEV do Ácido Húmico Não Purificado de Coque Mineral

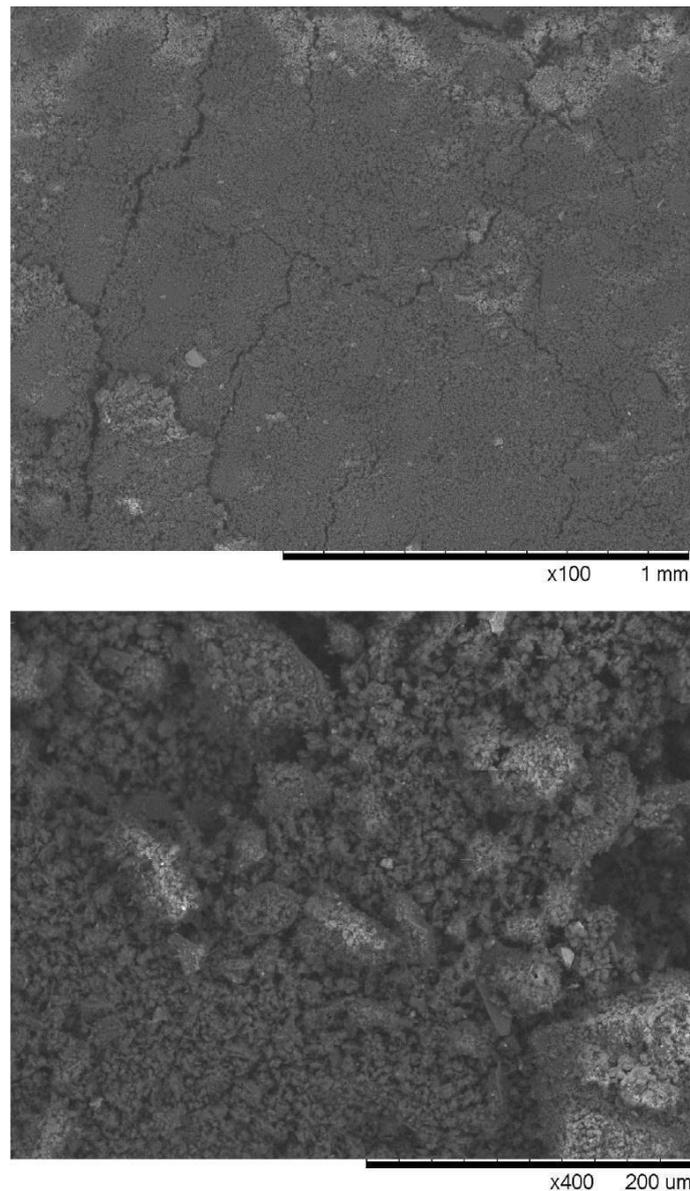


Figura 29. MEV do Ácido Húmico Purificado de Coque Mineral

O ácido húmico não purificado apresenta a estrutura com uma morfologia heterogênea, com a presença de cristais e áreas porosas. O EDS desse ácido identificou a presença de carbono, oxigênio, sódio, silício e cloro. Acredita-se que o sódio e o cloro sejam provenientes do processo de extração e o silício seja oriundo de silicatos, presentes em materiais de origem mineral. Com relação ao ácido húmico após a purificação nota-se que a estrutura do ácido se torna mais homogênea, com uma redução significativa dos grânulos presentes no ácido não purificado. O EDS do ácido húmico purificado identificou a presença de

carbono, oxigênio, silício, cloro e enxofre. Com relação ao sódio, este não foi detectado e a concentração de cloro foi significativamente inferior ao do ácido húmico não purificado. Embora a análise de EDS seja semi-quantitativa, ela nos ajuda a entender as modificações estruturais entre o precursor e o ácido extraído, bem como perceber a influência da etapa de purificação. A Figura 30 a seguir apresenta o gráfico comparativo entre o EDS do ácido húmico antes e após a purificação.

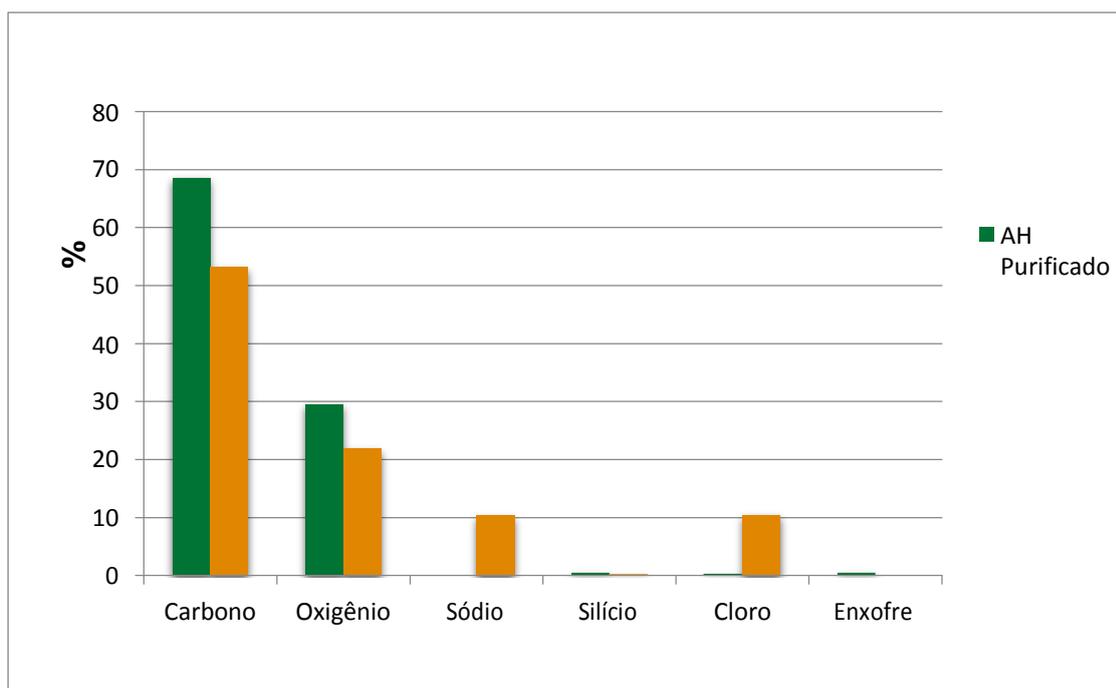


Figura 30. Análise de EDS para o Ácido Húmico de Coque Mineral Antes e Após a Etapa de Purificação.

4.2.2.4. FTIR

A Figura 31 mostra o espectro para o ácido húmico purificado. Pode-se observar uma clara mudança na estrutura, como a presença de um número maior de bandas características da estrutura de ácidos húmicos. A banda em 3453 cm^{-1} é característica de estiramentos de grupos O-H em ligação de hidrogênio; em 1632 cm^{-1} apresenta estiramentos C=C de grupos aromáticos. Em 1384 cm^{-1} existe um pico muito forte, é característico de deformação de O-H, ligação CH_3 ou estiramento C-O. A ausência de bandas a partir de 1030 cm^{-1} sugere que a presença de impurezas na matriz do ácido húmico é pequena.

A Figura 31 apresenta o espectro para o AH previamente a purificação.

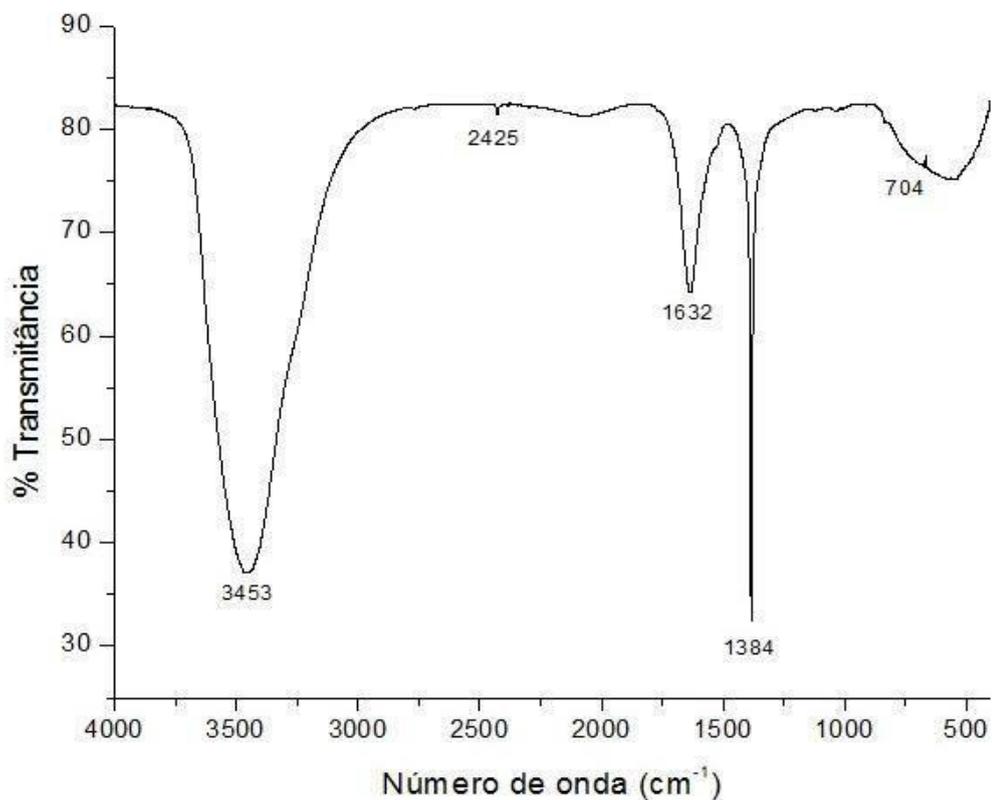


Figura 31. Espectro de FTIR para o AH Não Purificado de Coque Mineral

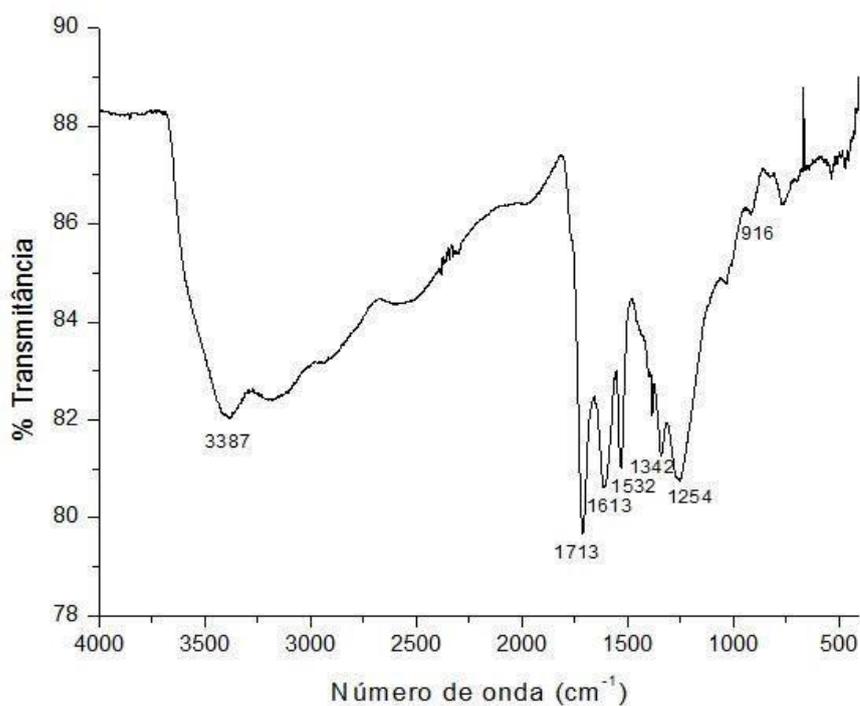


Figura 32. Espectro de FTIR do Ácido Húmico Purificado de Coque Mineral

Em 3387 cm^{-1} a banda é característica de ligações de H e grupamentos OH; em 1713 cm^{-1} há a presença de estiramentos C=O de grupos COOH. 1613 cm^{-1} é característica de ligação C=C aromática e H ligado a C=O. Em 1532 cm^{-1} a banda é devido à deformação das ligações N-H. A banda em 1342 cm^{-1} refere-se ao estiramento de ligações C=O e C-O. Finalmente, a banda em 1254 cm^{-1} é característica de H e deformação C-OH de grupos C-OH. As bandas encontradas estão de acordo com dados encontrados em literatura supracitada.

Adiante é apresentada na Tabela 28, a intensidade relativa de cada uma das bandas encontradas. O índice de aromaticidade calculado foi igual a 0.4 e foi gerado a partir da divisão da intensidade da banda 1613 cm^{-1} pela intensidade da banda 2930 cm^{-1} . O valor está abaixo de um, indicando que a estrutura do ácido extraído é aromática.

Picos (cm^{-1})	Intensidade	Grupos
3386,7	0,0308	OH
1613,33	0,0111	C=C aromático, C=O
1712,78	0,0236	C=O, cetonas, COOH
1531,61	0,0129	N-H
1342,56	0,0149	C=O, C-O
1254,48	0,0256	C-O, OH de COOH

Tabela 28. Intensidade de bandas do AH purificado de coque mineral

4.2.2.3. Análise CNHS

A Tabela 29 apresenta os resultados da análise elementar para o AH de coque mineral antes e depois da purificação.

Elemento	AH Não Purificado	AH Purificado
Nitrogênio	3.20%	3.40%
Carbono	31.50%	60.50%
Hidrogênio	1.50%	2.50%
Enxofre	0.60%	< 0.3%
Oxigênio	63.20%	33.60%
H/C	0.57	0.67
O/C	3.01	0.83
C/N	5.74	10.38

Tabela 29. Análise de CNHS do Ácido Húmico de Coque Mineral Antes e Após a Purificação

Pode-se observar que houve um aumento nos teores de N quando comparado o coque precursor com o ácido húmico purificado (0.60 e 3.40, respectivamente). Acredita-se que esse aumento se deva a incorporação de grupos NO_2 ou NO_3 pelo ácido nítrico. O baixo teor de enxofre encontrado, tanto no coque como no ácido húmico purificado, está de acordo com o esperado, pois a maior parte do enxofre presente no material carbonáceo é volatilizada durante o processo de coqueificação. Observa-se que houve uma variação significativa nos teores de carbono e oxigênio entre o ácido húmico antes e após a purificação. Acredita-se que esse fenômeno seja consequência da purificação do ácido húmico, que removeria parte das impurezas presentes, permitindo a liberação desses elementos.

A razão H/C do ácido húmico purificado apresentou valor próximo de um, indicando estrutura altamente aromática. A razão H/C embora esteja ligeiramente acima do valor encontrado pelo índice de aromaticidade calculado através da análise de FTIR (0.67 e 0.4, respectivamente), esses valores são coerentes entre si e respaldam a conclusão de que o ácido húmico de coque mineral possui estrutura aromática. Já a razão C/N, segundo Stevenson, deve ser constante para sedimentos e solos entre 10-12. Tomando esses valores como referência, percebe-se que o ácido húmico purificado apresenta valores dentro do indicado (10.38), sugerindo que o ácido húmico obtido a partir

do coque mineral teve uma quantidade de nitrogênio incorporada em sua estrutura.

Não foram encontradas referências sobre a extração de AH a partir de coque mineral, portanto os resultados gerados foram comparados com caracterizações de AH extraídos de diferentes fontes. Vale ressaltar que a composição elementar do ácido húmico de coque mineral, no geral, se assemelha bastante a composição do ácido húmico padrão da IHSS (International Humic Substance Society). A Tabela 30 a seguir apresenta dados da composição elementar de ácidos húmicos de fontes diversas a título de comparação com o ácido extraído de coque mineral.

Elemento	Carvão Mineral*	Meio aquático**	IHSS***
Carbono	61.40	54.99	56.37
Nitrogênio	1.07	2.24	3.69
Hidrogênio	3.87	4.84	3.82
Enxofre	-	1.51	-
Oxigênio	33.70	33.64	37.43

Tabela 30. Análise de CNHS de AH obtidos de diferentes fontes

* Adaptado de García et al (1995);

** Adaptado de Rocha e Rosa (2003);

*** Adaptado de Pimenta et al (2009).

4.2.3. Ácido Húmico de Coque Destilado De Petróleo

4.2.3.1. Rendimento de Extração

Mesmo após o tratamento térmico do coque verde, a eficiência de extração de ácido húmico do coque destilado, em termos mássicos, foi extremamente baixa sendo da ordem de 0,20%. Como a quantidade de AH extraído foi muito pequena, não foi possível purificá-lo, dado a perda de massa decorrente dessa etapa.

Com base nesse resultado, considera-se que o teor de ácido húmico recuperado é irrelevante, indicando, portanto, que o coque de petróleo não seria um bom material precursor para sua extração.

Acredita-se que a imiscibilidade inicial, e a baixa eficiência na remoção após a destilação se devam a origem diversa e oleosa do coque de petróleo, o que poderia dificultar a reação entre a matriz carbonácea e o extrator.

4.2.3.2. Análise Elementar por ICP-OES

Devido à baixa quantidade de ácido húmico que foi extraída do coque destilado de petróleo não foi possível realizar a sua análise no ICP-OES.

4.2.3.3. MEV/EDS

Devido à reduzida recuperação de ácido húmico extraído, não foi possível realizar a purificação do material obtido, por isso, sugere-se que a presença de sódio e cloro detectados na análise do EDS sejam resquícios do processo de extração. Além do sódio e cloro, análise de EDS detectou os seguintes elementos, ilustrados na Figura 33: carbono, oxigênio, alumínio, silício e enxofre.

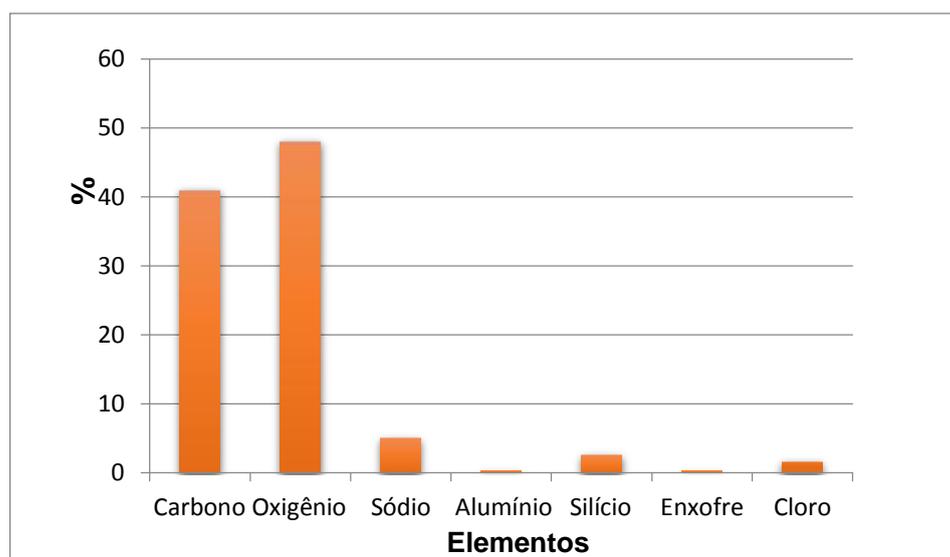


Figura 33. Análise de EDS do Ácido Húmico de Coque Destilado de Petróleo

Entretanto, é curioso notar que a estrutura do ácido húmico mesmo não purificado é bastante homogênea e porosa. A Figura 34 apresenta a compilação de algumas das imagens geradas pelo MEV.

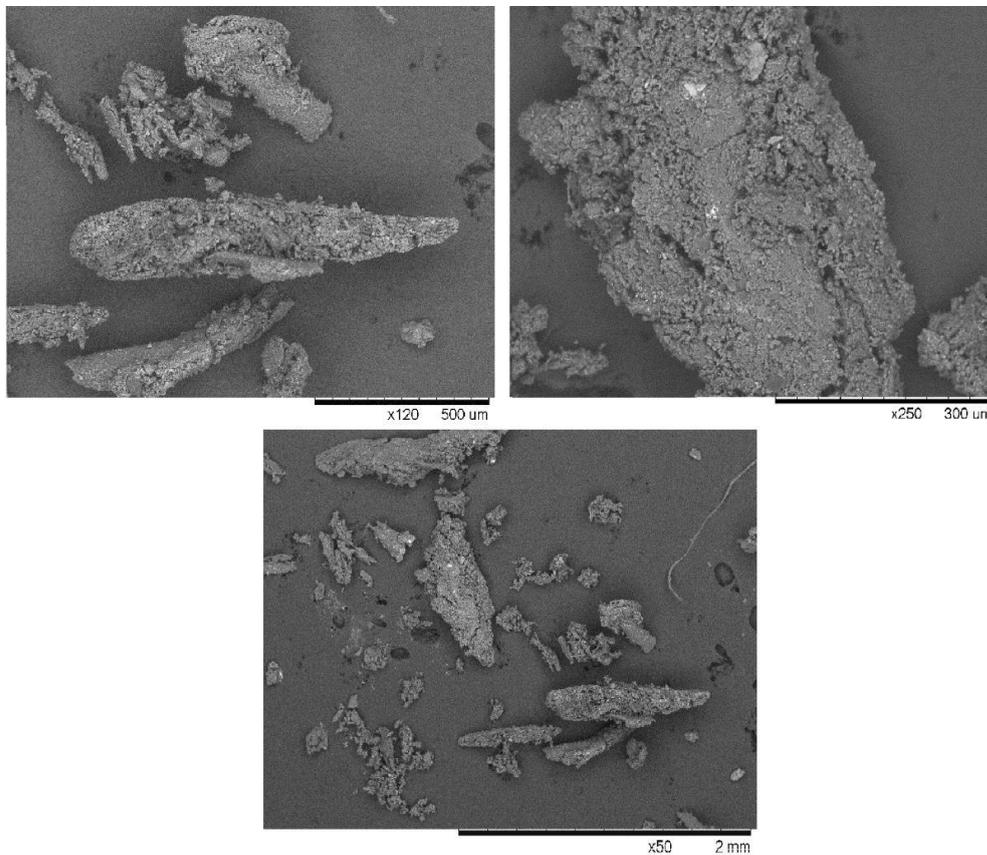


Figura 34. MEV do Ácido Húmico de Coque Destilado de Petróleo

4.2.3.4. FTIR

A Figura 35 abaixo apresenta o espectro do AH não purificado.

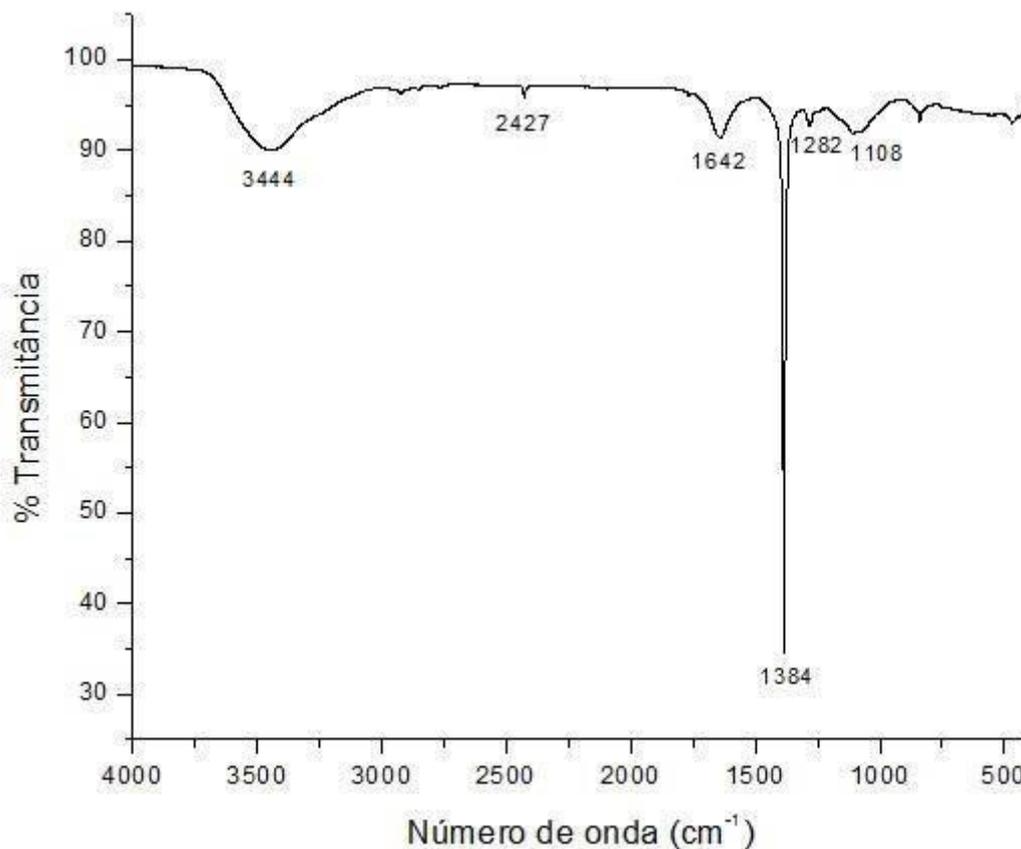


Figura 35. Espectro do FTIR do AH não purificado do coque destilado de petróleo

Em 3444 cm^{-1} observa-se uma banda associada ao estiramento de O-H de fenóis, alcoóis. Em 2427 cm^{-1} , a banda é na verdade uma ressonância; em 1642 cm^{-1} é característica de estiramento de C=O de cetonas conjugadas com ligação de hidrogênio. Essa banda também pode ser atribuída ao estiramento simétrico de C=O de íons carboxilatos (COO^-), que é resultado da desprotonação de grupos carboxílicos. Em 1384 cm^{-1} indica deformação O-H, ligação CH_3 e CH_2 ou estiramento de C-O; quanto maior a amplitude da banda, maior a presença de hidrocarbonetos. 1282 cm^{-1} apresenta estiramento C-O e deformação de O-H de grupos COOH e estiramento C-O de ésteres arilas. Entre 1000 e 1108 cm^{-1} indica a presença de impurezas do tipo Si-O ou Al-OH.

A intensidade de cada pico foi calculada e é apresentada na Tabela 31. O índice de aromaticidade ($I_{C=C}/I_{C-H}$) foi calculado dividindo-se a intensidade da banda 1642 cm^{-1} pela intensidade da banda 2920 cm^{-1} . Esse índice foi de 2.75, acima do valor máximo para se considerar uma estrutura como aromática, indicando que esse ácido apresenta estrutura alifática. Esse fato pode ser devido ao tratamento térmico ao qual o coque de petróleo foi submetido ou mesmo a natureza oleosa do coque. Esse índice é particularmente importante para o ácido húmico estudado, visto que devido a sua baixa recuperação não foi possível realizar todas as caracterizações necessárias e pouco se sabe sobre sua estrutura e composição.

Picos (cm^{-1})	Intensidade	Grupos
3445,57	0,040	OH, fenóis e alcoóis.
1642,23	0,022	C=O
1384,38	0,445	O-H, CH_2 , CH_3
1282,97	0,010	C-O, O-H de COOH
1108,01	0,015	Si-O, Al-OH

Tabela 31. Intensidade de banda do FTIR do AH de coque destilado de petróleo

4.2.3.3. Análise CNHS

Não foi possível realizar a análise elementar do ácido húmico proveniente do coque destilado de petróleo, devido à baixa recuperação da extração.

4.3. Avaliação comparativa entre os precursores

4.3.1. Análise Imediata

A análise imediata dos precursores mostrou, como esperado, que o rejeito de carvão mineral é o precursor de menor qualidade e o coque verde de petróleo o de maior, devido aos seus teores de cinza e carbono fixo. Entretanto, como comentado anteriormente, o coque verde de petróleo apresentou uma concentração de materiais voláteis acima do esperado para essa matriz, o que pode ter influenciado negativamente no processo de extração do ácido húmico. A Tabela 32 apresenta os resultados da análise imediata de cada um dos precursores.

Precursor	Cinzas (%)	Matéria Volátil (%)	Carbono Fixo (%)
Rejeito de Carvão Mineral	71	12	17
Coque Mineral	9.32	4.25	86.43
Coque Verde de Petróleo	0.11	42.52	57.37
Coque Destilado de Petróleo			100

Tabela 32. Análise Imediata dos Precursores

4.3.2. Análise Elementar por ICP-OES

A Tabela 33 abaixo apresenta o resultado da análise de ICP-OES para todos os precursores. Estes estão postos lado a lado para melhor visualização das diferenças entre cada um dos precursores.

Elemento	Rejeito de carvão mineral	Coque mineral I	Coque verde de petróleo	Coque petróleo destilado
Mg	305.20	308.70	3.24	4.85
Al	2120.60	571.00	-	-
Ca	2605.00	1011.00	-	-
V	18.00	20.19	5.65	10.96
Cr	10.20	10.25	7.94	8.39
Mn	49.17	127.30	0.15	0.20
Fe	19375.00	2991.00	41.30	7.90
Co	7.18	2.15	0.44	0.74
Ni	8.22	4.95	-	4.92
Cu	17.20	17.99	4.96	6.31
As	23.00	37.00	8.00	13
Se	2.32	10.36	1.53	3.72
Sr	51.92	14.74	0.97	1.39
Ba	57.16	31.43	2.17	2.90

Tabela 33. Comparativa da análise de ICP-OES para os materiais precursores em $\mu\text{g.g}^{-1}$

Pode-se perceber claramente, como a origem e os processamentos pelos quais cada um dos precursores foi formado influencia na estrutura da matriz carbonosa. Quando observamos a relação entre os precursores de origem mineral e os de origem petroleira, percebemos uma grande discrepância entre as concentrações, sendo que os coques de petróleo (verde e destilado) apresentam valores significativamente mais baixos.

Analisando o rejeito e o coque mineral separadamente observamos que a maioria dos elementos apresenta-se com teores próximos. As exceções são o alumínio, cálcio e ferro, que são elementos característicos de impurezas presentes na cinza, que é encontrada em maior proporção no rejeito de carvão mineral.

Entre o coque verde e o coque destilado de petróleo as diferenças entre as concentrações não é tão grande. Entretanto, vale ressaltar que no coque destilado a maioria dos elementos apresenta um aumento na sua

concentração relativamente ao coque verde. Segundo Santos (2007) e dados da empresa *Great Lakes Carbon Corporation* (2000), essa é uma tendência comum ao coque verde de petróleo submetido à calcinação. Esse fenômeno ocorre devido à perda de parte dos voláteis e a consequente liberação desses elementos na estrutura carbonosa. Percebe-se que o mesmo ocorre com o coque mineral, que no geral apresenta teores mais elevados do que os detectados no rejeito de carvão mineral. A seguir apresentam-se na Tabela 34 os resultados de Santos (2007) para a concentração de alguns dos elementos comumente encontrados no coque verde e calcinado de petróleo.

Elementos	Coque verde	Coque calcinado
Vanádio	180-230	200-250
Níquel	180-200	200-220
Sílica	20-80	40-60
Ferro	80-120	60-100
Sódio	70-90	50-100
Cálcio	20-40	20-40

Tabela 34. Comparação entre as especificações dos coques verde e calcinado de petróleo, em ppm.

4.3.3. MEV-EDS

As análises das imagens oriundas do MEV mostram que todos os precursores apresentam estrutura porosa e a superfície de suas partículas tem certa rugosidade. Entretanto, nota-se que os coques (mineral, verde e destilado) exibem uma estrutura homogênea, ao contrário do rejeito de carvão mineral, onde se pode identificar facilmente áreas de morfologia porosa e regiões com grânulos bem definidos.

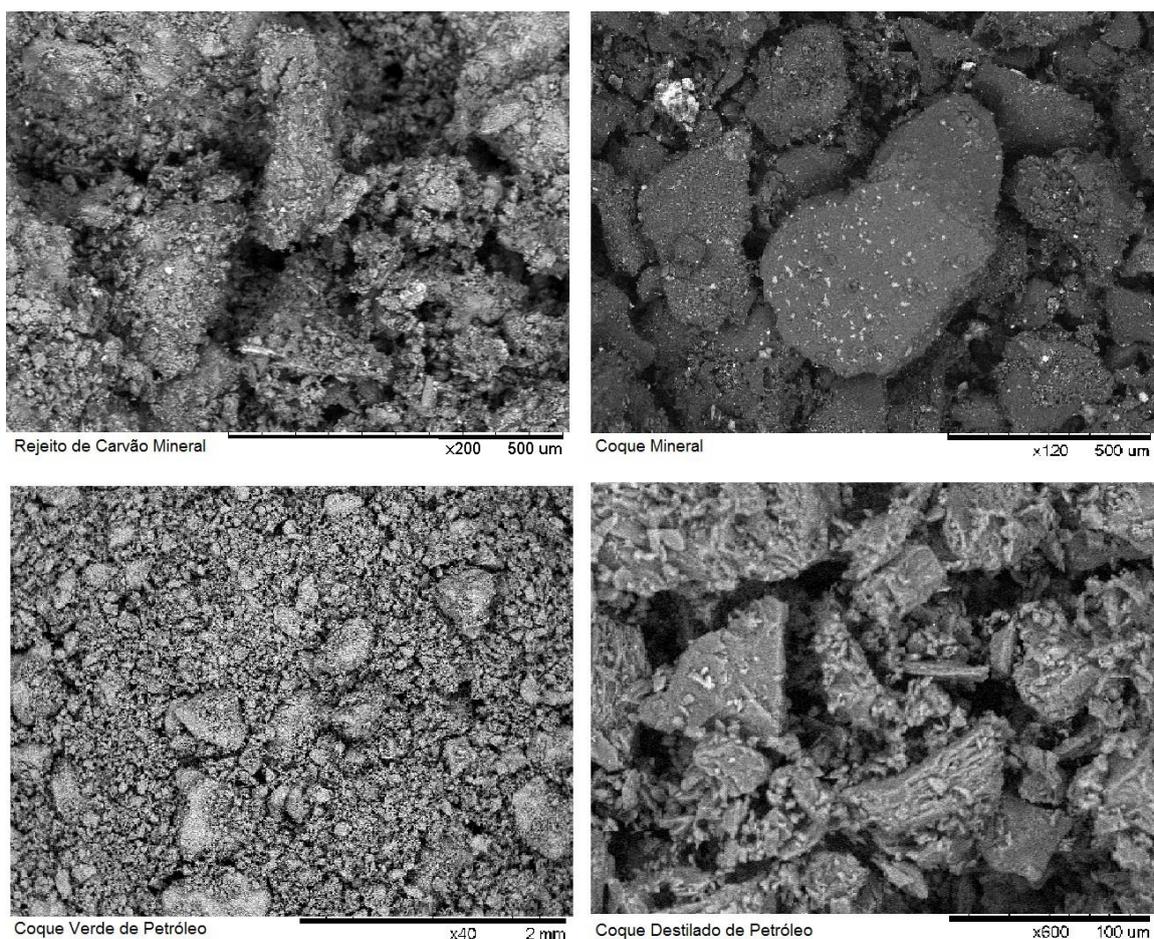


Figura 36. Comparação entre imagens de MEV dos precursores

4.3.4. FTIR

A análise de FTIR é fundamental no estudo da estrutura e composição das substâncias húmicas e suas frações. Quando observamos o espectro dos precursores procuramos por informações que possam nos auxiliar a conhecer a sua estrutura e composição, bem como a do AH a ser extraído. O coque verde de petróleo e o rejeito de carvão mineral são materiais de origem distinta e se comportaram de forma totalmente diferente durante o processo de extração do ácido húmico e, ainda sim, foram os únicos precursores passíveis de caracterização via FTIR. Já quanto ao coque mineral e o coque destilado de petróleo, não foi possível caracterizá-los com essa técnica devido à baixa absorvância desses materiais. Apesar de serem originários de fontes e processos diferentes, esses materiais possuem

algo em comum: ambos passaram por um tratamento térmico para atingirem a sua conformação atual. Acredita-se então, que o tratamento térmico seja responsável pela impossibilidade da caracterização desses coques pela técnica de infravermelho, graças à degradação dos compostos presentes na sua estrutura. É interessante notar que o espectro obtido para ambos os materiais foram muito similares, como fica explicitado na Figura 37.

Sugere-se então que embora a análise de FTIR seja fundamental na identificação de ácido húmico, quando se investiga a viabilidade de um material para a sua extração, essa análise deve ser utilizada com parcimônia não sendo indicada como um parâmetro, mas sim para um vislumbre sobre a matriz precursora.

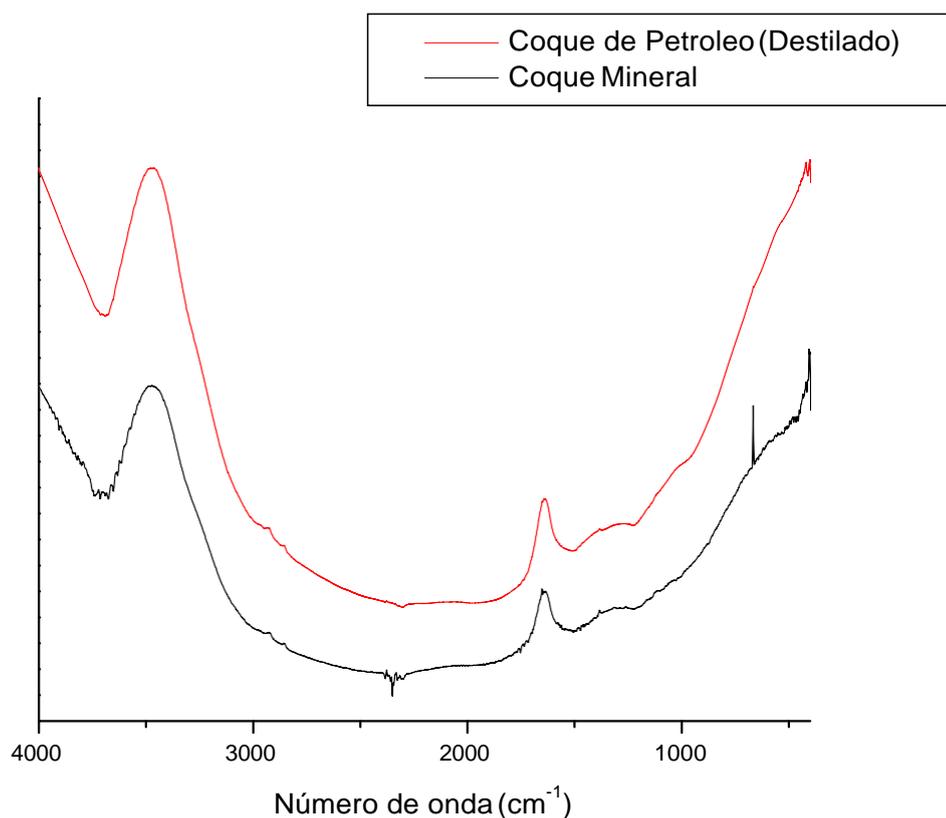


Figura 37. Espectro de FTIR do Coque Mineral e Coque Destilado de Petróleo

4.3.3. Análise de CNHS

A Tabela 35 adiante apresenta os resultados da análise elementar para os precursores estudados.

Elementos	Rejeito de carvão mineral (%)	Coque mineral (%)	Coque verde de petróleo	Coque de Petróleo Destilado (%)
Nitrogênio	0.30	0.60	2.70	2.20
Carbono	15.50	65.40	95.30	80.70
Hidrogênio	2.20	0.70	3.30	2.70
Enxofre	1.20	<0.30	0.80	0.60
Oxigênio	80.80	33.30	-	13.80

Tabela 35. Comparação entre as análises de CNHS dos materiais precursores.

Quando postos lado a lado, a diferença entre cada um dos materiais precursores se torna mais evidente, com destaque para os teores de carbono e oxigênio do rejeito de carvão mineral, que apresentam os valores mais discrepantes, confirmando a menor qualidade desse material. Entretanto, apesar da sua baixa qualidade, o rejeito foi o precursor que apresentou a melhor recuperação, em massa, de ácido húmico.

4.4. Avaliação comparativa entre os rendimentos de extração e as caracterizações dos Ácidos Húmicos extraídos.

4.4.1. Rendimento das Extrações

O rendimento de extração, em massa, foi mais expressivo para o rejeito de carvão mineral 17%, reforçando as informações na literatura, seguido pelo coque mineral 1.2%. O coque verde de petróleo destilado apresentou o menor rendimento 0.2% sendo considerado como um

resultado desprezível, e sugerindo que o coque de petróleo não seria um bom precursor para a extração de ácido húmico. O coque verde de petróleo se mostrou imiscível durante o processo de extração, não gerando, portanto, ácido húmico.

4.4.2. Análise Elementar por ICP-OES

A Tabela 36 apresenta a comparação entre os resultados encontrados para o ácido húmico de rejeito e de coque mineral. O ácido húmico de coque destilado de petróleo não será discutido, pois não foi possível avaliá-lo via ICP-OES.

Elementos	AH Rejeito de carvão mineral ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	AH Coque mineral ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Mg	20.90	8.97
Al	404.90	59.55
Ca	-	-
V	8.60	13.20
Cr	9.80	12.17
Mn	0.60	1.78
Fe	225.90	65.94
Co	2.20	7.88
Ni	0.10	30.49
Cu	7.70	9.61
As	12.20	21.00
Se	3.00	5.98
Sr	0.50	0.76
Ba	0.70	0.84

Tabela 36. Comparação entre as análises de ICP-OES para o Ácido Húmico de rejeito de carvão mineral e coque mineral

Embora os teores de ferro e alumínio para o ácido húmico de rejeito de carvão mineral sejam muito mais elevados do que para o do

coque mineral, no geral as maiores concentrações são encontradas no ácido húmico do coque. Considerando que os metais-traço geralmente se encontram presentes na cinza e que esta se apresenta em maior quantidade no rejeito do que no coque mineral (71 e 15%, respectivamente), acredita-se que a etapa de purificação tenha sido menos eficiente para ácido húmico de coque mineral.

4.4.3. MEV-EDS

Tanto o ácido húmico de rejeito de carvão mineral quanto o de coque mineral apresentaram uma maior homogeneidade e porosidade estrutural após a purificação. É importante assinalar que o ácido húmico de coque destilado de petróleo, mesmo não tendo sido purificado apresenta estrutura semelhante a do ácido húmico de coque mineral. A Figura 38 a seguir apresenta as imagens obtidas de cada um dos ácidos húmicos, postas lado a lado para melhor visualização.

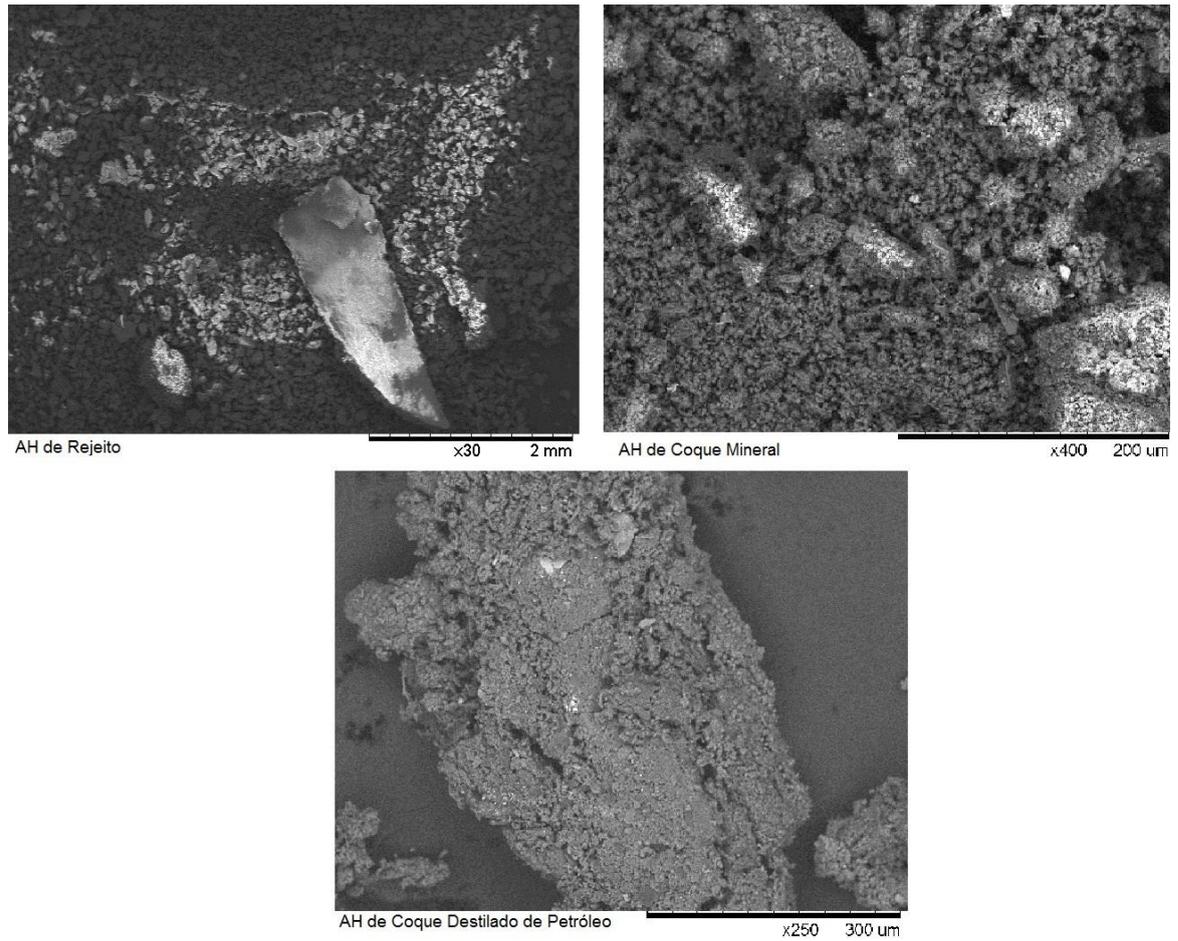


Figura 38. Comparação entre as imagens de MEV para cada um dos ácidos húmicos extraídos

A Figura 39 apresenta o gráfico comparando os resultados médios encontrados na análise de EDS para cada um dos ácidos húmicos estudados.

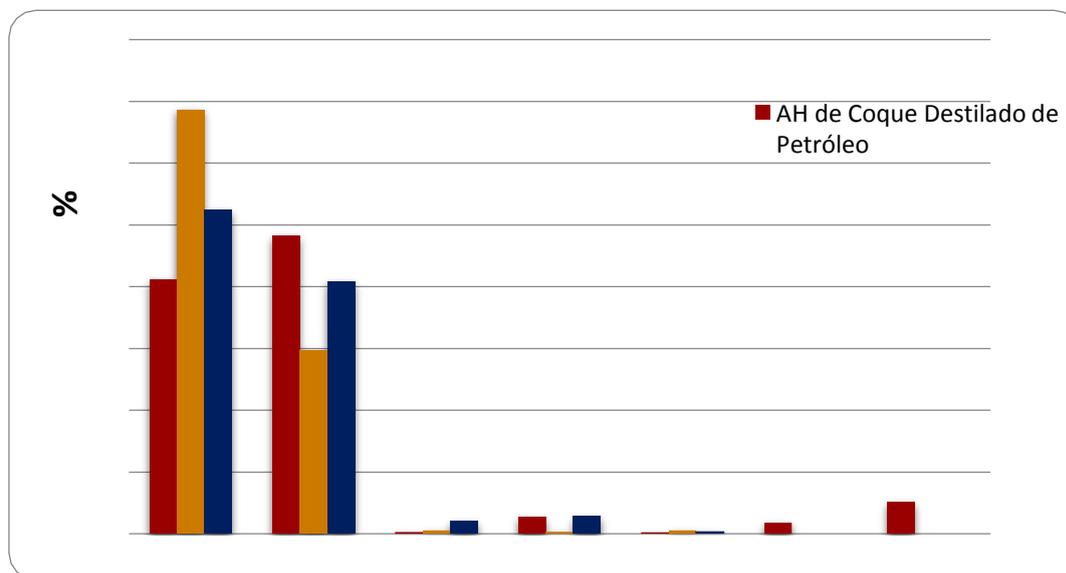


Figura 39. Gráfico comparativo das análises de EDS para os ácidos húmicos de rejeito de carvão mineral, coque destilado de petróleo e coque mineral

Percebe-se que somente o ácido húmico de coque destilado de petróleo acusou a presença de sódio e cloro, reforçando a hipótese de que esses elementos sejam resquícios do processo de extração.

4.4.4. FTIR

Os espectros dos AH antes e após a purificação foram muito similares, com apenas algumas variações na intensidade das bandas e a presença mais forte de bandas de impurezas no espectro do AH de rejeito. O AH extraído do coque destilado de petróleo não pode ser purificado, porém o espectro do AH não purificado mostra que esse AH segue a mesma tendência dos outros. A Figura 40 e 41 a seguir apresenta os espectros sobrepostos dos AH antes e após a purificação, respectivamente.

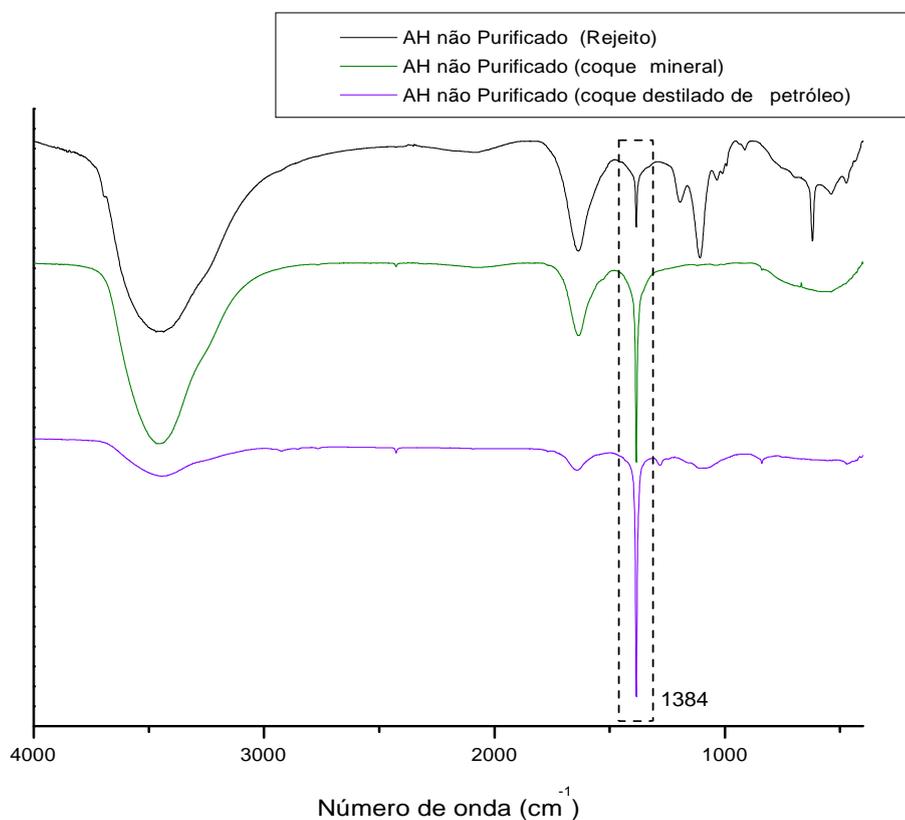


Figura 40. Comparação entre os espectros dos AH de rejeito de carvão mineral, coque mineral e coque destilado de petróleo antes da purificação.

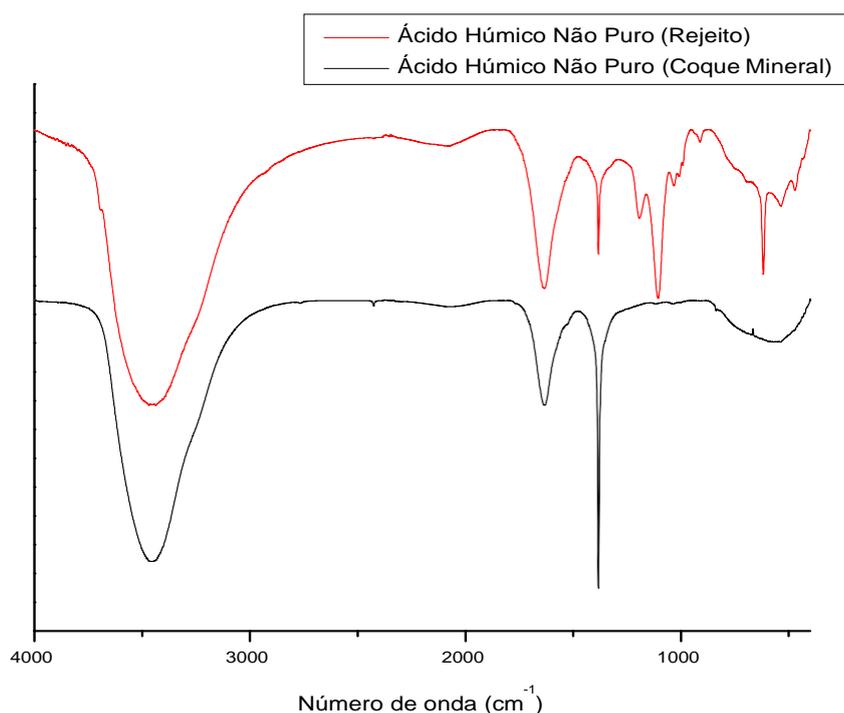


Figura 41 Comparação entre os espectros dos AH de rejeito de carvão mineral e coque mineral após a purificação

A similaridade entre os espectros do AH do rejeito de carvão mineral e coque mineral sugerem que suas composições sejam semelhantes, com bandas iguais em 3450 cm^{-1} (estiramento de O-H), 1630 cm^{-1} (estiramento C=C e C=O) e 1380 cm^{-1} (deformação de O-H). As diferenças nas bandas 1630 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} mostram uma diferença de intensidade em cada um dos espectros, sugerindo alguma diferença na composição. Além disso, o rejeito apresenta algumas outras bandas (entre 500 e 1200 cm^{-1}) ausentes no coque mineral. Essas bandas podem ser atribuídas a impurezas ou outros grupos que estão ausentes ou em pequenas quantidades.

Devido à falta de literatura relacionada ao AH extraído do coque de petróleo e coque mineral, essas semelhanças nos espectros corroboram que o material extraído deste coque é realmente AH.

4.4.5. Análise CNHS

Os resultados para cada um dos AH foram semelhantes, como exceção da concentração do carbono, que foi mais elevada para o coque mineral (60.50%). Esse valor está de acordo com o que seria esperado, considerando-se que o rejeito de carvão mineral apresenta os menores teores desse elemento (15%). Os resultados da análise elementar do AH de coque mineral ficaram de acordo com o esperado para AH extraídos de outras fontes, como solos e carvões, enquanto as concentrações do AH de rejeito ficaram abaixo dos valores usualmente encontrados. A Tabela 37 a seguir apresenta a análise elementar dos ácidos húmicos extraídos.

Elementos	AH de Rejeito	AH de Coque Mineral
Nitrogênio	3.70%	3.40%
Carbono	44.20%	60.50%
Hidrogênio	2.80%	2.50%
Enxofre	0.60%	< 0.3%
Oxigênio	48.70%	33.60%
H/C	0.76	0.67
O/C	1.65	0.83
C/N	6.97	10.38

Tabela 37. Comparação dos resultados da análise de CNHS dos AH extraídos

5 Conclusões

As análises dos materiais precursores foram, no geral, satisfatórias e condizentes com os dados encontrados em literatura, como os espectros de FTIR e a análise de CNHS. Entretanto, algumas características, como a análise imediata de coque verde de petróleo, apresentaram discrepâncias. O teor de matéria volátil deste precursor (42.52%) foi bem mais elevado do que o esperado, o que se acredita influenciou na forte hidrofobicidade apresentada por essa matriz, repercutindo negativamente no processo de extração do ácido húmico.

A análise de FTIR para os ácidos húmicos extraídos apresentaram resultados satisfatórios, com destaque para os espectros de FTIR e CNHS. Os espectros do ácido húmico de rejeito e do coque mineral apresentaram as bandas características de ácidos húmicos conhecidos e extraídos de solos, sendo o espectro do rejeito de carvão mineral similar ao de AH obtido de solos. O AH do coque destilado de petróleo, embora não tenha sido purificado, possui espectro próximo aos do ácido húmico não purificado de rejeito e carvão mineral, indicando uma tendência para, após a purificação, apresentar as mesmas características dos ácidos húmicos conhecidos. A análise de CNHS dos ácidos húmicos mostrou que para todos eles houve a incorporação de nitrogênio na sua estrutura, confirmando o sucesso da etapa de nitração. O AH de coque mineral foi o que apresentou o maior índice de incorporação de nitrogênio e grau de humificação, indicado pela razão C/N. A razão H/C foi mais elevada para o ácido húmico extraído do rejeito, indicando que esse é o ácido que apresenta a estrutura mais aromática.

Foi possível extrair ácido húmico de quase todos os precursores, todavia, apenas o rejeito apresentou recuperação expressiva (17% em massa) enquanto o coque mineral e o coque destilado de petróleo

apresentaram valores desprezíveis (1.2 e 0.2%, respectivamente). Não foi possível extrair ácido húmico do coque verde de petróleo, devido à sua imiscibilidade.

Na presente pesquisa, durante a etapa de purificação do ácido húmico, foi utilizado ácido nítrico como reagente purificador, como uma alternativa ao ácido fluorídrico, comumente utilizado e recomendado pela IHSS. Os resultados da análise elementar, ICP-OES e FTIR comprovam que a purificação com o ácido nítrico foi eficiente e que os ácidos húmicos extraídos apresentam as características esperadas e compatíveis com ácido húmicos citados na literatura e extraídos de outras fontes.

Ficam como sugestões para trabalhos futuros a realização de análises extras e complementares, com RMN¹³, CP-MASS, para se aprofundar o conhecimento sobre a estrutura dos ácidos húmicos extraídos e de seus precursores, bem como avaliar a possibilidade de aplicação dos ácidos húmicos em estudos relacionados às suas propriedades, como condicionante de solos ou complexação de metais, por exemplo

6

Referências Bibliográficas

ABERTS, J. J.; Filip, Z. **Metal Binding in Estaurine Humic and Fulvic Acids: FTIR analysis of humic acid-metal complexes**, *Environmental Technology*, v. 19, pp 923- 931, 2013.

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Norma técnica: Condições para utilização de coque verde de petróleo- cvp como combustível em forno e caldeiras. CPRH N. 1007**. Pernambuco (Brasil), 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Carvão Mineral**, Brasil, 2008.

ALMEIDA, H. C. **Estoques e composição química dos diferentes compartimentos da matéria orgânica do solo afetados pela introdução do monocultivo de pinus**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

ARAÚJO, SOLANGE DE OLIVEIRA. **Caracterização de ácidos húmicos produzidos a partir de carvão vegetal de *Mimosa tenuiflora* e *Aspidosperma Pyrifolium***. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico**. Brasília (Brasil), 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8289: Carvão Mineral – Determinação do teor de cinzas – Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1987.

BENITES et al. **Caracterização de Ácidos Húmicos produzidos a partir de carvão vegetal de duas espécies florestais do semi-árido: jurema preta (*mimosa tenuiflora*) e pereiro (*aspidosperma pyriforme*)**. Revista Verde, V. 4, pp 01-11, 2009.

BENITES, V. M. **Caracterização de solos e de substâncias húmicas em áreas de vegetação rupestre de altitude**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, 2001.

BRAVARD, S.; Righi, D. **Characterization of fulvic and humic acids from an oxisol- spodosol toposequence of Amazônia, Brazil**. Geoderma, v. 48, pp. 151-162, 1991.

BRYERS, R. W. **Utilization of petroleum coke and petroleum coke/coal blends as a means of steam raising**. Fuel Processing Technology, v. 44, pp 121-141, 1995.

CAMARGO, M. **Produção de coque de petróleo e sua estratégia de negociação**. In: XIII SIMPEP- Bauru, SP (Brasil), 2006.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (CETEM). **Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense**. Brasil, 2001.

CHEN, K. et al. **Optimization principle of combined surface and underground mining and its applications**. J. Cent. South Univ. Technology, v. 19, 2003.

CHEN, Y. et al. **Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal rank via micro-FTIR spectroscopy**. Coal Geology, v. 104, pp 22-33, 2012.

DAVIS, W. M. et al. **Quantitative Fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition**. Chemosphere, v. 38, pp 2913-2928, 1999.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Carvão Mineral**. Distrito Federal, 2009.

DICK, D. et al. **Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south brazilian coals of diferent ranks**. Journal Braziliam Chemistry Society, v. 13, pp 177-182, 2002.

DICK, D. P.; Brocchi, E. A.; Leite, A. J. B.; Cabral, N. C. B. **Ácidos húmicos de materiais carbonosos: extração e composição**. Anais do III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 4 pgs, 2011.

DIEZ, M. A.; Alvarez, R., Barriocanal, C. **Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking**. Coal Geology, v. 50, 389-412, 2002.

DILLENBURG-VOSS, R. **Caracterização da camada barro branco e de seus efluentes em duas minas de carvão de Santa Catarina**. Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do sul, 2011.

FILHO, J. R. A. **Avaliação ambiental e do potencial de aproveitamento de um módulo de rejeitos de carvão na região de carbonífera de santa Catarina**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

FILHO, O. A. V. **Estudo para o uso de matérias primas nacionais em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em altos-fornos de alta produtividade**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

FLORES, I. V. **Estudo de materiais carbonosos alternativos para utilização em autorredução**. Trabalho de Diplomação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

GARCÍA, D.; Cegarra, J.; Abdad, M. **A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids from low rank coals**. Fuel Processing Technology, v. 48, pp 51-60, 1996.

GREAT LAKES CARBON CORPORATION. **Tutorial: petroleum coke calcining and uses of calcined petroleum coke**. Atlanta, GA (USA), 2000.

HAUMAIER, L.; Zech W. **Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids**. Organic Chemistry, v. 23, pp 191-196, 1995.

IBARRA, J. V.; Juan, R. **Structural changes in humic acids during the coalification process**. Fuel, v. 64, 1995.

JACKSON et al. **Characterisation of Brown coal humic acids and modified humic acids using pyrolysis gcms and other techniques**. Coal Geology, v. 32, pp 229- 240, 1996.

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

LACHAS, H. et al. **Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes**. Analyst, v. 124, pp 177- 184, 1999.

LEITE, A. J. B. **Ácidos Húmicos de carvões do sul do Brasil: obtenção e composição química**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

LI YING et al. **Adsorption thermodynamic and kinetic studies of dissolved chromium onto humic acids**, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 65, pp 25- 29, 2008.

Li, K. et al. **The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: a review**. Fuel, v. 133, pp 194-215, 2014.

MACHADO et al. **Estabelecimento de traço entre rejeito de carvão e escória de aciaria elétrica para prevenção da drenagem ácida de minas**. Tecnol. Metal. Mater. Miner. V, 6, pp 24-30, 2009.

MACHADO et al. **Quantificação por DRX dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto-forno**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., v. 8, pp 254-260, 2011.

MACHADO et al. **Study of coal, char and coke fines structures and their proportions in the off-gas blast furnace samples by X-ray diffraction**. Fuel, v 114, pp 224-228, 2013.

MARTYNIUK, H.; Więckowska, J. **Adsorption of metal ions on humic acids extractes from Brown coals**. Fuel Processing Technology, v. 84, pp 23-36, 2003.

MÉNDEZ, M. O. A. **Síntese de materiais carbonosos ativados a partir de coque de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

MENÉNDEZ, J. A. **Characterization of petroleum coke as an additive in metallurgical cokemaking**. Modification of thermoplastic properties of coal. Energy & Fuels, v. 10, pp 1262-1268, 1996.

MICHIGAN DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL QUALITY. **Petroleum coke: toxicity assessment**. USA, 2014.

PANG, L. S. K.; Vassalo, A. M.; Wilson, M. A. **Chemistry of alkali extraction of Brown coals – I. Kinetics, characterisation and implications to coalification**. Organic Geochemistry, v. 16, pp 853-864, 1990.

PICCOLO, A. **Chemical characterization of humic substances extracted from organic-waste-amended soils**. Bioresource Technology, v. 40, pp 275-282, 1992.

PICCOLO, A. **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Elsevier Science, 1996.

PICCOLO, A.; Stevenson, F. J. **Infrared Spectra of Cu²⁺, Pb²⁺ and Ca²⁺ complexes of soil humic substances**. Geoderma, v.27, pp 195-208, 1982.

ROSA, A. Henrique. **Substâncias Húmicas: Extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, 2001.

Rocha, J.C. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. Editora UNESP, 2003.

SANTOS, I. D. **Utilização do ácido húmico como agente depressor da hematita na flotação de minério de ferro**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, A. R. **A geração de coque de petróleo devido ao processamento de petróleos pesados e seu uso na produção de clínquer de cimento portland**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Itajubá, 2007.

SANTOS, C. H. **Análises espectroscópicas da matéria orgânica de solos sob aplicação de águas residuárias.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Carlos, 2008.

SANTOS, C. R. **Estudo da utilização de rejeitos de carvão mineral na fabricação de blocos de concreto para pavimentação em substituição ao agregado miúdo natural.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

SANTOS, L. F. **Estudo das frações obtidas no processo de extração alcalina de substâncias húmicas da turfa.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

SARKAR, A. et al. **Coke-pitch interactions during anode preparation.** Fuel, v. 117, pp 598-607, 2014.

SCHULTEN, H. R. **The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry.** Analytical Chemistry, v. 351, pp 62-73, 1995.

SCHULTEN, H. R.; Schinitzer, M. **A contribution to solving the puzzle of the chemical structure of humic substances: pyrolysis-soft ionization mass spectrometry.** The Science of the Total Environment, v. 117/118, pp. 27-39, 1992.

SCHULTEN, H. R.; Schinitzer, M. **A state of art structural concept for humic substances.** Naturwissenschaften, v. 80, 29-30, 1993.

SILVA, O. J. **Caracterização tecnológica de carvões para coqueria.** Dissertação de Mestrado, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

SIM, S. F. et al. **Characteristics of humic acids of mukah coal in sarawak.** J. Trop. Agric. And Fd. Sc., v. 34, pp 333-342, 2006.

SOARES, M. D. C. S.; Possa, M. V. **Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente**. CETEM/MCT, 2008.

STARSINIC, M. **Application of FTIR spectroscopy to the determination of COOH groups in coal**. Fuel, v. 63, 1984.

STEVENSON, F. J.; Goh, K. M. **Infrared spectra of humic acids and related substances**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 35, pp 471-483, 1971.

THE WORLD COAL INSTITUTE. **The coal resource: a comprehensive overview of coal**, 2005.

TIPPING, Edward. **Cation Binding by Humic Substances**. Cambridge University Press, 2005, pp 26-28.

TROMPOWSKY et al. **Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal**. Organic Chemistry, v. 36, pp 1480- 1489, 2005.

TROMPOWSKY, P. M. **Síntese e caracterização de substâncias semelhantes aos ácidos húmicos de carvão de eucalipto, e sua interação com diclorofenol, cálcio, manganês e alumínio**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry**. Cincinnati, Ohio (USA), 1994.

VIGÂNCIO, E. M. **Produção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

VINKLER, P.; Lakatos, B.; Meisel, J. **Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes.** Geoderma, v. 15, pp 231-242, 1976.

WANG, Jinsheng et al. **Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and Power generation.** Fuel, v. 83, pp 1341-1348, 2004.

YOEMANS, J. C.; Bremner, J. M. **A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil.** Commun. In Soil Sci. Plant. Anal., v. 19, pp 1467-1476, 1988.

ZEICHMANN. **Spectroscopic investigations of lignin, humic substances and peat.** Geochemica et Cosmochimica Acta, v. 29, pp 1555-1566.