

# OBTENÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS DE REJEITOS DE CARVÃO

**Aluna: Natalia Cristina Barros Cabral**  
**Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi**  
**Co-orientadora: Ana Christina S. Wimmer**

## I. Introdução

A aplicação de substâncias húmicas (SH's), contida na maioria dos materiais carbonosos, pode representar uma alternativa para o reaproveitamento de rejeitos da concentração do carvão [1]. As SH's são apresentadas como contendo três frações: ácidos húmicos (AH), fração insolúvel em soluções aquosas com  $\text{pH} < 2$  e solúvel em valores mais elevados de  $\text{pH}$ ; ácidos fúlvicos (AF), fração solúvel em água sob quaisquer condições; e humina, fração insolúvel em água em quaisquer valores de  $\text{pH}$ . Na literatura são citados diversos métodos de obtenção de AH's [2, 3, 4], e alguns destes serão avaliados no que tange ao rejeito da concentração de carvão: IHSS,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , e mistura de extratores utilizando  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{NaOH}$  (sequencial e simultâneo com diferentes concentrações).

## II. Objetivo

Avaliar alguns processos de obtenção de substâncias húmicas tendo como fonte de material carbonáceo o rejeito de carvão gerado durante o seu processo de concentração.

## III. Metodologia

Cada ensaio foi realizado com 5,0g de rejeito de carvão (4,3% C, 24,8% M.V., 70,9% cinzas e <150 mesh) previamente seco em estufa a  $105^\circ\text{C}$ .

**Método IHSS:** Equilibrou-se o  $\text{pH}$  da amostra entre 1 e 2 com  $\text{HCl}$  1M (Tamb). Ajustou-se o volume da solução com  $\text{HCl}$  0,1M para fornecer uma razão de concentração de 10mL líquido/1g de amostra seca. Agitou-se a amostra por 1h e separou-se o sobrenadante do resíduo por centrifugação (3600rpm/40min). Separou-se o sobrenadante (AF1) do precipitado. Este foi neutralizado com  $\text{NaOH}$  1M e seu volume ajustado com  $\text{NaOH}$  0,1M até a razão extrator-amostra de 10:1. Colocou-se em agitação mecânica por uma noite sob atmosfera de  $\text{N}_2$  em frasco plástico. A solução foi transferida então para tubos de centrífuga e deixados em repouso por uma noite. Centrifugou-se (5000rpm/20min) e separou-se o sobrenadante do precipitado. O sobrenadante foi acidificado com  $\text{HCl}$  6M até  $\text{pH} \approx 1,0$ , e deixado em repouso em tubos de centrífuga por mais uma noite. Centrifugou-se novamente e separou-se o sobrenadante (AF2) do precipitado (AH). O AH foi deixado em diálise até que sua condutividade fosse quase nula e então, liofilizado.

**Método  $\text{HNO}_3$ :** Colocou-se o rejeito em um balão de 1000 mL e adicionou-se 100 mL de  $\text{HNO}_3$  25% para a oxidação. A mistura foi aquecida até a ebulição e mantida sob refluxo por 4h. Após o término do refluxo, já resfriado, o conteúdo do balão foi vertido em tubos de centrífuga e deixado em repouso por uma noite. Centrifugou-se (5000rpm/20min) e separou-se o sobrenadante (AF1) do precipitado. Neutralizou-se segundo o método IHSS.

**Método  $\text{NaOH}$ :** Seguiu-se o método IHSS, não utilizando o equilíbrio inicial com  $\text{HCl}$ .

**Método de 2 etapas –  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,1M e  $\text{NaOH}$  0,1M:**

**1ª etapa-  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,1M:** Adicionou-se 30 mL de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,1M à amostra. Agitou-se por 4h e deixou-se em repouso por uma noite. Centrifugou-se (3600rpm/40min) e extraiu-se novamente com 25 mL de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,1M por 3h. Deixou-se em repouso e centrifugou-se da mesma maneira descrita anteriormente. Combinou-se os sobrenadantes e utilizou-se o resíduo precipitado na 2ª etapa. O sobrenadante foi acidificado conforme o método IHSS.

2ª etapa- NaOH 0,1M: Adicionou-se 30 mL de NaOH 0,1M ao resíduo. Agitou-se por 4h sob atm N<sub>2</sub> e deixou-se em repouso por uma noite. Centrifugou-se (3600rpm/40min) e extraiu-se novamente com 25 mL de NaOH 0,1M por 3h e centrifugou-se da mesma maneira que a anterior. Combinou-se os sobrenadantes e deixou-se em repouso por 3 dias. O sobrenadante foi acidificado conforme descrito pelo método IHSS.

Método de mistura de extratores – Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1M + NaOH 0,1M: Adicionou-se 50 mL de NaOH 0,1M + Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1M à amostra. Agitou-se por 6h sob atm de N<sub>2</sub> e deixou-se em repouso por uma noite. Centrifugou-se (3600rpm/40min). O sobrenadante foi acidificado conforme descrito pelo método IHSS.

Método de mistura de extratores – Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,25M + NaOH 1M: Adicionou-se 12,5 mL de NaOH 1M e 12,5 mL de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,25M à amostra. Agitou-se por 24h sob atm de N<sub>2</sub> e deixou-se em repouso por uma noite. Centrifugou-se (5000rpm/20min). O sobrenadante foi acidificado conforme descrito pelo método IHSS.

#### IV. Resultados experimentais e discussão

Os resultados em termos de conversão para cada um dos métodos estudados está apresentado na **Figura 1a**. Observa-se o maior percentual, em massa, de AH em relação à quantidade inicial disponível de amostra, foi obtido para o ensaio que utilizou HNO<sub>3</sub>, o qual está ilustrado na **Figura 1b**. Além disso, o AH apresentou uma coloração escura mais intensa indicando, possivelmente, uma maior pureza.

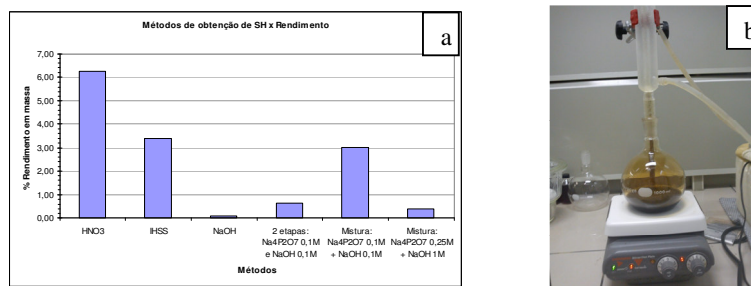


Figura 1 – (a) Rendimento em massa dos métodos de obtenção de SH; (b) Etapa de oxidação com HNO<sub>3</sub>

#### V. Conclusão

Conclui-se, preliminarmente, que o método mais eficiente para a obtenção de AH a partir de rejeitos da concentração de carvão é aquele que utiliza HNO<sub>3</sub>. Outros ensaios estão sendo realizados com o intuito de se observar o efeito das principais variáveis sobre a extração. Além disso, uma caracterização adequada do AH está em execução (FTIR, análises de C,H,N).

#### Referências

- 1- DICK, D.P. *et al.* **Ácidos húmicos de materiais carbonosos: extração e composição**. A ser apresentado no III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. Gramado, RS. Agosto/2011.
- 2- TROMPOWSKY, P.M. *et al.* **Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal**. Organic Geochemistry 36 (2005) 1480-1489.
- 3- GIEGUZYNSKA, E. *et al.* **Compositional differences between soil humic acids extracted by various methods as evidenced by photosensitizing and electrophoretic properties**. Chemosphere 75 (2009) 1082-1088. Acesso em: 12 mar 2009.
- 4- FUKAMACHI, C.R.B. **Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por nitração de turfa e xisto e por intercalação de uréia em argilominerais do grupo caulim**. Curitiba, 2007. 133p. Tese de Doutorado (Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.