



Extração e Caracterização de Ácidos Húmicos de Carvão Mineral

G. PAROLIN, F. de SOUZA, S. R. BRAGANÇA

¹ Laboratório de Materiais Cerâmicos – Lacer, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
gico.parolin@gmail.com



1. INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas (SH) são os maiores componentes da matéria orgânica natural no solo e na água bem como em depósitos orgânicos geológicos como sedimentos de lagos, turfa, carvões de baixo rank e xistos. Elas são misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos e são divididas em ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (Hu), baseado na sua solubilidade (CLASEN et al, 1998; IHSS). Hu é a fração insolúvel em meio alcalino; AH é a fração escura extraída em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído; AF é a fração colorida alcalino-solúvel que se mantém em solução após a remoção dos AH por acidificação (IHSS). As propriedades estão relacionadas com a complexação, transporte e biodisponibilidade de metais, conservação do solo, interação com pesticidas, etc (Freitas, 2002).

O objetivo deste trabalho foi obter rendimentos de extração de um carvão de baixo poder calorífico do sul do Brasil com relação à extração de ácidos húmicos, com e sem tratamento ácido, bem como realizar a caracterização do produto gerado.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi utilizado um carvão de Candiota (CCA). O carvão CCA apresenta um grau de umidade de 1,65% e quantidade de cinzas (em base seca) de 53,64%.

A extração foi realizada com NaOH 0,5mol/L, submetido à agitação por 3h e em seguida centrifugado. Acidificou-se o sobrenadante com HCl até pH aproximadamente 2. Após repouso de 24h, centrifugou-se novamente. O precipitado foi purificado com solução HCl/HF com agitação por 2h. Após nova centrifugação, os AH foram lavados com água deionizada e secos em estufa a 60 °C por 24h, permitindo os cálculos de rendimento, e análises de caracterização.

Também realizou-se, comparativamente, uma etapa com HCl 0,5mol/L prévia à extração, a fim de avaliar a diferença de rendimento e caracterização resultante da remoção das cinzas. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra o rendimento das extrações de AH com e sem tratamento ácido prévio (AH CCA 3 e AH CCA 6, respectivamente). O carvão apresenta baixo rank, e grande quantidade de cinzas., assim esperou-se obter baixos valores de rendimento na extração dos AH. Observa-se que os rendimentos estiveram entre 1,15 e 1,40%.

Tabela 1 – Rendimento médio dos AH, umidade e cinzas

Ácido húmico	Rendimento médio* (%)	Desvio padrão	Umidade (%)	Cinzas** (%)
AH CCA6	1,40	± 0,62	10,12	8,50
AH CCA3	1,15	± 0,15	10,77	10,33

*em base seca e livre de cinzas. **em base seca.

A grande quantidade de cinzas – 8,5% para o carvão sem tratamento ácido (AH CCA6) e 10,33% para o carvão com tratamento ácido (AH CCA 3) – ocorre porque, possivelmente, elas não foram totalmente eliminadas durante a purificação e podem estar presentes como impurezas. Fatores como temperatura de extração, tempo de agitação, relação carvão:extrator, entre outros, podem influenciar no rendimento final de ácidos húmicos.

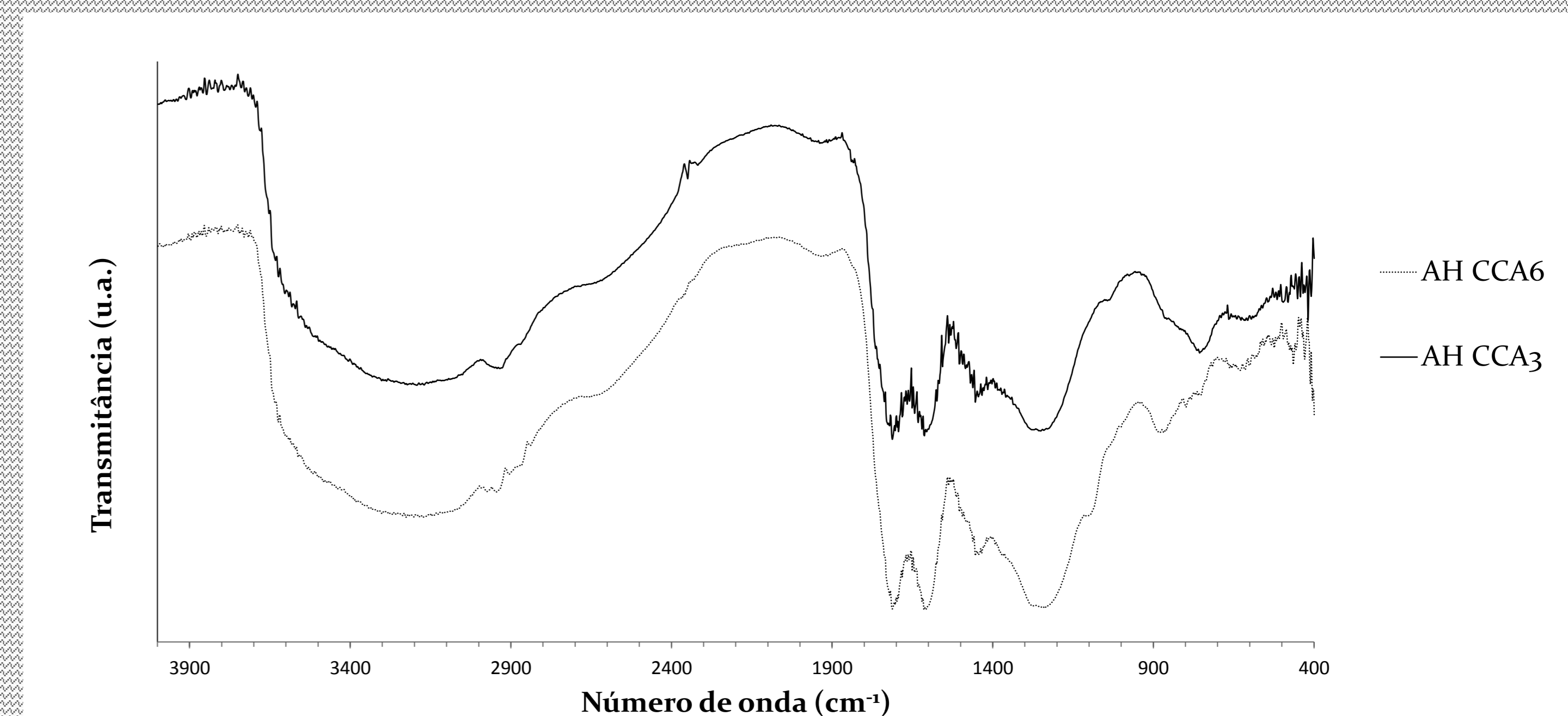
A fim de verificar a influência das cinzas presentes no carvão no rendimento dos AH, realizaram-se duas lavagens ácidas no carvão CCA (Tabela 1; AH CCA3). O ataque ácido tem por objetivo remover carbonatos e metais do carvão; o que se espera é que uma grande quantidade das substâncias inorgânicas seja solubilizada e removida antes da extração alcalina dos AH.

O rendimento de AH não variou muito devido à lavagem ácida, o que sugere que a etapa de purificação foi eficiente (e suficiente) no sentido da remoção de materiais inorgânicos. A pequena diferença no teor de cinzas dos AH do carvão candiota sustenta esta ideia (Tabela 1).

Os ácidos húmicos foram caracterizados por FTIR. Ao AH CCA₃ realizou-se também espectroscopia de UV-Vis, fornecendo os valores para a razão E₄/E₆, muito utilizada para estimar a aromaticidade e humificação dos AH. Para AH CCA₃, a razão E₄/E₆ foi 4,2, valor que está de acordo com a literatura: espera-se encontrar valores E₄/E₆ <5 para ácidos húmicos.

O espectro FTIR dos AH extraídos (Figura 1) mostrou um perfil bastante semelhante nos principais picos e está coerente com o espectro de ácidos húmicos extraídos de carvões do sul do Brasil, de alto e baixo rank e carvão natural de outros países.

Figura 1 – Espectro FTIR



Entre os picos destacam-se: a) uma banda larga próxima a 3400 cm⁻¹, resultado do estiramento O-H de fenóis e álcoois além de água, presente como impureza; b) um par de bandas em 2940 cm⁻¹ e em 2860 cm⁻¹ que representam, respectivamente, o estiramento assimétrico e simétrico do C-H alifático (-CH₂, -CH₃); c) um ombro em ~2600 cm⁻¹, é indicativo de grupos carboxílicos (COOH) ligados através de ligações de hidrogênio; d) Uma banda forte em ~1715 cm⁻¹ e um pico forte e bem definido em 1250 cm⁻¹ são evidência da presença de grupos carboxílicos. O primeiro é atribuído ao estiramento C=O de grupos carboxila e outros grupos carbonil (ex. cetonas). O segundo é atribuído ao estiramento C-O e deformação O-H de COOH, e estiramento C-O de fenóis, aromáticos, ésteres e aril-éteres; e) Uma banda forte e bem definida em ~1630 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C=C de aromáticos e íons carboxilato (COO⁻). Porém, bandas entre 1690-1635, atribuídas a ligações duplas de alcenos conjugados e a C=O de quinonas, podem absorver em frequências menores quando unidos por ligação de hidrogênio.

Em menor intensidade: banda em 1460 cm⁻¹, estiramento C-H alifático. Uma banda discreta entre 3077-3030 cm⁻¹, característica do estiramento C-H de aromáticos, está presente embora em alguns casos possa estar encoberta pela banda de estiramento do O-H. Bandas entre 1100 e 1000 cm⁻¹ são atribuídas a estruturas do tipo polissacarídeos (ligação C-O) e estiramento Si-O (1030 cm⁻¹). Bandas moderadas entre 900-860 cm⁻¹, anel benzênico com um ou dois átomos de hidrogênio não substituídos. Já as bandas entre 540-530 cm⁻¹ e 480-470 cm⁻¹ são componentes minerais presentes na amostra de AH.

Todas as amostras de AH apresentaram banda pequena de ligação Si-O (1030 cm⁻¹), evidenciando que nem toda sílica é diluída pelo NaOH utilizado na extração.

Comparando-se as amostras AH CCA₃ e AH CCA₆, respectivamente com e sem tratamento ácido previamente à extração, não se verificou diferenças significativas no espectro IV. Apenas verificou-se em AH CCA₆ uma banda em 1100 cm⁻¹ que não foi observada em AH CCA₃. Assim, a lavagem com HCl pode estar sendo mais eficiente na remoção de polissacarídeos.

4. CONCLUSÕES

O espectro FTIR mostrou que a lavagem ácida não foi interessante já que o rendimento foi próximo e os espectros bastante similares. O teor de cinzas nestes AH mostra que há pouca diferença quando se emprega a lavagem ácida. O valor E₄/E₆ está de acordo com os valores encontrados na literatura. O teor de cinzas nos ácidos húmicos está de acordo com seu teor no carvão, e gera uma diferença discreta no espectro IV.