

## EXTRAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO A PARTIR DO REJEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CARVÃO MINERAL POR DIFERENTES MÉTODOS

Renzon Cosme<sup>1</sup>, Eduardo de Albuquerque Brocchi<sup>1</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio. Marquês de São Vicente, 225, 22451-900. Rio de Janeiro, Brasil. [ebrocchi@pucrio.br](mailto:ebrocchi@pucrio.br). <sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brasil. Departamento de Ciência do Solo UFRGS, Brasil. [debby.dick@gmail.com](mailto:debby.dick@gmail.com).

### RESUMO

Este trabalho tem como foco principal o desenvolvimento de tecnologias para a obtenção de ácidos húmicos (AH) a partir do rejeito de carvão mineral, que poderão ser usados como condicionadores de solos degradados como também no tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados (Pb, Zn, etc.). O rejeito de carvão (RJ) estudado apresentou 25% de material volátil (MV), 71% de cinzas e 16% de carbono fixo. As amostras de RJ foram submetidas a três métodos de oxidação: Processos Químicos (PQ), Eletroquímico (ELE) e Alta Pressão (PRESS). Os AH foram extraídos de amostras de rejeito pré-tratados com solução de NaOH 0,1 M, e o rendimento da obtenção de AH foi determinada gravimetricamente. O método PQ (HNO<sub>3</sub> 40% sob refluxo) apresentou o maior rendimento, de 18%. Pelo método ELE que emprega eletrodo Pt/Ir, a 1,2V (V vs SCE), em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 40% a 80°C, o rendimento foi de 12%. Pelo método PRESS onde a extração com NaOH 0,1 M ocorre a 18Bar sob 200°C, a eficiência foi de 9,3% de AH. O rendimento sem tratamento prévio da amostra foi de apenas 3,5 % de AH. Os AH-PQ apresentaram 55% C, 3,4% H, 4% N e 0,2% S e os AH-ELE apresentaram 57% C, 4,2% H, 2% N e 0% S. Em contrapartida os AH-PRESS apresentaram 63 % C, 4,3 % H, 3% N e 0,05% S. A razão de H/C foi de 0,7, 0,9 e 0,8 para AH-PQ, AH-ELE e AH-PRESS respectivamente. Os três métodos de oxidação prévia do rejeito de carvão apresentam-se como uma estratégia promissora para incrementar o rendimento de AH a partir dessa matriz. No entanto, o método PQ empregando solução de HNO<sub>3</sub> 40% originou AH com composição mais próxima a de AH de solos.

Palavras-chave: eletroquímico, nitração, alta pressão.

### 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o carvão é uma importante fonte geradora de energia, porém seu uso causa graves impactos ao meio ambiente. Com o aumento de sua exploração, são geradas elevadas quantidades de rejeito (RJ) (30 a 40 % do carvão ROM), com elevado teor de enxofre (pirita) e metais pesados (Pb, Zn, Cu e Si). A estocagem do rejeito a céu aberto gera as chamadas *drenagem ácida de mina* (DAM) (pH < 3) que é extremamente agressiva para o ambiente, desmatando toda a área por onde transcorre (Mari et al., 2010). Adicionalmente ocorre a acidificação do solo e aumento considerável de cátions básicos e metais traços (Al, Fe e Pb, entre outros) na solução do solo, o que é tóxico para as plantas e dificultando assim o desenvolvimento de vegetação. Visando dar um destino sustentável ao rejeito de carvão, este trabalho teve como objetivo principal testar três métodos de oxidação de RJ para a obtenção sequencial de AH. Os métodos testados foram: processo químico (PQ) onde ocorre nitração da amostra sob refluxo; processo eletroquímico (ELE) e processo de altas pressão e temperatura (PRESS). Foram determinadas a eficiência do rendimento em AH extraído com solução de NaOH 0,1 M e a composição elementar dos AH obtidos por cada método.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O rejeito do carvão mineral analisado foi fornecido pela COPELMI, Estado de Santa Catarina. A amostra de RJ foi seca previamente a 60<sup>o</sup>C durante 24h e a seguir moída até um tamanho menor que 250mesh. A oxidação do RJ for realizada segundo os seguintes métodos:

**Método PQ** – a oxidação do RJ foi baseada e adaptada de Trompowsky et. al. (2005). Usou-se um sistema de refluxo, contendo 2,0g de RJ, em suspensão em 50 mL de quatro meios diferentes: HNO<sub>3</sub> a 40%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40%, HCl 40% e NaOH 1M. Após reação foi realizada a extração com solução de NaOH 0,1 M.

**Método ELE** – o RJ foi submetido à eletrooxidação segundo Lalvani et al. (1985) (Patente n<sup>o</sup> 4.592.814 descrita por Vaughan, et al.. (1986) e adaptada na metodologia da produção de hidrogênio de Carrette et al. (2001) com apenas 0.21V. Nesse caso os valores termodinâmicos são mais favoráveis à produção de H por eletrólise da suspensão de carvão do que da eletrólise da água (1.23V). A eletrólise foi realizada numa célula eletroquímica que consistia em 3 compartimentos (ânodo, cátodo e referência (SCE)), com um potencial de 1,2V(V vs SCE). A concentração de carvão foi mantida a 0,015 g/ml. O íon Fe<sup>2+</sup> (100 mM) e Fe<sup>3+</sup> (100 mM) foram adicionados à solução anódica que consistia de 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para incrementar a oxidação de carvão, conforme recomendado por Dhooge et al. (1992) e Patil et al. (2006).

**Método PRESS** – a oxidação do RJ foi realizada em reator batelada automatizado, marca Parr, acoplado a um termopar, agitador, manômetro e condensador. A 2g de RJ, foram adicionados 100 mL de solução de NaOH 0.5M + HCl 0.5M+ HNO<sub>3</sub> 0.05 M, e a reação ocorreu durante 5h a 200<sup>o</sup>C e 18 bar de pressão. Na otimização deste processo, avaliou-se o efeito das variáveis independentes: Tempo de reação(t) e concentração do oxidante.

**Neutralização. Extração e fracionamento dos AH** - a extração do AH foi baseada na metodologia de (SWIFT et al., 1996). Após a oxidação do RJ pelos três métodos, a amostra foi transferida para erlenmeyer de 500ml, lavada 3 vezes com água destilada e depois a suspensão foi centrifugada a 5500 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi descartado e o sólido foi alcalinizado com 40ml de NaOH 1 M até pH 10 sob agitação durante 4h. Este extrato (substância húmica (SH)) foi separado por centrifugação (10min a 5500rpm) e transferido para um erlenmeyer de 1000 mL. Repetiu-se a extração alcalina 10 vezes e a seguir o extrato alcalino foi acidificado com HCl 6 M até pH 2. A suspensão foi deixada em repouso por 12 h e o sobrenadante, AF-like, foi separado do precipitado, AH, por por centrifugação. As amostras de AH foram purificadas com 25ml da solução de HF/HCl 5% (Dick et al., 2002) sob agitação durante 2 h de agitação e depois foram lavadas com água destilada, sob agitação por 20 min. Este procedimento foi repetido 3 vezes. As amostras sólidas foram dialisadas com membranas Spectra/Por em água destilada (5 sacolas por bateria), sendo a água trocada quatro vezes ao dia, até pH 6 ou para condutividade atingir condição da água deionizada. Finalmente, o AH foi congelado, liofilizado e pesado para o cálculo da eficiência de cada método.

**Análise Elementar** - a composição elementar dos AH foi determinada em analisador elementar (Flash EA 1112, série CHNS-O, Thermo Electron Corporation®). O padrão de referência foi a acetanelida (C: 70,19%, H:4,15%, N: 10,19%), obtido por combustão seca no analisador elementar. A partir dos resultados, foram calculadas a relação C:N e a razão atômica H:C.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No método PQ o parâmetro mais influente no rendimento de AH foi a concentração dos oxidantes. As condições de operação que forneceram o melhor rendimento foram: 5h de refluxo na temperatura ebulição e volume de 50 mL de HNO<sub>3</sub> 40%. O aumento na concentração de HNO<sub>3</sub> de até 40% (v/v) aumenta o rendimento de AH até 22% (Figura 1<sup>a</sup>). A reação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou com HCl promoveu menor rendimento de AH (máximo de 20% de AH) em comparação à solução de HNO<sub>3</sub> para todas as concentrações testadas (Figura 1<sup>a</sup>). A reação com solução de NaOH 1 M promoveu um rendimento máximo de 6% de AH. O rendimento de AF-like foi baixo (menor do que 5%) para todos os reagentes testados a 40% (Figura 1b).

No método ELE, a variável mais influente foi o tempo de reação e os parâmetros de trabalho que resultaram em maior rendimento foram; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 40%, temperatura de reação de 80<sup>o</sup>C, 400 mL de solução e 1,2V (V Vs SCE) no ânodo. Por esse método o rendimento de AH foi de 6% para a reação com NaOH 0,5 M durante 5 h (Figura 1 c e 1d). Este valor foi inferior ao obtido com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 40%, que foi gerou 8% de AH. Com a adição de íons de Fe<sup>+3</sup> e Fe<sup>+2</sup> a esse sistema, o rendimento de AH aumentou para 9% e 12%, respectivamente. Esses íons atuaram como catalisador na eletrooxidação (Patil et al. 2007),

No método PRESS, a variável mais influente foi a concentração e os parâmetros de trabalho que produziram maior rendimento de AH foram: temperatura de 200<sup>o</sup>C a 18bar durante 5 h. O rendimento de AH foi de 4% para a solução de HCl 0.5 M (Figura 1e), que é inferior ao obtido com a solução de NaOH 0.1M de 13% de AH. Considerando-se os mesmos parâmetros, testou-se a obtenção de AH com a solução HNO<sub>3</sub> 0.01 e 0.05 M, obtendo-se 3,7 e 4,5% de AH respectivamente (Figura 1f). Estes resultados indicam que a pressão atuou como catalisador. Em ausência de alta pressão nessa mesma concentração (HNO<sub>3</sub> 0.05 M) obteve-se 1% AH (Figura 1g). Por outro lado, a comparação das eficiências médias na produção de AH pelos métodos PQ (18%), ELE (12%) e PRESS (9%) mostraram eficiência superior ao 100% de AH em relação à extração com NaOH 0.5M sem pré-tratamento (Figura 1h).

A composição elementar dos AH obtidos consta na tabela 1. Os teores de C variaram entre 55 e 33% e os de N entre 2 e 4 %. A relação C:N variou entre 14 e 28 e apenas o AH-PQ apresentou valor semelhante a de AH de solos. A razão atômica H:C variou entre 0,73 e 0,88, que são valores inferiores aos usualmente aos observados em solos, indicando maior aromaticidade.

### 4. CONCLUSÃO

A oxidação prévia do rejeito de carvão para obtenção de AH se mostrou eficiente em aumentar o rendimento de AH em comparação ao rendimento obtido sem tratamento prévio.

O método químico que emprega HNO<sub>3</sub> 40% PQ-HNO<sub>3</sub> apresentou maior eficiência (20,18% de AH) em relação aos demais métodos, com os parâmetros otimizados. Conclui-se que a concentração e a temperatura influenciaram significativamente na produção do AH. Os resultados obtidos com o método PRESS indicaram que a pressão teve influência significativa na produção de AH para todos os reagentes empregados (NaOH, HCL e HNO<sub>3</sub>). Quando o reagente foi HNO<sub>3</sub> 0,05M, obteve-se uma eficiência de 4,19% de AH sob pressão de 18 bar (PRESS) e de 1,05% de AH em pressão atmosférica (1bar) e na temperatura de ebulição (PQ).

O método ELE apresentou uma eficiência de 11,97% e superior ao produzido pelo método PQ (7,1%), na produção de AH, com a mesma solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ao adicionar íons Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>, aumentou-se significativamente a eficiência da produção de AH em relação aos demais métodos (PQ e PRESS).

Os AH obtidos foram em geral mais aromáticos e menos nitrogenados do que AH de solos, com exceção do AH-PQ obtido com HNO<sub>3</sub> 40 % em que a relação C:N foi comparável a de AH de solos.

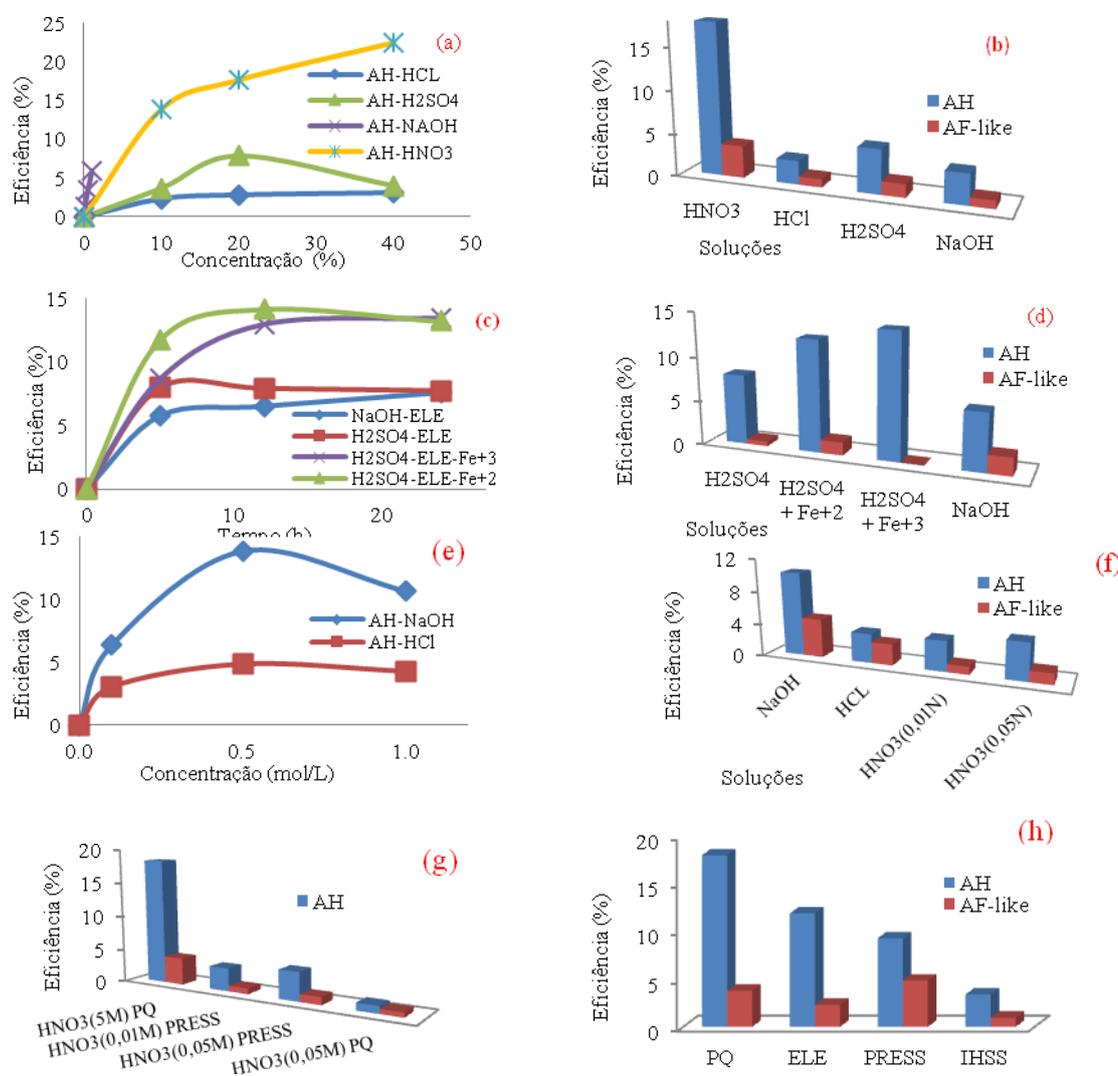


Figura 1. Rendimento de AH e AH-Like obtido por diferentes métodos

Tabela 1. Composição elemental e relação C:N e razão atômica H:C do RJ e dos AH obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS (média, ± desvio padrão, n=4)

Métodos	C H N			C:N	H:C
	%				
<u>AH-PQ</u>	55,22±6,21	3,38±0,54	3,96±0,64	13,9±0,21	0,73±0,11
<u>AH-ELE</u>	56,78±6,72	4,15±0,96	2,05±0,53	28,4±0,15	0,88±0,04
<u>AH-PRESS</u>	62,62±3,34	4,3±0,99	2,8±0,14	22,4±0,27	0,82±0,06
<u>RJ</u>	16,53±1,22	1,8±0,42	0,6±0,09	27,6±0,037	1,31±0,08

## REFERÊNCIAS

- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U., "Fuel Cells-Fundamentals and Applications", **Fuel Cells**. 2001, v. 1(1), p. 5-39
- COUGHLIN R. W, FAROOQUE M., Consideration of electrodes and electrolytes for electrochemical gasification of coal by anodic oxidation, **J Appl Electrochem**, 1980, v. 10(6), p. 729-740.
- DICK, D. P; MANGRICH, A. S.; MENEZES, S. M. C.; PEREIRA, B. F., Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south brazilian coals of different ranks. **J.Braz. Chem. Soc**, 2002, v. 13, n.2, p. 177-182.
- DHOOGHE P. M, SYILWELL D. E, PARK S. M. Electrochemical studies of coal slurry oxidation mechanisms. **J Electrochem Soc**, 1982, v. 129(10) p. 1719-1724.
- LALVANI S, MILAN, P, COUGHLIN, Electrochemical oxidation of lignite in basic, 1986, 65.
- MURPHY O, J., BOCKRIS J O, LATER D W. Products found in the anodic oxidation of coal, **International Journal of Hydrogen Energy**, 1985, v. 10 (7-8) p. 453-474.
- MARI L. C., ET AL., Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral, *Revista de Ciências Agroveterinárias*. Lages, 2010, v.9, n.2, p. 198-205
- PATIL, P.; DE ABREU, Y.; BOTTE, G.G. Electrooxidation of Coal Slurries on Different Electrode Materials. **J. Power Sources** 2006, v. 158, p. 368–377
- SANTIAGO ET AL., Humic substances increase the effectiveness of iron sulfate and vivianite preventing iron chlorosis in White lupin. **Biol Fertil Soils**, 2008, v.44, p. 875-883.
- SWIFT, R.S., Organic matter characterization. In: SPARKS, D., ed. *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical methods*. Madison, SSSA, 1996, p.1011-1069.
- TREMBLAY, L., GAGNÉ, J.P., Distribution and biogeochemistry of sedimentary humic substances in the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Québec. **Organic Geochemistry**, 2007, v.38, p.682-699.
- TROMPOWSKY, P. M. ET AL., Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, 2005, v. 36, p.1480-1489
- VAUGHAN R. J., Electrochemical Synthesis of Humic Acid and other partially oxidized Carbonaceous Materials, 1986, **patente n. 4,592,814**.