

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Ácidos húmicos de carvões do sul do Brasil: obtenção e
composição química**

Anderson José Barcellos Leite

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre, julho de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDERSON JOSÉ BARCELLOS LEITE

**Ácidos húmicos de carvões do sul do Brasil: obtenção e
composição química**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dra. Deborah Pinheiro Dick
Orientadora

Porto Alegre, Julho de 2013.

AGRADECIMENTOS

À Professora Deborah Pinheiro Dick pela orientação, dedicação, paciência e amizade durante o Mestrado;

Ao Professor Eduardo Brocchi pela oportunidade de participação no projeto da Rede Carvão/MCT;

Ao professor Ivo Schneider (DEMET, UFRGS) pelo fornecimento das amostras;

Aos professores Eduardo Brocchi (DeMa, PUC-Rio) e Leandra Campo (IQ, UFRGS) pelas contribuições no exame de qualificação;

Ao professor Paulo Brenner (IQ, UFRGS) pela realização das análises elementares;

À química Fabiana Grosser (IQ, UFRGS) pela realização das análises de infravermelho;

Ao químico Júlio Vagheti (IQ, UFRGS) pela realização das análises termogravimétricas;

Ao técnico Mauro Dartora pela (IQ, UFRGS) realização das análises do teor de cinzas;

Aos alunos de Iniciação Científica Bruno Pavan, Vanessa Maciel e Matheus Luz pelo auxílio nos trabalhos em laboratório;

Aos amigos do laboratório K-104b pela amizade, convívio, ajuda prestada e pelos momentos de descontração;

Ao PPGQ UFRGS pelo ensino de excelência;

Ao CNPq pela bolsa de mestrado;

Aos amigos que torceram por mim;

À minha família, principalmente meu pai e meu irmão por todo apoio e carinho em todos os momentos;

SUMÁRIO GERAL

AGRADECIMENTOS	II
SUMÁRIO GERAL	III
SUMÁRIO DE FIGURAS	V
SUMÁRIO DE TABELAS	VI
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
Carvão mineral	3
Reservas e consumo de carvão mineral no mundo	4
Jazidas brasileiras	4
Bacia sul catarinense e as camadas barro branco e bonito	5
Beneficiamento do carvão Run of Mine	6
Exploração do carvão	7
Substâncias húmicas	9
Composição química de AH de carvões	10
Métodos de obtenção de AH a partir de matrizes carbonosas	11
3. MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1 LOCALIZAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS	13
3.2 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HNO₃	13
3.2.1 Desmineralização das amostras com solução de HF 10 %	14
3.2.2 Análise Elementar	15
3.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	15
3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)	16
3.2.5 Determinação do teor de cinzas	17
3.2.6 Extração de SH	17
3.2.7 Quantificação de SH	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HNO₃	20
4.1.1. Composição química das matrizes avaliada por FTIR	23
4.1.2 Comportamento térmico das matrizes carbonosas tratadas com HF 10%	25
4.1.3 Rendimento do tratamento com HNO ₃ e composição elementar das amostras após tratamento	28

4.1.4 Composição química das amostras tratadas com HNO ₃ avaliadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	34
4.1.5 Comportamento térmico das amostras tratadas com HNO ₃	38
4.1.6 Comportamento térmico das amostras tratadas com HNO ₃	37
4.1.7 Proposta de reações ocorridas durante tratamento com HNO ₃	42
4.2 DISTRIBUIÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NAS AMOSTRAS CARBONOSAS E CARACTERÍSTICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS GERADOS.....	44
4.2.1 Distribuição de substâncias húmicas nas amostras carbonosas e características dos ácidos húmicos gerados.....	44
5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
7. APÊNDICE	56

SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrando a formação do carvão, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do rank.....	3
Figura 2: Sequência geológica de áreas de carvão situadas em Santa Catarina e no rio Grande do Sul.....	6
Figura 3: Representação do beneficiamento reprocessamento de rejeito carbonoso.....	7
Figura 4: Principais jazidas de carvão do RS e SC.....	8
Figura 5: Fluxograma do tratamento das amostras de carvão com HNO ₃	13
Figura 6: Exemplo de infravermelho com intensidades relativas calculadas.....	16
Figura 7: Fluxograma de extração, quantificação e purificação de AF e AH.....	19
Figura 8: Espectros de FTIR das amostras carbonosas (a) e amostras carbonosas tratadas com solução HF 10% (b).....	26
Figura 9: Termogramas das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC após tratamento com HF 10%	27
Figura 10: Espectros de FTIR das amostras carbonosas tratadas com solução HNO ₃ 11% (a) e amostras carbonosas tratadas com solução HNO ₃ 11% e posterior tratamento com HF 10% (b).....	36
Figura 11: Espectros de FTIR das amostras carbonosas tratadas com solução HNO ₃ 25% (a) e amostras carbonosas tratadas com solução HNO ₃ 25% posterior tratamento com HF 10% (b).....	37
Figura 12: Termogramas das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com HNO ₃ 11% após tratamento com HF 10%.....	39
Figura 13: Termogramas das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com HNO ₃ 25% após tratamento com HF 10%.....	40
Figura 14: Possíveis reações durante o processo de oxidação.....	43
Figura 15: Proposta mecanística para a nitração de cadeias aromáticas nas amostras de carvão.....	44
Figura 16: Espectros de FTIR de AH extraídos das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC após tratamento com solução de HNO ₃ 25%.....	47
Figura 17: Espectros de FTIR de AF extraídos das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC após tratamento com solução de HNO ₃ 25%.....	49

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 1: Códigos, local de coleta e camada geológica das amostras carbonosas.....	13
Tabela 2: Composição elementar e teor de cinzas das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.....	21
Tabela 3: Composição elementar, razão atômica H/C, razão C/N e teor de cinzas após tratamento com HF 10% das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.....	22
Tabela 4: Índices calculados após tratamento com HF 10% para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.....	23
Tabela 5: Intensidades relativas e índices de aromaticidade das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HF 10%.....	24
Tabela 6: Perda de massa (%) na análise termogravimétrica em cinco intervalos de temperatura (ΔT), massa do resíduo para $T > 800^{\circ}\text{C}$ e massa do resíduo para $T > 1000^{\circ}\text{C}$ e índices termogravimétricos ITG I e ITG II para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com HF 10%.....	29
Tabela 7: Rendimento ponderal do tratamento com solução de HNO_3 11% e composição elementar das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas.....	31
Tabela 8: Rendimento ponderal de tratamento com solução de HNO_3 25% e composição elementar das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.....	31
Tabela 9: Composição elementar após tratamento com HF 10% das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO_3 11%.....	32
Tabela 10: Índices calculados após tratamento com HF 10% para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO_3 11%.....	32
Tabela 11: Composição elementar após tratamento com HF 10% das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO_3 25%.....	33
Tabela 12: Índices calculados após tratamento com HF 10% para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO_3 25%.....	33
Tabela 13: Intensidades relativas e índices de aromaticidade das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO_3 25% e posteriormente tratadas com solução de HF 10%.....	38
Tabela 14: Perda de massa (%) na análise termogravimétrica em cinco intervalos de temperatura (ΔT), massa do resíduo para $T > 800^{\circ}\text{C}$ e massa do resíduo para $T > 1000^{\circ}\text{C}$ e índices termogravimétricos ITG I e ITG II para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com HF 10%.....	41

Tabela 15: Teor de C alocado nas substâncias húmicas (C_{SH}), nos ácidos fúlvicos (C_{AF}) e nos ácidos húmicos (C_{AH}), proporção de C_{SH} em relação ao C da amostra total (C_{SH}/C_T) e proporção de C_{AH} das SH (C_{AH}/C_{SH}) nas amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC não tratadas e após tratamento com solução de HNO_3 25%.....**45**

Tabela 16: Composição elementar de ácidos húmicos das matrizes carbonosas após nitração.....**46**

Tabela 17: Intensidades relativas e índices de aromaticidade dos ácidos húmicos das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.....**48**

RESUMO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial de matrizes carbonosas de depósitos do sul do Brasil para a produção de substâncias húmicas por meio de tratamento com ácido nítrico sob refluxo. Foram estudadas 4 matrizes carbonosas: um carvão *ROM* e três rejeitos das camadas geológicas Bonito e Barro Branco, sendo empregadas duas concentrações de HNO_3 (11 e 25%). As matrizes carbonosas antes e após tratamento com HNO_3 foram caracterizadas por análise elementar, análise termogravimétrica e espectroscopia de FTIR em amostras originais e após tratamento com HF 10%. Foi determinada a distribuição de substâncias húmicas (SH) e os ácidos húmicos (AH) foram caracterizados. A amostra C-MTR apresentou maior teor de C (41%), maior razão C/N (75) e menor teor de cinzas (54%) do grupo estudado. Em contrapartida, os rejeitos apresentaram maior grau de aromaticidade. O maior rendimento ponderal foi obtido com solução de HNO_3 25%, que não alterou o teor de C das amostras, porém aumentou o teor de N, diminuindo a razão C/N que se situou entre 11 e 20. A inserção de N nas amostras ocorreu provavelmente nas estruturas aromáticas, enquanto a oxidação com HNO_3 ocorreu tanto nas cadeias alifáticas como nas aromáticas. O tratamento com HNO_3 25% aumentou a proporção de SH extraída, sendo os maiores incrementos observados nos rejeitos (16 a 31% de SH). Os AH gerados apresentaram composição química semelhante à de AH de solos porém com maior grau de aromaticidade. A geração de SH de matrizes carbonosas por meio de tratamento com HNO_3 se mostra como um método promissor, porém o impacto dessas estruturas no ambiente deve ser investigado.

ABSTRACT

The main objective of this study was to evaluate the potential of carbonaceous matrixes from coal deposits in southern Brazil for the production of humic substances by treating them with nitric acid under reflux. Four coal matrixes collected from the geological layers Barro Branco and Bonito have been studied: one *ROM* coal (C-MTR) and three coal tailings (R-MTR, R-FOR and RBC), and two concentrations of HNO₃ were tested (11 and 25%). The coal matrixes before and after treatment with HNO₃ were characterized by elemental analysis, thermogravimetric analysis and FTIR spectroscopy, after removal of the inorganic fraction with 10% HF solution. The distribution of humic substances (HS) was determined and the humic acids (HA) have been characterized. Sample C-MTR showed the highest C content (41%), highest C/N ratio (75) and lowest ash content (54%) of the studied group. In contrast, coal tailings presented a higher degree of aromaticity. The highest weight yield was obtained from the treatment with HNO₃ 25%. This treatment did not alter the C content of the samples but the N content increased decreasing therefore the C/N ratio that varied from 11 to 20. The insertion of the N in the sample probably occurred in the aromatic structures, while the oxidation occurred in both the aromatic and aliphatic chains. Treatment with HNO₃ 25% increased the content of HS, with the largest increases observed in the coal tailings (16 to 31% of HS). The generated HA showed chemical composition similar to that of soil HA but a greater degree of aromaticity. The generation of HS from coal matrixes by treatment with HNO₃ appears as a promising method, but the impact of the generated structures in the environment should be further investigated.

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil natural encontrado em grandes profundidades ou perto da superfície; possui cor preta ou marrom, consistência macia e quebradiça. O carvão extraído na mineração sofre um processo de separação de seu rejeito chamado de beneficiamento do carvão, onde é obtida uma fração mais concentrada em fração orgânica com menor proporção de materiais inorgânicos, aumentando assim o seu poder calorífico. Os carvões brasileiros são considerados de baixa qualidade por apresentar altos teores de cinzas e de enxofre. A concentração de enxofre em amostras de carvão sem tratamento, carvão bruto, aumenta à medida que se avança pela bacia carbonífera na direção norte: um percentual menor que 2% no Rio Grande do Sul até 14% no Paraná. No Brasil, o percentual de material minerado e depois descartado após o processo de beneficiamento chega a 75% em algumas áreas. O rejeito de carvão não aproveitado é armazenado em geral a céu aberto ou depositado em grandes áreas, gerando a chuva ácida e a drenagem ácida de mina (DAM). Por outro lado, devido ao carvão possuir elevado teor de carbono orgânico pode representar uma fonte alternativa para o fornecimento de substâncias húmicas (SH).

As SH, além de servir de fonte de C e de N para microorganismos e plantas, desempenham papel importante nas propriedades químicas e físicas do solo. Os efeitos benéficos das SH no ambiente residem principalmente no fato de as mesmas apresentarem elevada área superficial específica e presença de grupos funcionais oxigenados na sua estrutura.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial de matrizes carbonosas de depósitos do sul do Brasil para a produção de substâncias húmicas por meio de tratamento com ácido nítrico com vistas à sua utilização eventual como condicionadores de solo, fertilizantes e para tratamento de efluentes.

Para atingir esse objetivo dois estudos foram propostos:

Estudo 1: Características das matrizes carbonosas e efeito do tratamento com ácido nítrico – O objetivo principal deste estudo foi investigar o efeito do processo de nitratação com relação ao rendimento de material gerado assim como identificar as alterações decorrentes do tratamento na estrutura das matrizes carbonosas. Para alcançar esses objetivos, as amostras foram avaliadas por técnicas de análise

elementar, termogravimétricas e espectroscópicas antes e após o tratamento com solução de HNO_3 .

Estudo 2: Distribuição de substâncias húmicas nas amostras carbonosas e características dos ácidos húmicos gerados – O objetivo deste estudo foi investigar o efeito do tratamento com ácido nítrico de matrizes carbonosas na proporção de substâncias húmicas geradas e na composição química de ácidos húmicos. Para alcançar esses objetivos foram empregadas as mesmas técnicas do estudo 1.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Carvão mineral

O carvão mineral é uma rocha sedimentar formada a partir de vegetais que foram soterrados em bacias com pouca profundidade. Fatores como a temperatura e pressão, entre outros, fizeram com que a matéria orgânica vegetal sofresse um processo de carbonificação gradual, em que ocorre perda de O_2 e H_2O e enriquecimento de carbono em sua estrutura. Os tipos de depósitos carbonosos são classificados de acordo com o grau de carbonificação ou *rank* que aumenta nessa ordem: turfa, linhito, subbetuminoso, betuminoso e antracito¹. Os tipos de carvão estão apresentados na Figura 1.

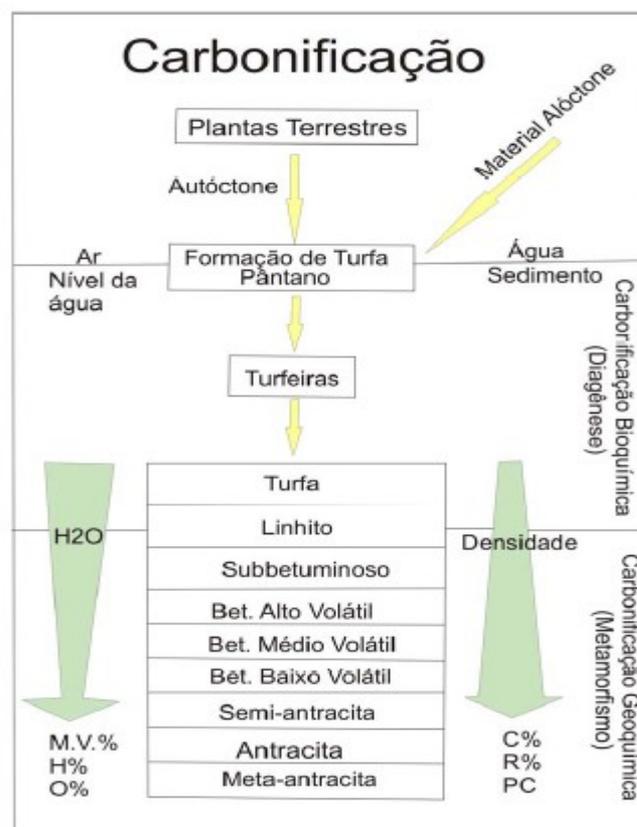


Figura 1: Esquema ilustrando a formação do carvão, com mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do rank ; M.V. – matéria volátil, R – reflectância da vitrinite e PC – poder calorífico ².

Os carvões com maior *rank*, como o betuminoso e o antracito, são geralmente mais rígidos e apresentam uma coloração mais escura e lustrosa. Esses carvões de alto *rank* apresentam maior teor de carbono, maior condensação aromática e seu poder calorífico para gerar energia é maior. A turfa não é viável economicamente para geração de energia e os tipos linhito e sub-betuminoso, apesar de menor poder calorífico, podem ser empregados para tal finalidade. A qualidade do carvão também pode ser estimada pelo “*grade*”, que se relaciona inversamente com seu teor de cinzas. Um baixo “*grade*” indica que o carvão possui um percentual de cinzas elevado, sendo assim de baixa qualidade¹.

Como o carvão brasileiro é considerado de baixa qualidade, cerca de 98% do produto é importado para utilização em termoelétricas principalmente. Em 2010 foram consumidos no Brasil cerca de 20 milhões de toneladas de carvão, sendo que 22% desse valor foi utilizado para a geração de energia elétrica e o restante para a indústria³. Aproximadamente 1,5 % da energia elétrica gerada no Brasil em 2008 foram produzidas em sete termelétricas, sendo três no Rio Grande do Sul, três em Santa Catarina e uma no Paraná⁴.

Reservas e consumo de carvão mineral no mundo

O carvão é o combustível com maior disponibilidade no mundo, sendo que suas reservas chegam a 847,5 bilhões de toneladas. As reservas estão concentradas em diversas regiões do mundo, diferentemente do petróleo e gás natural. Os países que possuem as maiores concentrações de carvão no mundo são os Estados Unidos (28,6%), Rússia (18,5%) e China (13,5%), totalizando mais de 60% do valor total⁴. O consumo de carvão mineral no mundo em 2010 foi de aproximadamente 6,5 bilhões de toneladas, sendo 55% destinadas à geração de energia elétrica³.

Jazidas brasileiras

As jazidas brasileiras de carvão mineral possuem 32 x 10⁹ toneladas de carvão, sendo que 89,23% dessas áreas ocorrem no Rio Grande do Sul, 10,42% em Santa Catarina e o restante (0,35%) aos estados de São Paulo e Paraná. A jazida de Candiota, situada no Rio Grande do Sul, possui 38% de todo o carvão nacional⁵. O carvão catarinense é do tipo betuminoso alto volátil tipo A e é considerado de melhor qualidade

que o carvão riograndense que é do tipo betuminoso alto volátil tipo C. Este apresenta menor poder calorífico quando comparado ao carvão alto volátil tipo A⁵. Os depósitos gaúchos e catarinenses são formados por carvões de baixo rank e que contém alto teor de cinzas, sendo em geral classificados como linhitos³. O carvão da Região Sul do Brasil apresenta o menor conteúdo de enxofre e maior teor de matéria inorgânica em comparação às outras jazidas. O carvão do estado do Paraná possui teor médio de enxofre de 10% e 36% de matéria inorgânica. Já no estado de Santa Catarina, o teor de enxofre no carvão é de 3% e o de matéria inorgânica é de 40%. Os carvões do Rio Grande do Sul apresentam cerca de 52% de matéria inorgânica e 0,5% de enxofre⁶.

Bacia sul catarinense e as camadas Barro Branco e Bonito

As jazidas de carvão de Santa Catarina localizam-se na Bacia Carbonífera Sul Catarinense, localizada ao leste da Bacia Sedimentar do Paraná, onde o carvão teve origem há 240 milhões de anos⁷. As camadas que mais destacam-se devido a suas espessuras são: Barro Branco, Irapuá e Bonito inferior⁸ dentre as quais foram estudadas amostras das camadas Barro Branco e Bonito, conforme apresentado na Figura 2.

A formação Rio Bonito compreende as camadas Barro Branco e Bonito e ocorre em toda a bacia carbonífera. Do ponto de vista litológico, é formada por arenitos finos a médios, quartzosos, bem selecionados e permeáveis. Ocorrem também, em menor proporção, arenitos médios a grossos, feldspáticos, com matriz areno-argilosa bastante permeáveis. Intercalam-se camadas de siltitos carbonosos e carvão⁹.

A camada Barro Branco possui características metalúrgicas para misturas na formação de coques. O carvão metalúrgico apresenta como principais características negativas os altos teores de enxofre e cinzas¹⁰.

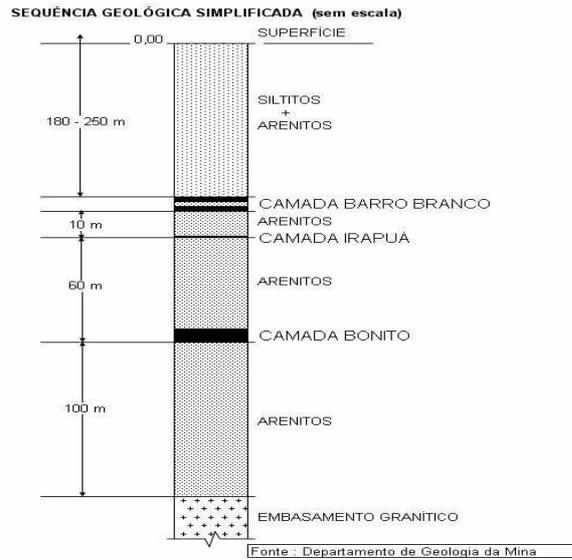


Figura 2: Sequência geológica de áreas de carvão situadas em Santa Catarina e no rio Grande do Sul¹⁰.

Beneficiamento do carvão Run of Mine

O carvão utilizado fins comerciais é separado de seu rejeito através do processo de beneficiamento que consiste em uma série de processos que visam à redução de materiais inorgânicos e impurezas existentes no carvão *Run of Mine (ROM)* para melhorar sua qualidade¹¹. O processo de beneficiamento de carvão mineral, que é realizado por diferença densimétrica geralmente em meio aquoso, gera duas fases bastante distintas: carvão (menos densa) e o rejeito (mais densa).

Esse processo, onde são gerados mais de um tipo de produtos oriundos da mesma matéria-prima, é chamado de produção conjunta. Na Figura 3 consta um fluxograma onde é apresentada a separação do carvão de seu respectivo rejeito. O rejeito pode ainda ser reprocessado, pois ainda pode possuir poder calorífico.

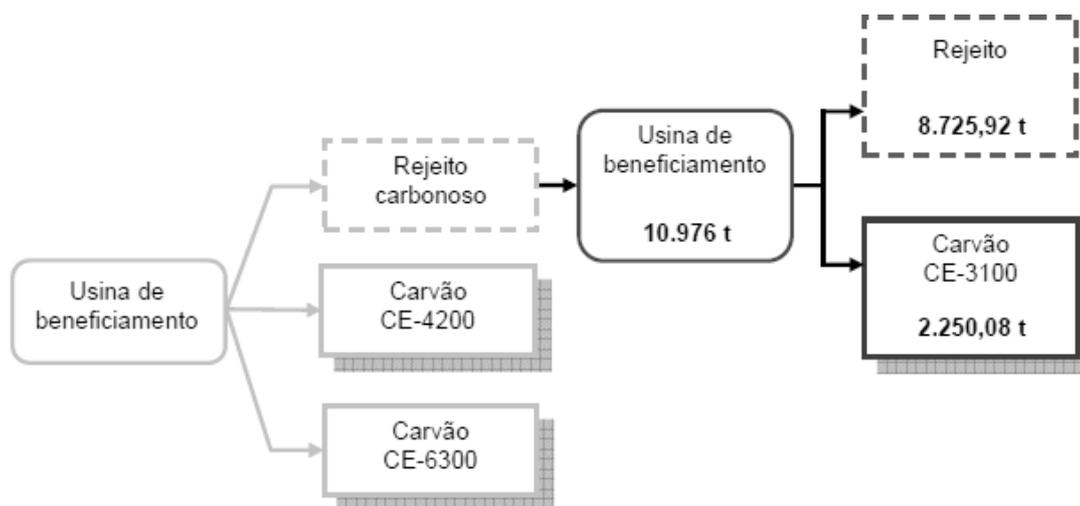


Figura 3: Representação do beneficiamento e reprocessamento de rejeito carbonoso¹². Os números representam a quantidade de rejeito produzido na empresa apresentada.

Exploração do carvão

A quantidade de carvão mineral extraído no país, na ordem de 6 milhões de toneladas por ano, é proveniente da região sul do Brasil sendo somente uma mina no estado do Paraná e as demais no Rio Grande do Sul e sudoeste de Santa Catarina¹³. Devido à expansão da economia nacional, nos últimos 40 anos houve uma intensificação nas atividades de mineração e seus processos (método de lavra, beneficiamento, transportes, uso e transformação). Esse fato acarretou em um grande problema socioambiental para a população na região sul de Santa Catarina, sendo o mais agravante a poluição de mananciais hídricos nas regiões próximas da mineração¹⁴.

A mineração a céu aberto em faixas é realizada com a extração do carvão após remoção em separado do solo. Com a retirada do solo, são retiradas as camadas geológicas (siltitos, argilitos e folhetos carbonosos) e é necessário um trabalho de recuperação dessas áreas que visa reconstruir a topografia. As camadas onde foram realizados esses trabalhos são chamadas de “solos construídos”¹⁵. As principais jazidas brasileiras, na região sul do Brasil estão apresentadas na Figura 4.

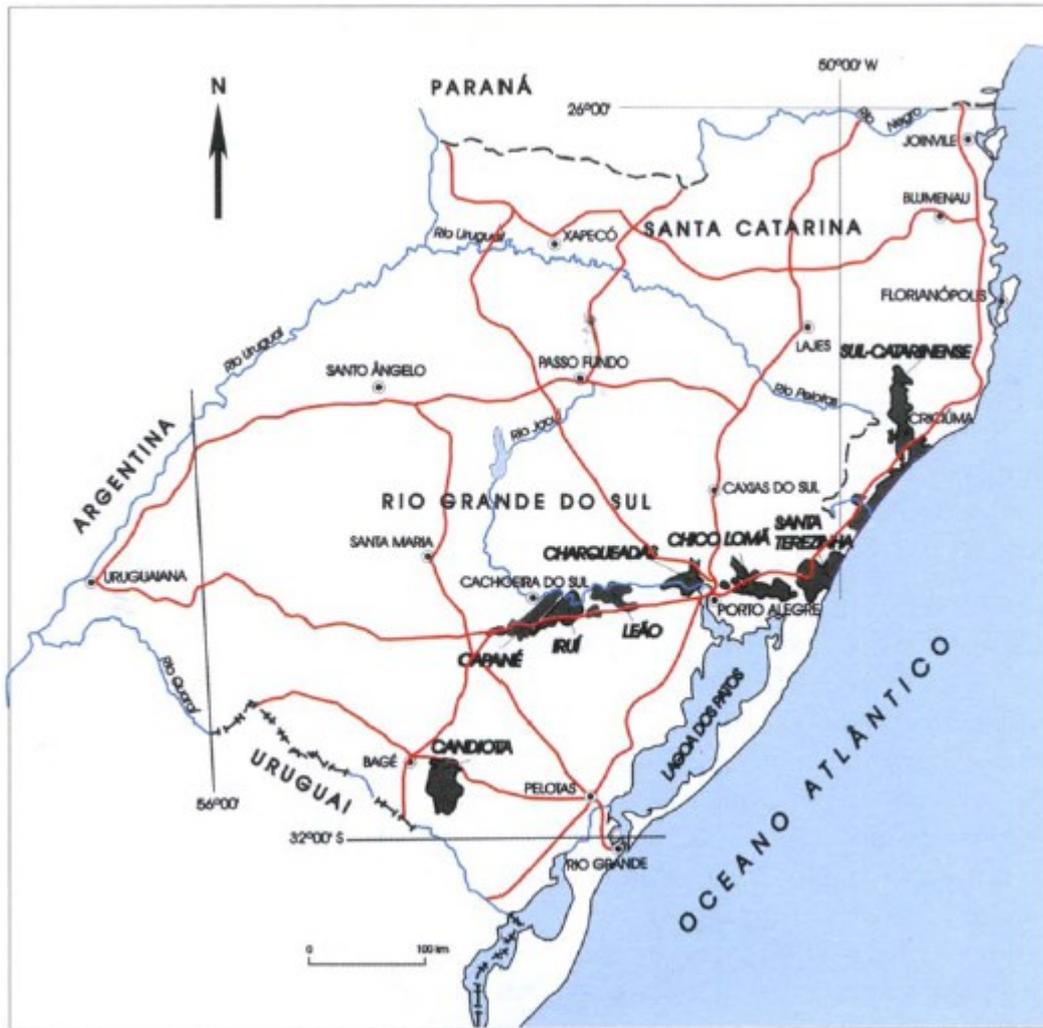


Figura 4: Principais jazidas de carvão do RS e SC¹³.

A exploração de carvão na região sul do Brasil gera uma grande quantidade de rejeito que são acondicionados a céu aberto em pilhas¹⁶. Esses materiais, em geral, contêm pirita e outros minerais sulfetados, que quando expostos ao ar e à chuva oxidam-se facilmente e geram a chamada drenagem ácida de mina (DAM)¹⁴ que é extremamente prejudicial ao ambiente.

Segundo Machado e Schneider¹⁴, a DAM pode ser controlada por métodos preventivos de aditivos alcalinos, que são a mistura de materiais alcalinos com rochas geradoras de DAM (com utilização de calcário na grande maioria). Cinzas da queima de carvão de termelétricas também poderiam ser utilizadas nesse processo.

O reaproveitamento do rejeito, em processos tais como produção de sulfato ferroso¹⁷ ou na remoção de metais pesados de efluentes¹⁸ tem sido relatado na literatura. Por outro lado, devido ao seu relativamente elevado teor de carbono orgânico, materiais

carbonosos (carvão e rejeito) podem representar uma fonte alternativa para fornecimento de substâncias húmicas (SH).

Substâncias húmicas

As SH fazem parte da fração coloidal da matéria orgânica do solo contribuindo em até 90% ao seu teor total¹⁹. A estrutura das SH tem sido discutida sob diferentes pontos de vista, como conformação molecular e características supramoleculares entre outros²⁰. A composição e estrutura dos (AH) são bastante variadas, pois suas características dependem da origem dos mesmos e dos métodos de extração utilizados²¹.

As propostas mais recentes para a estrutura de SH consideram que esses compostos são supramoléculas ou micelas formadas por moléculas menores, em que as estruturas hidrofóbicas estão posicionadas no interior da micela e as estruturas contendo grupos hidrofílicos na parte externa^{22,23}. No entanto, nos ambientes terrestre e aquático, as SH se comportam em geral como macromoléculas. Devido, à presença de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados e à presença de uma diversidade de estruturas alifáticas e aromáticas, as mesmas desempenham um papel fundamental nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo^{24,25}.

As substâncias húmicas são fracionadas operacionalmente após extração alcalina por solubilização seletiva em meio ácido e básico em: AH, ácidos fúlvicos (AF) e humina (HU). Os AH são insolúveis em meio fortemente ácido, mas são solúveis em meio alcalino, pois quando existe protonação de seus grupos funcionais, ocorre colapso da estrutura e precipitação das mesmas²⁶. Os AH apresentam maior teor de C, menor teor de O e aproximadamente o mesmo teor de H que os AF²⁷. Os AF são solúveis tanto em meio alcalino quanto ácido e possuem elevado número de grupos funcionais²⁶; podem ser formados por estruturas tipo polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos²⁷. A HU é a fração insolúvel em meio alcalino após remoção de AH e de AF e representa a matéria orgânica mais hidrofóbica e/ou ligada à fração mineral do solo²⁶.

Os AH e AF, devido a seu caráter hidrofílico, são fundamentais na capacidade de troca de cátions (CTC), na complexação com metais e com contaminantes do solo. Os AF pedogênicos, em geral, apresentam menor teor de C (41 a 51 %) e de N ($\leq 3\%$) e maior teor de O (40 a 50%) do que os respectivos AH (51 a 60 % C; 3 a 5%N, 33 a 38% O). Por outro lado, a fração HU por apresentar maior proporção de estruturas alifáticas não-substituídas (C-alquil), e por sua maior hidrofobicidade em comparação aos AH e

AF, é um importante adsorvente de pesticidas no ambiente, influenciando seu efeito biocida e sua degradação¹⁹.

Devido à sua complexidade química e por interagirem fortemente com a fração mineral do solo, as SH tendem a apresentar lenta decomposição, acumulando-se assim nos solos. O processo de formação das SH é denominado humificação. Em função da importância de SH no ambiente²⁸, a adição de material orgânico humificado ou parcialmente decomposto a áreas degradadas tem sido uma estratégia adotada para melhorar a qualidade do solo e restaurar sua sustentabilidade²⁹. A melhora da fertilidade do solo e o aumento da capacidade de troca de cátions, por exemplo, foram constatados após adição de esterco bovino, de vermicomposto ou de efluentes industriais e municipais a solos exauridos pelo seu uso inadequado²⁹⁻³¹.

Existe no mercado uma ampla variedade de produtos para agricultura baseados em substâncias húmicas, sendo vários desses obtidos a partir de linhito contido em diversos materiais carbonosos, muitos dos quais existentes com alguma similaridade no Brasil, tais como o alcatrão e os resíduos de biomassas. O carvão mineral, a turfa e o xisto betuminoso são utilizados por algumas indústrias de fertilizantes nas formulações de fertilizantes organominerais, tendo como finalidade o enriquecimento do carbono no solo³².

As SHs possuem grande importância para as plantas porque estão relacionadas com o aumento na absorção de nutrientes³³. As SHs também podem alterar o metabolismo bioquímico das plantas³⁴, estimulando seu desenvolvimento.

As SHs podem também ligar-se à fração mineral do solo, por meio de cátions polivalentes³⁵.

Os AF possuem importante função na complexação com metais polivalentes além de alterarem a disponibilidade de P; também possuem propriedades redutoras. Os AH também aumentam a retenção de calor pelo solo devido à sua coloração escura e dessa forma auxiliam na germinação das sementes²⁷.

Composição química de AH de carvões

Ácidos húmicos de carvão apresentam composição química diferente dos ácidos húmicos pedogênicos, principalmente no que diz respeito ao grau de condensação, teor de C e grau de oxidação.

Ibarra e Juan³⁶ por meio de técnicas de análise elementar, espectroscopias de infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear de ¹³C (RMN-¹³C) constataram em AH extraídos de 4 amostras carbonosas da Espanha um aumento do teor de C, da aromaticidade e diminuição do teor de O com o aumento do *rank*, partindo-se de uma turfa até um carvão sub-betuminoso. Também para carvões do sul do Brasil, os AH extraídos diferiram na composição química conforme o rank: AH de carvão de baixo rank apresentaram maior proporção de grupos C-O-alquil e menor de grupos C-alquil (determinados por RMN de ¹³C) do que AH extraídos de carvão de maior *rank*³⁷. De fato, na passagem de turfa para linhito, o processo de carbonificação leva à perda de carboidratos (C-O-alquil), remoção de metoxilas (-O-CH₃) e formação de catecóis (OH-aromático) a partir das estruturas originais de lignina, bem como ao aumento do teor de carboxilas das amostras³⁸.

O teor de AH contido no carvão também é relacionado ao seu rank. Numa série de materiais carbonosos da Espanha, a proporção de AH extraível diminuiu na ordem linhito1 (54 %) > turfa (41%) >> linhito 2 (9%) > carvão sub-betuminoso (7%), o que foi associado à diminuição do teor de grupos carboxílicos na matriz³⁶. Também em amostras de linhito da Espanha, Gonzalez-Vila³⁹ observaram uma diminuição do teor de AH (de 85 % a 48%) conforme aumentou o grau de maturação (*rank*) do linhito. Apenas nas matrizes de menor rank foi extraído AF, cujo teor (3 a 5,5 %) foi muito baixo em comparação ao obtido para amostras de solo.

Métodos de obtenção de AH a partir de matrizes carbonosas

O emprego de métodos químicos oxidativos para aumentar o rendimento da extração de AH de amostras de carvão e similares carbonosos é amplamente conhecido e relatos desses trabalhos na literatura científica são encontrados já na década de 1930 e 1940^{40,41}. Porém, estudos sistemáticos sobre os efeitos desses métodos na composição dos AH de carvão ainda não foram realizados.

A oxidação seca de carvão betuminoso e linhito a 200° C sob diferentes pressões de O₂ levou à oxidação de cadeia alifáticas curtas, que unem os anéis aromáticos, originando vários grupos funcionais contendo carbonila (C=O), tais como ésteres e carboxilas⁴². Por sua vez, o aumento da proporção desses grupos (detectado por FTIR),

acarretou o aumento do rendimento de extração de AH, chamado pelos autores de “ácidos húmicos regenerados”.

A oxidação em meio aquoso à quente empregando-se pH neutro ou alcalino também pode levar ao aumento do rendimento de AH extraível de amostras de carvão⁴³⁻⁴⁵. Recentemente um método de oxidação biológica de carvão com o fungo *Penicillium* sp. foi estudado por Dong *et al*⁴⁶. O linhito bio-oxidado apresentou um incremento de 48% no rendimento de AH extraível em comparação ao linhito bruto.

A oxidação do carvão em ar atmosférico necessita em geral de altas temperaturas (150°C) durante algumas semanas para a produção de ácidos húmicos com máximo rendimento⁴⁷.

A oxidação de matrizes carbonosas empregando-se solução de ácido nítrico tem sido usada tanto com amostras minerais como vegetais^{37,40,48}. Para carvões de baixo rank do sul do Brasil, o AH extraído da amostra nitrada apresentou menor teor de C e maior teor de N do que o AH da amostra não tratada³⁷. A razão C/N do AH baixou de 53 para 12 após nitração, atingindo valor usualmente apresentado por AH pedogênico¹⁹. Fong *et al.*,⁴⁹ testaram três diferentes reagentes (HNO₃, H₂O₂ e KMnO₄) na oxidação de amostras de carvão de baixo rank da Indonésia e os AH obtidos foram comparados através de seus rendimentos gravimétricos, características químicas e espectroscópicas. O carvão oxidado com HNO₃ resultou em AH com maior rendimento de extração e com maior acidez trocável (-COOH e OH-fenólico) comparativamente às amostras tratadas pelos outros métodos.

Considerando-se a elevada geração de resíduos a partir da atividade de mineração de carvão no sul do Brasil, o desenvolvimento de estratégias para conferir um destino sustentável a esses rejeitos é interessante tanto do ponto de vista econômico como ecológico.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. LOCALIZAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram estudadas amostras de carvão e de rejeito de carvão, obtidas da região carbonífera de Santa Catarina e cuja descrição está na Tabela 1. As amostras sólidas foram secas ao ar, maceradas em gral de ágata e posteriormente secas em estufa a 60^o C durante 12 horas. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Tabela 1: Códigos, local de coleta e camada geológica das amostras carbonosas.

Amostra	Código	Local de coleta	Camada geológica
Carvão MTR	C-MTR	Mina Metropolitana (Criciúma – SC)	Bonito
Rejeito MTR	R-MTR	Mina Metropolitana (Criciúma – SC)	Bonito
Rejeito	R-FOR	Mina Cooperminas (Forquilha – SC)	Barro Branco
Forquilha Rejeito de beneficiamento de carvão	RBC	Mina Cruz de Malta (Treviso – SC)	Bonito Inferior

3.2 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HNO₃

O tratamento das amostras foi realizado conforme apresentado na Figura 5.

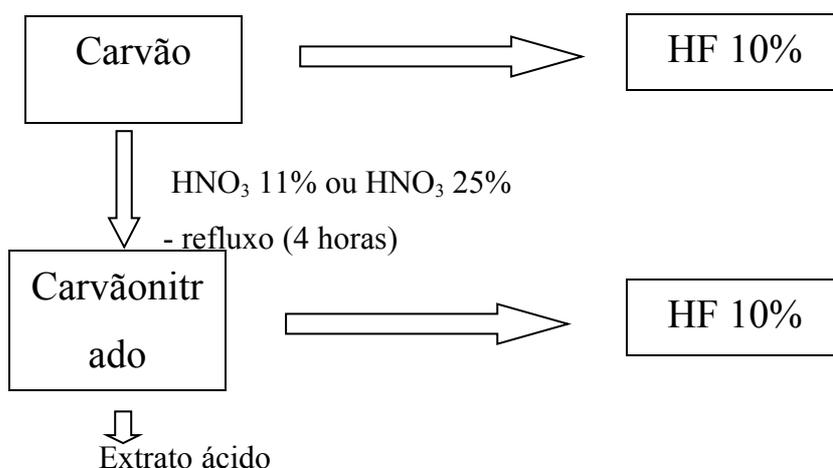


Figura 5: Fluxograma do tratamento das amostras de carvão com HNO₃.

O tratamento com solução de HNO₃ foi realizado segundo método adaptado de Trompowsky⁴⁹ empregando-se duas concentrações de solução de HNO₃: 11% e 25%.

Foram pesadas 2,0 g de amostra em balão de 500 mL e foram adicionados 100 mL de solução de HNO₃ (11% ou 25 %) e o sistema foi mantido sob refluxo durante 4 horas. Após o aquecimento, o balão contendo a solução ácida foi deixado em repouso durante a noite para que ocorressem resfriamento e decantação da amostra carbonosa. O sobrenadante foi separado da amostra por centrifugação e o extrato ácido foi coletado e estocado, tendo seu volume medido. A amostra sólida foi lavada com água destilada três vezes e transferida para um copo de vidro pré-pesado e seca em estufa a 60°C. Após secagem, a amostra foi resfriada em dessecador.

O rendimento da nitração foi calculado gravimetricamente pela fórmula da equação (1) e a composição elementar foi determinada por combustão seca.

$$\text{Rendimento} = \left(\frac{mf}{mi} \times 100\% \right)$$

(Equação 1)

Onde: *mi* é a massa inicial na nitração e *mf* é a massa remanescente da nitração.

3.2.1 Desmineralização das amostras com solução de HF 10 %

As amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC não-tratadas e tratadas com HNO₃ foram desmineralizadas em duplicata com solução de HF 10% (v/v)⁵⁰ para a concentração da parte orgânica da amostra e solubilização da matriz inorgânica. Este tratamento foi utilizado visando-se melhorar a caracterização das amostras carbonosas, sendo possível a realização do estudo dos precursores de ácidos húmicos (AH). O tratamento foi realizado com as amostras tratadas e não tratadas com HNO₃, possibilitando observar-se através de técnicas químicas, espectroscópicas e termogravimétricas as modificações decorrentes do tratamento com HNO₃.

A cerca de 10 g de amostras, pesados em tubos de polietileno, foram adicionados 30 ml de solução de HF 10% e o tubo foi fechado com tampa de rosca. Após homogeneização manual por 30 segundos, o sistema foi agitado mecanicamente durante 2 horas e a suspensão centrifugada (2500 rpm, 10 minutos). O sobrenadante foi removido e descartado. Este procedimento foi repetido seis vezes. O resíduo sólido (C-

MTR_{HF}, R-MTR_{HF}, R-FOR_{HF} e RBC_{HF}, C-MTR_{N-HF}, R-MTR_{N-HF}, R-FOR_{N-HF} e RBC_{N-HF}) contendo a fração orgânica enriquecida foi lavado três vezes com água destilada para remover o HF residual, e as amostras foram secas em estufa a 60 °C.

O fator R, que é a relação de C/N antes e depois do tratamento com HF (C_{HF}/N_{HF})⁵¹, foi calculado. A recuperação de C (C_R) após o tratamento com HF foi calculada utilizando-se a equação (2):

$$C_R (\%) = M_R (\%) \times [C_{HF} / C_T] \quad (\text{Equação 2})$$

Na equação (1), M_R é a proporção de massa remanescente após tratamento com HF 10% em amostras secas em estufa a 60°C. O enriquecimento de C e de N após o tratamento com HF (C_E e N_E) foi calculado dividindo-se o teor do elemento na amostra tratada pelo seu teor na amostra não tratada.

3.2.2 Análise Elementar

A análise elementar (determinação dos teores de C, H, N) foi realizada nas amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC sem tratamento prévio, tratadas e não tratadas com HNO₃, com solução de HF 10% (m/m) por combustão seca (Perkin Elmer 2400). A razão C/N (m/m) e a razão atômica (H/C) foram calculadas. A razão C/N informa sobre a inserção de N na estrutura da amostra e a razão H/C informa sobre o grau de aromaticidade: quanto menor o índice H/C, mais condensada será a estrutura³⁹.

3.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Amostras não tratadas e amostras tratadas com HNO₃, após tratamento com HF 10%, foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em equipamento Shimadzu FTIR 8300 com varredura de espectro de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 32 scans, utilizando-se 1 mg de amostra e 100 mg de KBr. A partir da localização das bandas dos espectros, os grupos funcionais das amostras foram identificados. Todas as amostras foram previamente secas sob vácuo a 60°C durante 24 horas.

As bandas de absorção dos espectros foram atribuídas segundo Tan⁵² e Farmer⁵³. O índice de aromaticidade⁵⁴ foi calculado dividindo-se a intensidade de absorção em torno de 1630 cm⁻¹ pela intensidade de absorção em 2920 cm⁻¹. As intensidades destas

bandas foram obtidos a partir do software do equipamento após estabelecer-se uma linha de base entre 1700 e 1500 cm^{-1} e entre 3000 e 2800 cm^{-1} , respectivamente.

As intensidades relativas (IR) dos principais picos foram calculadas⁵⁵. Estas foram obtidas dividindo-se a intensidade de um pico distinto (por exemplo, em torno de 2920, 1720, 1630, 1540, 1080 cm^{-1}) (Figura 6) pela soma das intensidades de todos os picos estudados, sendo o resultado multiplicado por 100. Os parâmetros utilizados para a determinação de uma dada intensidade de pico foram as seguintes: Base 1/ pico/ Base 2 (todos em cm^{-1}) 3100/2920/2800; 1800/1720/1700; 1700/1630/1500; 1600/1540/1490; 1200/1080/900⁵⁶.

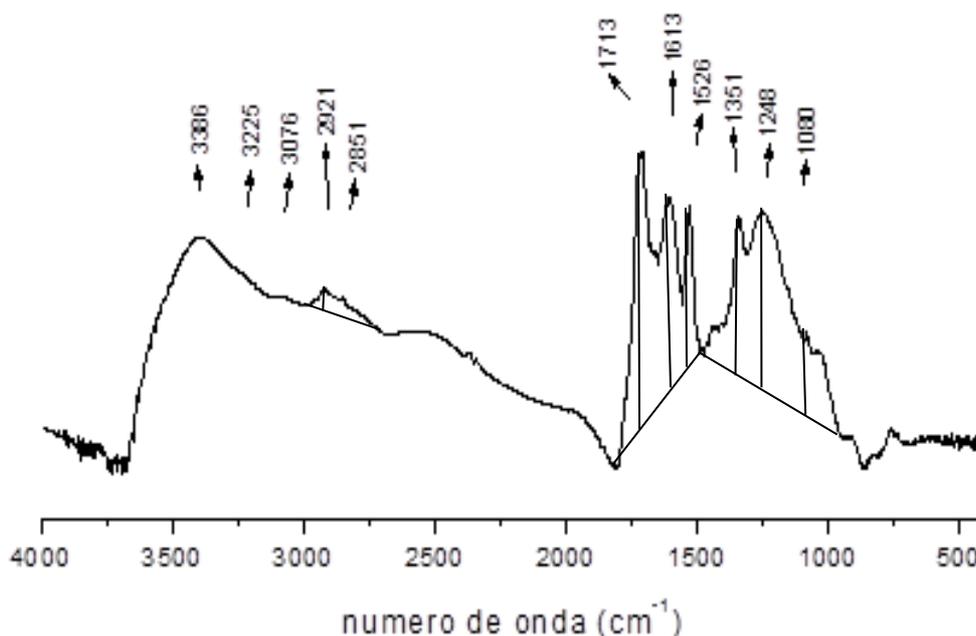


Figura 6: Exemplo de infravermelho com intensidades relativas calculadas.

3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras não tratadas e amostras tratadas com HNO_3 , após tratamento com HF 10%, foram analisadas por termogravimetria. As curvas de termo decomposição foram obtidas em um analisador termogravimétrico *TGA Q-50 TA Instruments* com 10 mg de amostra sob atmosfera oxidante. A massa inicial foi estabilizada a 45^oC e a curva de aquecimento foi obtida com uma rampa de aquecimento de 20^oC min^{-1} até atingir a temperatura de 105^oC com uma isoterma de 5 minutos, seguindo o aquecimento a uma taxa de 10^oC min^{-1} até atingir a temperatura de 1000^oC na segunda rampa de aquecimento. O termograma informa sobre a decomposição mássica da amostra de

acordo com o aumento da temperatura, sendo assim gerados intervalos de decomposição. O quociente da perda de massa entre a região de 450 a 800°C pela região de 150 a 450°C ($\Delta m_2 + \Delta m_3 / \Delta m_1$) foi calculado e denominado como o índice termogravimétrico (TGI)⁵⁷. Quanto maior o índice maior a termo-estabilidade da amostra

3.2.5 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC antes e após tratamento com HF 10% foi determinado gravimetricamente pelo aquecimento em mufla a 750°C durante 4 horas. Com os dados da análise elementar e os teores de cinzas, foram calculados o teor de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio para uma base livre de cinzas.

O teor de oxigênio foi obtido por diferença e a determinação do mesmo foi realizada somente para as amostras brutas tratadas com HF 10% pela fórmula:

$$\text{Teor corrigido} = \text{Teor original} \times 100 / (100 - \% \text{ cinzas}) \quad (\text{Equação 3})$$

3.2.6 Extração de SH

A extração de substâncias húmicas (SH) foi realizada com as amostras de C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC não tratadas e após nitração⁵⁸.

Para a extração de SH das amostras não tratadas e tratadas com HNO₃ o procedimento foi o mesmo: foram pesadas cerca de 1,0 g de amostra em um tubo de polietileno com tampa de rosca e 30 mL de solução NaOH 0,5 molL⁻¹ foram adicionados. O sistema foi agitado mecanicamente durante 3 horas. O extrato alcalino foi separado por centrifugação (10 minutos, 2500 rpm) e estocado em frasco de polietileno. Este processo foi realizado até o extrato alcalino ficar incolor, indicando completa extração das SH, sendo realizadas uma extração para cada uma das amostras C-MTR, R-FOR e RBC e para a amostra R-MTR foram realizadas 6 extrações. Após cada extração o extrato foi acondicionado no mesmo frasco. Ao término da extração o extrato total teve seu volume medido e foi retirada uma alíquota de 5 mL para a quantificação de SH.

O extrato alcalino foi acidificado com solução de HCl 4 molL⁻¹ até pH próximo de 2 e a seguir foi ajustado a pH 2 com solução de HCl 0,1 molL⁻¹. Após 24 horas de

repouso foi feita a separação dos ácidos húmicos (precipitado) (AH) e dos ácidos fúlvicos (sobrenadante) (AF) por centrifugação (10 minutos, 2500 rpm). O sobrenadante contendo AF teve seu volume medido.

3.2.7 *Quantificação de SH*

A concentração de C no extrato das substâncias húmicas solúveis (extrato alcalino) (C_{SH}) e no extrato de ácidos fúlvicos (C_{AF}) foi determinada por combustão úmida. Após quatro horas de reação a 60°C na presença de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 (30,65 g de $K_2Cr_2O_7$ com 80 mL de H_2SO_4 concentrado em um balão de 500 mL) $1,25 \text{ molL}^{-1}$ (2 mL de amostra + 2 mL de solução oxidante) a absorbância foi determinada em $\lambda = 580 \text{ nm}$ por absorção molecular (PG Instruments)⁵⁹. A curva de calibração foi preparada com seis pontos da solução de D-frutose (P.A.) com concentrações de C variando de 0 a 300 mgL^{-1} (Apêndice 1).

O teor de C contido na forma de AH (C_{AH}) foi calculado a partir da equação: $C_{AH} = C_{SH} - C_{AF}$, onde C_{SH} é o teor de C contido na forma de substâncias húmicas (sendo estas AH e AF) e C_{AF} é o teor de C contido na forma de AF. O teor de C presente na forma de material orgânico insolúvel (C_{IN}) foi obtido por:

$C_{IN} = C - C_{SH}$, onde C é o teor de carbono na amostra.

3.2.8 *Extração e caracterização de AH*

Os AH foram extraídos das amostras carbonosas originais (C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC) e de amostras tratadas com solução HNO_3 25%, seguindo metodologia descrita no item 3.2. As amostras de AH, após separação dos AF, foram purificadas com solução de HF/HCl 5% / 5% sob agitação mecânica de 2 horas, repetindo-se três vezes o procedimento⁵⁸. A massa remanescente (AH purificado) foi lavada com água destilada (3 x), deixada sob repouso durante uma noite e seca em estufa a vácuo a 60°C. As soluções de AF foram purificadas por passagem em resina XAD-8 e posteriormente eluídas com solução de NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$. O eluato foi acidificado com solução HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ até pH 2,0 e mantendo-se a agitação mecânica durante 3 horas para assegurar a protonação dos grupos carboxílicos. Após a agitação, os AF foram dialisados em membrana de corte de 1 kDa (Sigma Aldrich) até teste negativo para cloreto $AgNO_3$, sendo secos em estufa a 60°C⁵⁹.

Os AH purificados (Figura 7) foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia no infravermelho (FTIR) conforme descrição no item 3.2.1. Os AF purificados foram caracterizados por espectroscopia de FTIR.

A caracterização dos AH foi realizada conforme metodologia descrita anteriormente nos itens 3.2.2 e 3.2.3.

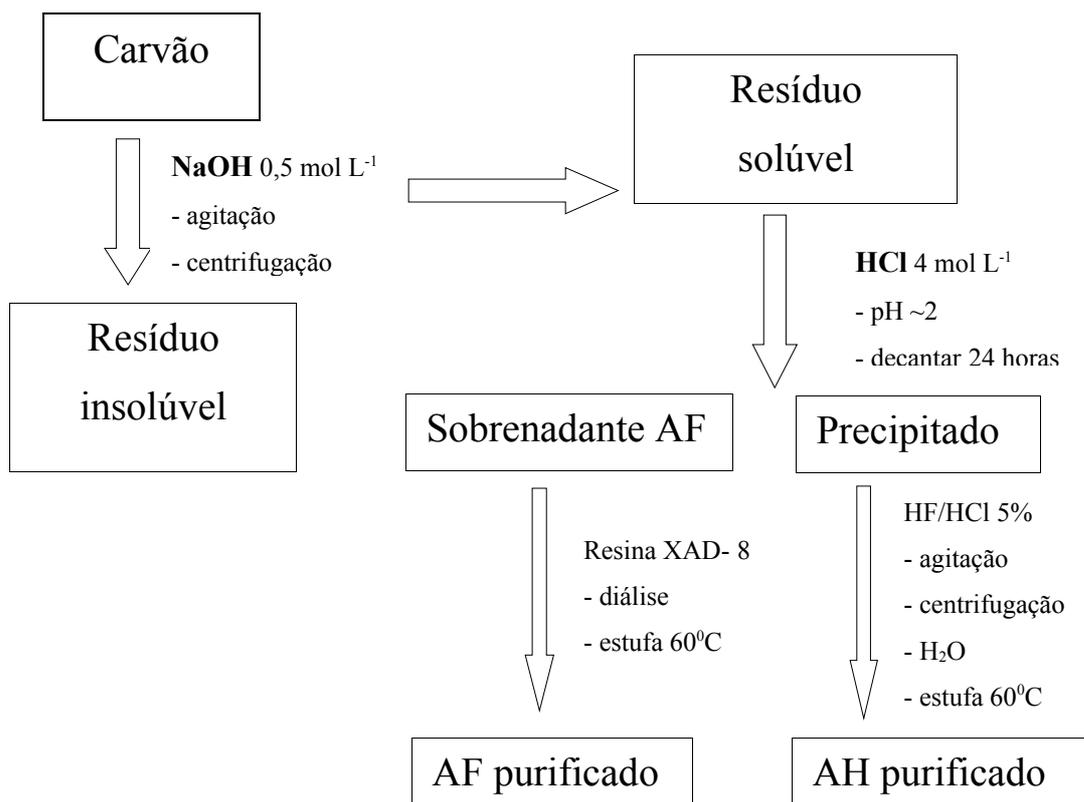


Figura 7: Fluxograma de extração, quantificação e purificação de AF e AH.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HNO₃

Para a amostra C-MTR o teor de C foi de 412 g kg⁻¹ e o teor de N foi 5,5 g kg⁻¹ (Tabela 2). Esses resultados, associados ao teor de cinzas de 54 % caracterizam essa amostra como de baixo rank, conforme esperado para carvões da bacia carbonífera do Estado de Santa Catarina^{4,5}. A razão C/N de 75 nesse carvão indica uma baixa concentração de estruturas nitrogenadas, o que é usual para amostras carbonosas⁶⁰.

A amostra R-MTR apresentou menores teores de C e de N e maior teor de cinzas do que seu respectivo carvão *ROM (Run of Mine)*, C-MTR (Tabela 2). A menor proporção da fração orgânica observada no rejeito era esperada e se deve ao procedimento de beneficiamento do carvão. Nesse processo a que é submetido o carvão *ROM*, as frações do carvão de maior poder calorífico (também chamadas de co-Produtos) são separadas por flotação em meio aquoso¹². O rejeito carbonoso (também chamado de sucata) por conter maior teor de cinzas, permanece precipitado e é separado das outras frações¹².

Interessante observar que a razão C/N de R-MTR é menor do que a de C-MTR (Tabela 2), indicando que no processo de beneficiamento do carvão *ROM* ocorre um enriquecimento relativo (ainda que discreto) de estruturas contendo nitrogênio.

As amostras R-FOR e RBC apresentaram menores teores de C e de N do que R-MTR e maior teor de cinzas (Tabela 2). A baixa proporção de fração orgânica nesses rejeitos em comparação à R-MTR se deve provavelmente à composição dos respectivos carvões *ROM*, os quais não foram objeto desse estudo.

Em geral os teores de N foram coerentes com os usualmente observados em carvões do sul do Brasil⁶⁰. Em comparação com a matéria orgânica de solos esses valores indicam uma matéria orgânica pobre em estruturas nitrogenadas¹⁹.

Tabela 2: Composição elementar e teor de cinzas das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.

Matrizes	C	H	N	C/N	Cinzas
					%
	g kg⁻¹				
C-MTR	412,0 (9,0)*	20,5 (3,7)	5,5 (0,8)	75 (11)	54
R-MTR	162,1 (9,0)	15,2 (0,1)	2,9 (0,1)	56 (0,3)	62
R-FOR	67,5 (3,4)	7,8 (0,4)	1,6 (0,1)	42 (2,1)	78
RBC	117,4 (11,1)	10,0 (0,1)	2,7 (0,6)	45 (6,0)	84

*: média (n=2) (desvio padrão).

A desmineralização de amostras terrestres com solução de HF 10% é em geral empregada para concentrar a fração orgânica da amostra e assim permitir a sua investigação por técnicas espectroscópicas, químicas e termogravimétricas, entre outras^{61,62}.

No presente estudo, após tratamento com solução de HF 10% todas as amostras apresentaram aumento dos teores de C, H e de N (Tabela 3), ocorrendo enriquecimento de C e de N de 1,3 a 3,8 vezes (Tabela 4). Esse tratamento, usualmente empregado em amostras de solos, solubiliza óxidos, silicatos e carbonatos, concentrando a fração orgânica⁵¹. Nas amostras C-MTR e R-MTR o teor de cinzas se reduziu a valores de 13 a 18% indicando eficiente solubilização da fração mineral, enquanto nas amostras R-FOR e RBC o teor de cinzas permaneceu relativamente elevado após tratamento com HF 10% (Tabela 3).

Tabela 3: Composição elementar, razão C/N, razão atômica H/C, e teor de cinzas após tratamento com HF 10% das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR, RBC.

Matrizes	C _{HF**}	H _{HF}	N _{HF}	C _{HF} /N _{HF}	H _{HF} /C _{HF}	Cinzas
						g kg ⁻¹
C-MTR _{HF}	644,8 (74)*	37,2 (1,8)	11,9 (2,0)	54 (3)	0,69 (0,1)	18
R-MTR _{HF}	621,2 (53)	37,0 (2,3)	10,7 (0,8)	58 (0)	0,71 (0,0)	13
R-FOR _{HF}	254,8 (7,0)	13,4 (2,6)	4,6 (0,3)	55 (7)	0,63 (0,1)	49
RBC _{HF}	158,1 (0,4)	9,3 (0,3)	3,6 (0,2)	44 (3)	0,70 (0,0)	46

*: média (n=2) (desvio padrão).

** : sub-índice HF: teores determinados após tratamento com HF 10%.

Esse comportamento diferenciado frente à solubilização da fração inorgânica está relacionado com a diferente composição mineral das amostras estudadas e que não foi determinada neste estudo. Provavelmente, devido à heterogeneidade mineral, os valores de M_R variaram consideravelmente entre as amostras (Tabela 4).

A amplitude de variação de C_R foi de 78 a 100 %, que são valores superiores aos observados usualmente em solos⁵¹. Esse fato se deve ao caráter mais condensado das estruturas orgânicas do carvão em comparação à matéria orgânica do solo e também à baixa associação organo-mineral nas amostras do presente estudo⁵⁰.

Após tratamento com HF 10% a razão C/N diminuiu em C-MTR (Tabelas 2 e 3) indicando um enriquecimento relativo de N na fração orgânica dessa amostra, confirmado pelo valor de R de 1,46. Possivelmente durante o tratamento com HF 10% ocorreram perdas preferenciais de compostos orgânicos ricos em C e pobres em N⁵¹. Comportamento inverso ocorreu com R-FOR, enquanto nas amostras R-MTR e RBC não ocorreu variação relevante desse parâmetro e o valor de R oscilou em torno de 1 (Tabela 4).

A razão atômica H/C_{HF} das amostras variou de 0,63 a 0,71 (Tabela 3) indicando a predominância de estruturas de carbono condensadas, como é esperado para o carvão⁵.

Tabela 4: Índices calculados após tratamento com HF 10% para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.

Matrizes	M _R	C _R	C _E	N _E	R
	(%)				
C-MTR	52,3(1,0)*	81 (8)	1,56 (0,4)	2,16 (0,1)	1,39 (0,1)
R-MTR	20,4 (1,1)	78 (5)	3,83 (0,2)	3,69 (0,2)	0,96 (0,0)
R-FOR	26,6 (2,0)	100 (0)	3,77 (0,1)	2,87 (0,2)	0,76 (0,1)
RBC	61,3 (6,4)	82 (2)	1,35 (0,2)	1,33 (0,1)	1,03 (0,0)

*: média (n=2) (desvio padrão).

M_R= percentual de massa remanescente após tratamento com HF; C_R= C recuperado após tratamento com HF; C_E, N_E= enriquecimento de C e N após tratamento com HF; R= relação entre a razão C/N antes e após tratamento com HF.

Em relação à fração orgânica, as amostras C-MTR e R-MTR apresentaram os maiores teores de C_{HF} (621 a 644 g kg⁻¹) e de N_{HF} (11 g kg⁻¹) (Tabela 3). Nas amostras R-FOR e RBC os teores foram de 255 e 158 g kg⁻¹ para C_{HF} e 3,6 a 4.6 g kg⁻¹ para N_{HF}, respectivamente.

4.1.1. Composição química das matrizes avaliada por FTIR

Os espectros de FTIR das amostras apresentaram as seguintes bandas de absorção (Figura 6a) e suas respectivas atribuições: três bandas na região entre 3709 a 3690 cm⁻¹, que corresponde aos estiramentos OH ligado a Al e a Si; banda na região entre 3411 cm⁻¹ devido ao estiramento OH; banda em 2920 e 2845 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C-H de alifáticos; banda na região de 1623 cm⁻¹ atribuída à deformação angular da água de hidratação; banda na região de 1028 cm⁻¹ devido ao estiramento Si-O³⁷; bandas em aproximadamente 560 e 472 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento Fe-O de Fe₂O₃⁵⁴.

Na amostra C-MTR, que contém o maior teor de C do grupo, as bandas referentes aos grupos inorgânicos foram comparativamente menos intensas do que as dos grupos orgânicos (Figura 6a).

O tratamento com HF 10% ao concentrar a fração orgânica, eliminou as bandas dos grupos dos minerais (região de 3709 a 3690 cm^{-1}) permitindo assim a identificação dos grupos orgânicos por FTIR (Figura 6b). Também a banda em 1623 cm^{-1} atribuída à água de hidratação dos minerais foi eliminada após tratamento com HF 10%;

As principais bandas identificadas e suas atribuições foram: pico em 3416 cm^{-1} devido a grupamentos OH; bandas em 3192-3045 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupos C-H de aromáticos; banda em 2920-2850 cm^{-1} devido ao estiramento C-H de alifáticos; banda em 1601 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C de aromáticos; banda em 1440 cm^{-1} devido à deformação C-H de alifáticos; pico em 1032 cm^{-1} atribuído ao estiramento da fração mineral Si-O.

Tabela 5: Intensidades relativas e índices de aromaticidade das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HF 10%.

Matrizes	IR ₃₂₀₀	IR ₂₉₂₀	IR ₁₇₀₆	IR ₁₆₀₈	IR ₁₅₄₀	IR ₁₄₃₀	IR ₁₂₅₀	IR ₁₀₃₀	I ₁₆₃₀ /I ₂₉₂₀
	(%)								
C-MTR _{HF}	1,2	27,8	n.d.	34,6	n.d.	15,7	15,7	2,3	1,1
R-MTR _{HF}	2,5	13,7	n.d.	48,4	n.d.	9,4	21,3	3,4	2,0
R-FOR _{HF}	2,5	13,5	n.d.	49,0	n.d.	9,5	21,9	3,0	2,2
RBC _{HF}	2,1	18,6	n.d.	42,3	n.d.	17,7	13,7	3,3	2,0

IR: intensidade relativa

n.d.: não detectado

A amostra C-MTR apresentou maiores intensidades das bandas para IR₂₉₂₀ e IR₁₄₃₀ e menores intensidades para IR₃₂₀₀ e IR₁₆₀₈ do que R-MTR (Tabela 5), indicando que a amostra de carvão ROM apresenta comparativamente maior proporção de grupamentos alifáticos do que o respectivo rejeito.

O enriquecimento de grupos aromáticos no rejeito após beneficiamento do carvão ROM é confirmado pelo maior valor de I₁₆₀₈/I₂₉₂₀ apresentado por R-MTR.

Em geral as amostras R-FOR e RBC apresentaram valores das intensidades relativas e de I₁₆₀₈/I₂₉₂₀ semelhantes aos de R-MTR (Tabela 5), sugerindo uma composição química semelhante entre os rejeitos estudados.

4.1.2 Comportamento térmico das matrizes carbonosas tratadas com HF

10%

As amostras de carvão tratadas com solução de HF 10% apresentaram termogramas relativamente semelhantes (Figura 9) e as curvas obtidas foram divididas em quatro principais regiões de acordo com a perda de massa ocorrida. No intervalo de temperatura entre 30 e 105°C, a perda de massa, que é devido à liberação da água adsorvida à amostra variou entre 1,02 a 6,52 % (Tabela 6).

No intervalo de temperatura de 105 a 435°C (Δm_1 , I e II) a perda de massa variou entre 4,49 e 6,22 % (Tabela 6) e corresponde à decomposição de grupos funcionais mais termo-lábeis, tais como grupos fenólicos e carboxílicos, estruturas alifáticas tipo alquil e O-alquil^{61,63}.

No intervalo de temperatura de 435 a 535 °C (Δm_2), a perda de massa variou entre 4,66 e 13,73%, enquanto no intervalo de 535 a 800° C (Δm_3) a perda de massa variou entre 7,16 e 12,84 % (Tabela 6). Na região de Δm_2 a perda de massa ocorre principalmente devido à decomposição de estruturas aromáticas, enquanto na região Δm_3 ocorre a decomposição de estruturas aromáticas polimerizadas⁶⁴. Nas amostras não tratadas com HNO₃ e nas amostras tratadas com HNO₃ 25% foi realizada adicionalmente a análise termogravimétrica até 1000°C. A perda de massa na região de 800 °C a 1000°C (Δm_4) (Tabela 6) corresponde à decomposição de estruturas aromáticas mais complexas do que as decompostas na região de Δm_3 .

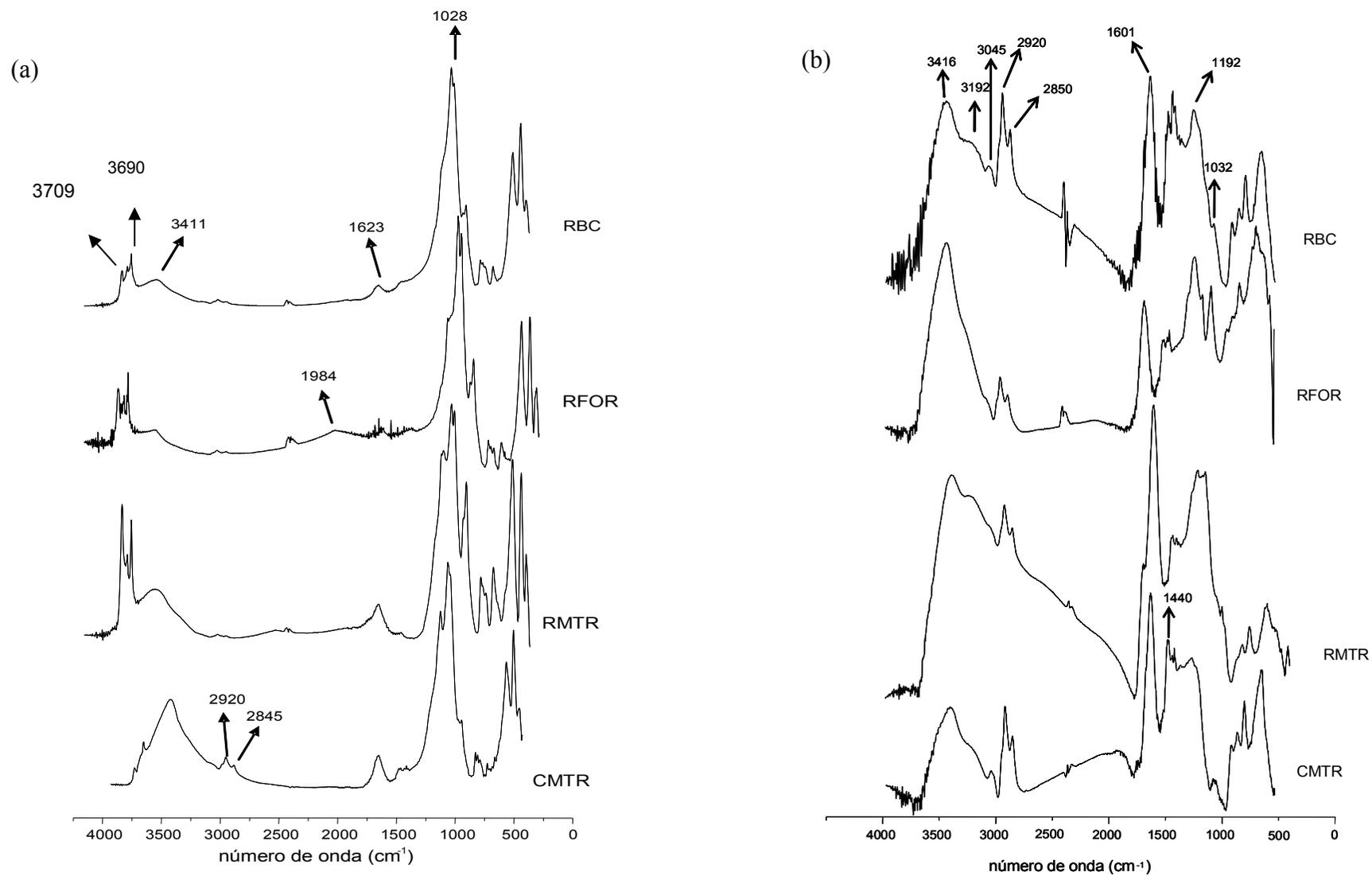


Figura 8: Espectros de FTIR das amostras carbonosas (a) e amostras carbonosas tratadas com solução de HF 10% (b), respectivamente.

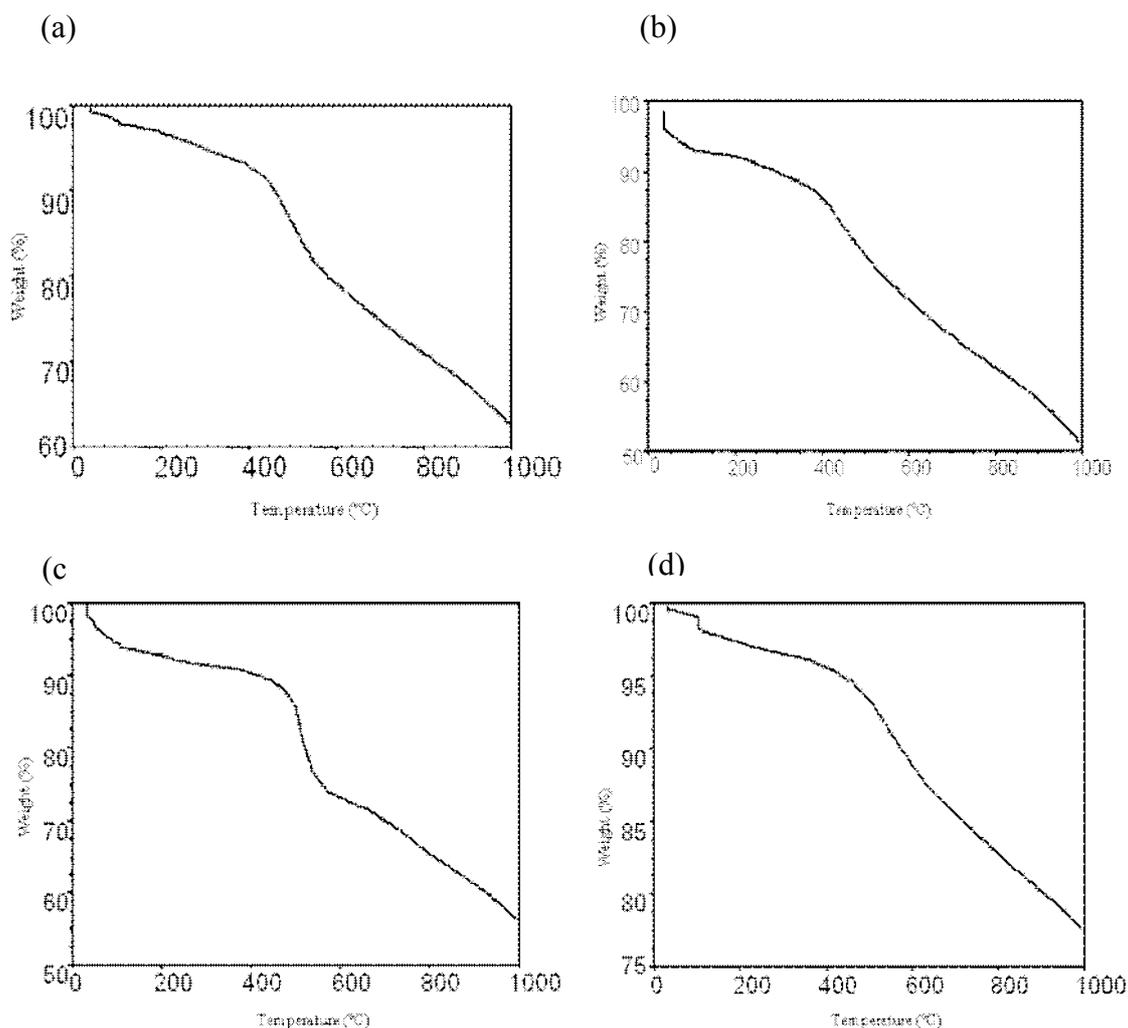


Figura 9: Termogramas das amostras C-MTR (a), R-MTR (b), R-FOR (c) e RBC (d) após tratamento com HF 10%.

A proporção de massa remanescente para $T > 800^{\circ}\text{C}$ foi de 70 a 82 % e em todas as amostras os valores foram superiores aos obtidos para os respectivos teores de cinzas (Tabela 3). A proporção de massa remanescente para $T > 1000^{\circ}\text{C}$ que variou entre 51 e 77% (Tabela 6) e também foi superior ao respectivo teor de cinzas. Infere-se, portanto, que após aquecimento a 1000°C todas as amostras ainda continham fração orgânica em sua estrutura. Essa fração extremamente termo-resistente é provavelmente constituída por estruturas condensadas², que são típicas para amostras carbonosas.

O índice $(\Delta m_3 + \Delta m_2)/\Delta m_1$, índice termogravimétrico (ITG I) é usualmente empregado no estudo da matéria orgânica de solos e informa sobre a termo-labilidade da fração orgânica até $T < 800^{\circ}\text{C}$. No presente estudo foi calculado também para as

amostras não tratadas com HNO₃ o índice $(\Delta m_4 + \Delta m_3 + \Delta m_2)/\Delta m_1$, que inclui a decomposição até 1000°C, designado de índice termogravimétrico II (ITG II).

O índice ITG I variou de 2,63 a 5,04, sendo o maior valor apresentado por R-MTR (Tabela 6). Os valores de ITG II variaram de 3,71 a 7,16 e foram sempre superiores aos respectivos ITG I. Novamente, a amostra R-MTR apresentou o maior valor, indicando a maior proporção de estruturas mais termo estáveis na região de 30 a 1000°C comparativamente às outras amostras. Na região de $T > 1000^\circ\text{C}$ a presença de estruturas orgânicas extremamente termo-estáveis pode ser estimada pela diferença entre o percentual de massa remanescente nessa temperatura e o teor de cinzas. Com exceção da amostra R-FOR em que essa diferença foi 7%, os valores variaram entre 32 e 44% (dados não mostrados). Portanto infere-se que as amostras C-MTR, R-MTR e RBC apresentam de 33 a 44% de estruturas orgânicas altamente termo-estáveis, e, portanto, muito condensadas.

Os valores de ITG I obtidos no presente estudo são bem superiores aos usualmente observados para matéria orgânica de solos (0,30 a 1,50)⁶⁵, o que é devido à presença de estruturas orgânicas mais complexas e condensadas nas amostras carbonosas⁶⁴ comparativamente à matéria orgânica de solos.

4.1.4 Rendimento do tratamento com HNO₃ e composição elementar das amostras após tratamento

Com exceção da amostra C-MTR, o rendimento (determinado gravimetricamente) após o tratamento com solução de HNO₃ não diferiu relevantemente entre as duas concentrações de ácido empregadas e variou entre 67 e 93 % (Tabelas 7 e 8).

Tabela 6: Perda de massa (%) na análise termogravimétrica em cinco intervalos de temperatura (ΔT), massa do resíduo para $T > 800^\circ\text{C}$ e massa do resíduo para $T > 1000^\circ\text{C}$ e índices termogravimétricos ITG I e ITG II para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com HF 10%

Amostra	Δ 30	Δm_0 30-105°C	Δm_1 I (%) ($\Delta T, ^\circ\text{C}$)	Δm_2 (%) ($\Delta T, ^\circ\text{C}$)	Δm_3 (%) ($\Delta T, ^\circ\text{C}$)	Δm_4 (%) ($\Delta T, ^\circ\text{C}$)	Resíduo (%) T > 800°C	Resíduo (%) T > 1000°C	IT	ITG I	ITG II
C CMTR _{HF}		1,62	6,22 (430-105)	11,08 (565-430)	10,27 (800-565)	8,85 (1000-800)	70,81	61,96		3,43	4,85
R RMTR _{HF}		6,52	5,18 (395-105)	13,30 (555-395)	12,84 (800-555)	10,96 (1000-800)	62,16	51,20		5,04	7,16
RF RFOR _{HF}		4,99	7,32 (485-105)	13,73 (580-485)	8,62 (800-580)	9,3 (1000-800)	65,34	56,04		3,05	4,32
RB RBC _{HF}		1,02	4,49 (470-105)	4,66 (535-470)	7,16 (800-535)	4,83 (1000-800)	82,67	77,84		2,63	3,71

Após tratamento com solução de HNO_3 25% a amostra C-MTR apresentou rendimento maior (92%) do que após tratamento com solução de HNO_3 11% (72%). Já para a amostra RBC, o rendimento após nitração foi elevado ($\pm 92\%$) independente da concentração do ácido, e indica que não ocorreu perda relevante de massa durante os dois tratamentos.

Para os rejeitos R-FOR e R-MTR o rendimento se situou em torno de 70 % (Tabelas 7 e 8), e a perda de massa pode ser atribuída à dissolução de parte da fração inorgânica, tal como pirita e carbonatos minerais presentes no carvão⁶⁶.

O tratamento com HNO_3 11% não promoveu aumento do teor de C nas amostras C-MTR, R-MTR e RBC, porém isso ocorreu na amostra R-FOR (Tabelas 2 e 7). Com exceção da amostra R-MTR ocorreu aumento do teor de N o que levou à diminuição da razão C/N que variou em torno de 15 a 48 para C-MTR_{11} , R-FOR_{11} e RBC_{11} (Tabela 7). Em contrapartida, para o rejeito R-MTR, o tratamento com solução de HNO_3 11% não foi eficiente em adicionar N à amostra uma vez que teor de N decresceu após tratamento (Tabelas 2 e 7). Consequentemente nessa amostra a razão C/N aumentou de 56 para 80. Quanto ao teor de H não foi observada uma tendência de variação em função do tratamento com HNO_3 11% (Tabelas 2 e 7).

Comportamento diferente foi observado para o tratamento com solução de HNO_3 25%. Ainda que duas amostras (C-MTR e R-MTR) tenham apresentado diminuição do teor de C após tratamento, em todas as amostras foi observado aumento do teor de N (Tabela 8). Os teores de N após tratamento com HNO_3 25% foram sempre superiores aos observados após tratamento com HNO_3 11% (Tabela 7), indicando que a solução mais concentrada promove uma incorporação mais efetiva de N na estrutura do carvão. Como esperado, a razão C/N foi menor nas amostras tratadas com HNO_3 25%, aproximando-se de valores apresentados para matéria orgânica de solos⁶⁶.

O tratamento com solução de HF 10% nas amostras tratadas com solução de HNO_3 11% promoveu aumento nos teores de C, H e N (Tabela 9), como já observado para as amostras não tratadas com ácido nítrico (Tabela 3). A razão C/N variou diferentemente entre as amostras com o tratamento com HF 10%. O valor R, $(\text{C/N})/(\text{C/N}_{\text{HF}})$, foi próximo à unidade para C-MTR_{11} , indicando que não houve enriquecimento relevante de N ou de C durante tratamento com HF 10% das amostras previamente tratadas com HNO_3 11% (Tabela 10). Para amostra R-FOR_{11} o valor calculado para R de 0,73 indica perda preferencial de N durante o processo com HF 10%.

Tabela 7: Rendimento ponderal do tratamento com solução de HNO₃ 11% e composição elementar das amostras C-MTR, R- MTR, R-FOR e RBC tratadas.

Matrizes	Rendimento	C	H	N	C/N
	(%)				
C-MTR ₁₁	72,43 (2,0)*	399,2 (5,5)	24,7 (0,9)	8,30 (0,5)	48 (2)
R-MTR ₁₁	68,63 (0,6)	159,9 (1,6)	15,3 (0,3)	2,00 (0,2)	80 (2)
R-FOR ₁₁	70,13 (0,8)	81,1 (2,1)	10,2 (0,2)	5,40 (0,3)	15 (1)
RBC ₁₁	92,48 (0,6)	121,2 (6,7)	6,90 (0,4)	5,10 (0,1)	24 (2)

*: média (n=2) (desvio padrão).

Tabela 8: Rendimento ponderal do tratamento com solução de HNO₃ 25% e composição elementar das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas,

Matrizes	Rendimento	C	H	N	C/N
	(%)				
C-MTR ₂₅	91,95 (6,3)*	368,8 (0,4)	18,6 (0,5)	26,3 (0,2)	14 (0)
R-MTR ₂₅	67,26 (2,6)	121,3 (1,2)	10,6 (0,5)	9,3 (0,1)	13 (0)
R-FOR ₂₅	73,48 (0,3)	79,8 (2,1)	8,0 (0,6)	7,4 (0,3)	11 (0)
RBC ₂₅	91,66 (0,4)	113,0 (1,7)	5,1 (0,2)	5,8 (1,1)	20 (4)

*: média (n=2) (desvio padrão).

Esse comportamento pode ser devido ao fato de parte do N não ter se ligado quimicamente à estrutura do carvão durante a reação com HNO₃ 11% e, portanto foi solubilizado no tratamento com HF 10%. Já para as amostras R-MTR₁₁ e RBC₁₁ o valor de R foi elevado e indica enriquecimento relativo de estruturas contendo N durante a concentração da fração orgânica com HF 10%. O índice M_R variou na ordem C-MTR > R-MTR > R-FOR > RBC (Tabela 10), e para as duas últimas, o valor de M_R foi menor do que para as amostras não tratadas HNO₃ (Tabela 4). No entanto, C_R foi elevado indicando que a perda de fração orgânica durante tratamento com HF não foi relevante (Tabela 9).

Tabela 9: Composição elementar após tratamento com HF 10% das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO₃ 11%.

Matrizes	C _{HF}	H _{HF}	N _{HF}	C/N _{HF}	H/C _{HF}
gkg⁻¹					
C-MTR _{11 HF}	747,4 (10)*	37,8 (1,0)	14,2 (1,4)	53 (6)	0,61(0,0)
R-MTR _{11 HF}	490,3 (10)	27,3 (0,7)	10,0 (0,8)	49 (5)	0,66 (0,0)
R-FOR _{11 HF}	613,2 (5,9)	29,2 (1,5)	29,8 (0,6)	21 (0)	0,57 (0,0)
RBC _{11 HF}	660,5 (5,6)	26,3 (1,0)	36,7 (0,4)	18 (0)	0,47 (0,0)

*: média (n=2) (desvio padrão).

Tabela 10: Índices calculados após tratamento com HF 10% para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO₃ 11%.

Matrizes	M _R	C _R	C _E	N _E	R
(%)					
C-MTR ₁₁	51,6 (2,6)*	97 (2)	1,87 (0,1)	1,71 (0,1)	0,91 (0,1)
R-MTR ₁₁	30,8 (5,8)	94 (3)	3,07 (0,0)	5,00 (0,1)	1,04 (0,2)
R-FOR ₁₁	12,6 (0,4)	96 (2)	7,56 (0,1)	5,51 (0,2)	0,73 (0,1)
RBC ₁₁	16,2 (4,1)	88 (6)	5,46 (0,3)	7,19 (0,3)	1,39 (0,1)

*: média (n=2) (desvio padrão). Legenda dos índices: ver Tabela 4.

Com exceção da amostra RBC, os teores de C_{HF} e N_{HF} foram maiores para as amostras tratadas com HNO₃ 25% (Tabela 11) quando comparadas às amostras tratadas com HNO₃ a 11% (Tabela 9). Na amostra RBC 25 o teor de N foi relativamente baixo e a razão C/N obtida foi menor do que a verificada previamente ao tratamento com HF 10% (Tabela 8). Conseqüentemente o valor R foi baixo indicando perdas preferenciais de N durante o tratamento com HF 10%, conforme já discutido para a amostra R-FOR tratada com HNO₃ a 11%. Para as outras três amostras a razão C/N_{HF} variou entre 14 e 16 e o índice R obtido está dentro do intervalo de 0,8 a 1,2 considerado satisfatório para solos⁵¹.

Tabela 11: Composição elementar após tratamento com HF 10% das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO₃ 25%.

Matrizes	C _{HF}	H _{HF}	N _{HF}	C/N _{HF}	H/C _{HF}
gkg⁻¹					
C-MTR _{25HF}	644,9 (1,0)*	28,1 (0,9)	45,6 (1,0)	14 (0)	0,52 (0,0)
R-MTR _{25HF}	583,3 (1,0)	21,9 (0,2)	38,8 (1,4)	16 (0)	0,45 (0,0)
R-FOR _{25HF}	546,3 (5,0)	24,5 (0,8)	40,3 (1,5)	14 (0)	0,53 (0,0)
RBC _{25HF}	572,2 (8,0)	25,8 (1,7)	11,8 (1,0)	47 (3)	0,55 (0,0)

*: média (n=2) (desvio padrão).

Os outros índices obtidos a partir do tratamento com HF 10% para as amostras tratadas com HNO₃ 25% (Tabela 12) apresentaram a mesma tendência de variação observada para as amostras tratadas com HNO₃ 11%. (Tabela 10).

A razão H/C_{HF} permite inferir sobre a aromaticidade da fração orgânica. Nas amostras tratadas com HNO₃ 11%, H/C_{HF} variou de 0,47 a 0,66 e nas amostras tratadas com HNO₃ 25% a variação foi de 0,45 a 0,55 (Tabelas 9 e 11, respectivamente). Nesse caso, a diminuição da razão H/C não indica um aumento da condensação aromática uma vez que o tratamento com HNO₃ não promove essa reação. Considerando-se que a concentração de N no carvão aumentou com o aumento da concentração de HNO₃, propõe-se que a inserção de N na estrutura ocorre sem a abertura do anel aromático, e diminui desta forma a razão H/C.

Tabela 12: Índices calculados após tratamento com HF 10% para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com solução de HNO₃ 25%.

Matrizes	M _R	C _R	C _E	N _E	R
(%)					
C-MTR _{25HF}	56,2 (4,6)*	98 (1)	1,75 (0,0)	1,73 (0,2)	1,00 (0,0)
R-MTR _{25HF}	19,0 (4,2)	91 (2)	4,81 (0,1)	4,17 (0,2)	0,81 (0,0)
R-FOR _{25HF}	13,4 (1,4)	91 (7)	6,85 (0,3)	5,44 (0,2)	0,82 (0,0)
RBC _{25HF}	17,1 (1,0)	92 (2)	5,38 (0,1)	2,03 (0,1)	0,42 (0,1)

*: média (n=2) (desvio padrão). Legenda dos índices: ver Tabela 4.

4.1.4 Composição química das amostras tratadas com HNO₃ avaliadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Nos espectros das amostras tratadas com solução de HNO₃ 11 e 25% (Figuras 8a e 9a respectivamente) as principais bandas de absorção apresentadas são: 3690 cm⁻¹ referentes ao estiramento Al-OH e Si-OH de caulinita; bandas em 3411-3434 cm⁻¹ atribuídas aos grupamentos OH; ombro na região de 3228 cm⁻¹ relativa ao estiramento C-H de grupos aromáticos; bandas em 2923-2845 cm⁻¹ referente ao estiramento C-H de alifáticos; banda em 1611 cm⁻¹ do estiramento de C=C de aromáticos; banda em 1036 cm⁻¹ referente ao estiramento Si-O e banda em 1028 e 945 cm⁻¹ atribuídas à vibração Al-OH da fração mineral.

Conforme já discutido anteriormente, o tratamento com HF 10% foi efetivo em reduzir a matriz inorgânica, e as bandas referentes aos estiramentos de Al-OH e Si-OH na região 3680 cm⁻¹ e a banda de Si-O na região de 1028 cm⁻¹ estão ausentes nos espectros das amostras tratadas com HNO₃ e com HF 10% (Figura 8b e 9b respectivamente). Nesses espectros, as principais bandas observadas e suas atribuições são: banda em 3411-3391 cm⁻¹ atribuída aos grupamentos OH; ombro em 3209 cm⁻¹ relativo ao estiramento C-H de aromáticos; bandas em 2923-2845 cm⁻¹ referente à deformação C-H de alifáticos; banda em 1703 cm⁻¹ relativo ao estiramento C=O do grupo carboxílico; banda em 1606-1590 cm⁻¹ relativo ao estiramento C=C de aromáticos; banda em 1535-1521 e 1338 cm⁻¹ relativo à conjugação do grupo NO₂ com o anel aromático⁶⁷; banda em 1278 cm⁻¹ devido ao estiramento C-O. Nas amostras R-FOR 11 (Figura 8b) e RBC 25 (Figura 9b) é possível observar banda em 1022 e 1036 cm⁻¹ devido ao estiramento Si-O indicando todavia a presença de fração mineral.

A presença de grupos carbonila e da ligação C-N, que não são observados nas amostras não tratadas com HNO₃ (Figura 6) revelam que a reação com solução de HNO₃ promove a incorporação de NO₂ nas amostras carbonosas e sua oxidação. Nos espectros das amostras CMTR₁₁, R-MTR₁₁ e RBC 25 tratadas com HF 10%, a pobre resolução do estiramento C-N na região de 1540 cm⁻¹ (Figuras 8b e 9b) é coerente com os elevados valores de C/N observados para essas amostras (Tabelas 9 e 11, respectivamente).

Em função do maior rendimento e da maior incorporação de N na estrutura após tratamento com HNO₃ 25%, as intensidades relativas dos espectros de FTIR foram calculadas apenas para essas amostras após o tratamento com HF 10%.

Comparativamente às amostras não tratadas com HNO₃ 25% (Tabela 5), as amostras nitradas apresentam em geral maiores valores para IR₁₇₀₆ e IR₁₅₄₀ (Tabela 13) confirmando a funcionalização e nitração da estrutura. Em contrapartida, o índice I₁₆₀₈/I₂₉₂₀ aumenta após reação com HNO₃ 25%, apesar de os valores de IR₂₉₂₀ e de I₁₆₀₈ diminuírem após este tratamento. Esses resultados confirmam que tanto a nitração como a oxidação da amostra ocorreram sem rompimento do anel aromático.

As amostras C-MTR 25 e R-MTR 25 apresentaram maiores valores para IR₃₂₀₀, e IR₃₀₄₅ e menor valor para IR₂₉₂₀ do que os outros dois rejeitos (Tabela 13). Esses resultados, ao lado do maior índice I₁₆₃₀/I₂₉₂₀ sugerem maior condensação aromática do que as outras amostras, o que é confirmado pelo menor valor de H/C_{HF} para C-MTR 25 e R-MTR 25 em comparação a R-FOR 25 e RBC 25 (Tabela 11). A amostra RBC apresentou o menor valor de IR₁₅₄₀ do grupo analisado, indicando a baixa inserção de N na estrutura o que é confirmado pela maior C/N_{HF} apresentado por essa amostra (Tabela 11). Comparando-se os valores das intensidades relativas antes e após tratamento com HNO₃ 25 % (Tabelas 5 e 13, respectivamente) observa-se que o valor de IR₃₂₀₀ diminui após tratamento com HNO₃ 25 %, indicando diminuição da proporção de grupos –C-H de aromáticos. Este resultado corrobora a hipótese que a inserção de NO₂ na estrutura ocorreu no anel aromático.

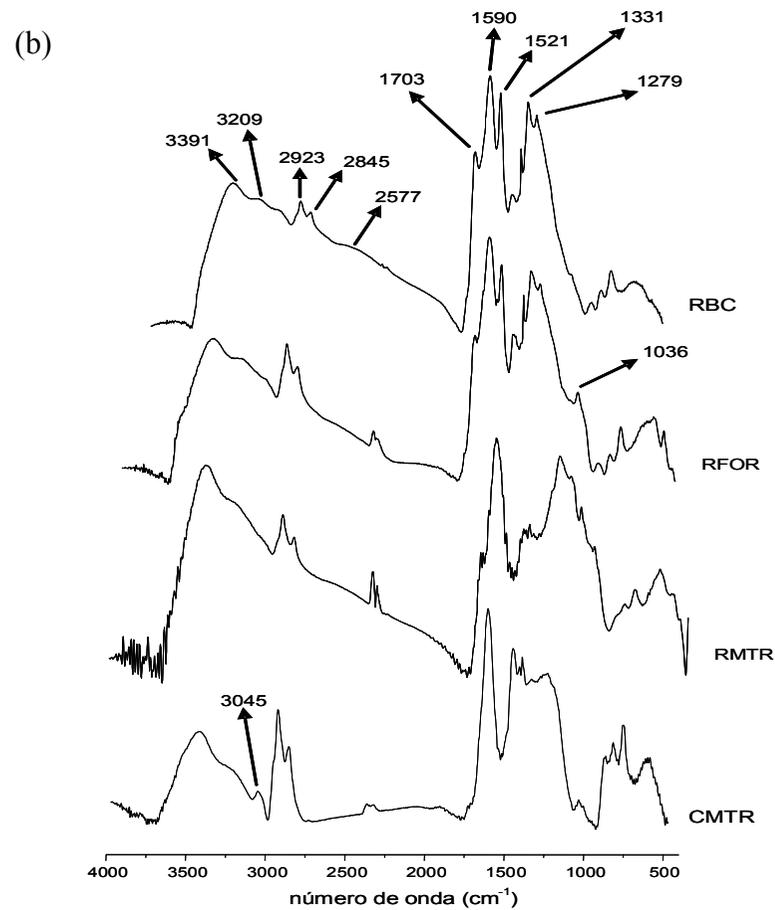
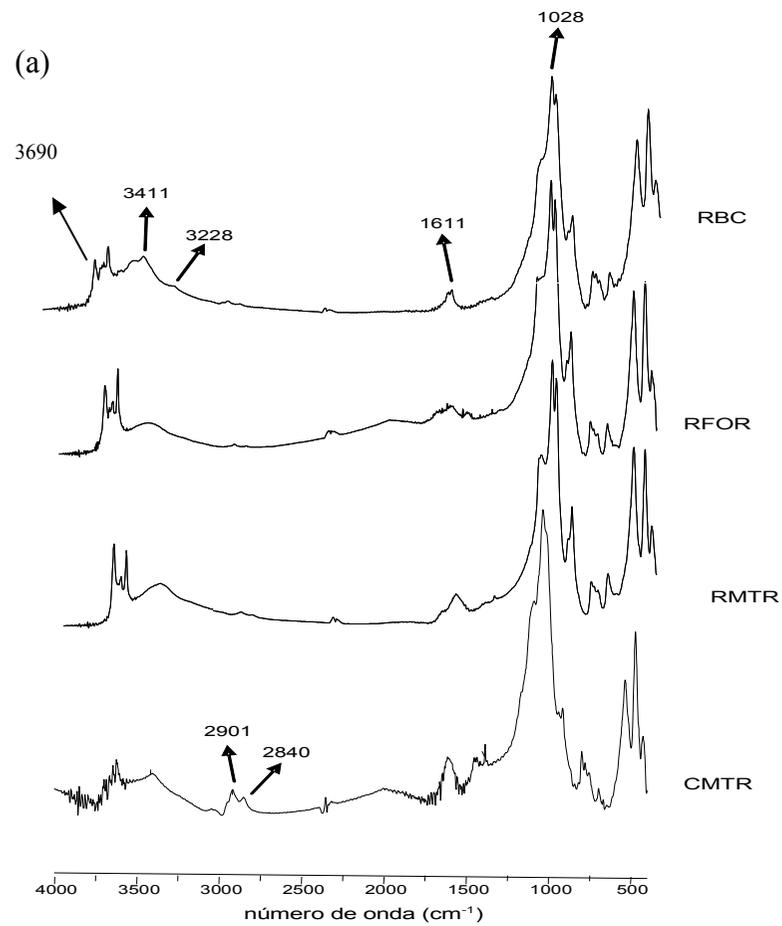


Figura 10: Espectros de FTIR das amostras carbonosas tratadas com solução HNO_3 11% (a) e amostras carbonosas tratadas com solução HNO_3 11% e posterior tratamento com HF 10% (b).

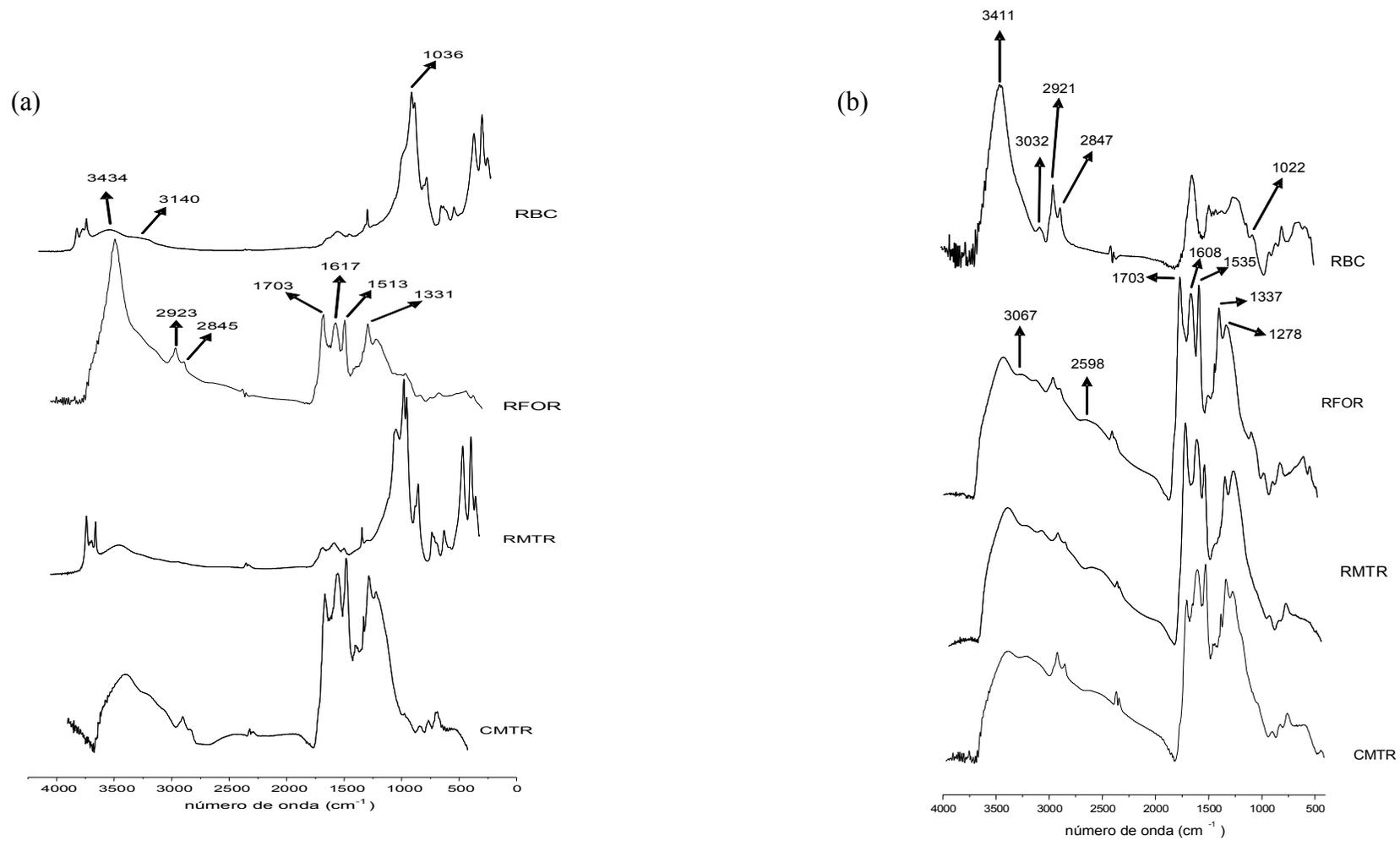


Figura 11: Espectros de FTIR das amostras carbonosas tratadas com solução HNO₃ 25 % (a) e amostras carbonosas tratadas com solução HNO₃ 25% e posterior tratamento com HF 10% (b).

Tabela 13: Intensidades relativas e índices de aromaticidade das amostras C-MTR 25, R-MTR 25, R-FOR 25 e RBC 25 determinados nas amostras tratadas com solução de HF 10%.

Matrizes	IR ₃₂₀₀	IR ₃₀₃₀	IR ₂₉₂₀	IR ₁₇₀₆	IR ₁₆₀₈	IR ₁₅₄₀	IR ₁₄₃₀	IR ₁₃₃₀	IR ₁₂₅₀	IR ₁₀₃₀	I ₁₆₃₀ /I ₂₉₂₀
(%)											
C-MTR	1,1	1,1	4,1	19,6	20,3	18,1	3,7	16,5	16,4	n.d.	4,9
R-MTR	0,4	0,8	2,2	28,6	20,5	16,7	n.d.	14,3	16,5	n.d.	9,4
R-FOR	n.d.	n.d.	5,7	23,1	17,7	17,1	2,3	16,2	12,5	5,4	3,1
RBC	n.d.	n.d.	17,7	11,8	22,0	8,2	10,6	n.d.	16,5	11,4	1,2

n.d.: não detectado

4.1.5 Comportamento térmico das amostras tratadas com HNO₃

Na região de $30 < T < 105^{\circ}\text{C}$ a perda de massa no aquecimento sob ar sintético foi de 1,05 a 7,90% indicando baixo teor de unidade nas amostras. As amostras tratadas com HNO₃ diferiram das amostras não tratadas por apresentarem um uma região adicional de perda de massa no termograma (Figuras 10 e 11). No intervalo entre 105 e 440 °C foram observadas duas regiões: de 105 a 220°C (Δm_1 I) e de 220 a 440°C (Δm_1 II). A ocorrência dessa diferenciação no intervalo de 105 a 440 °C pode ser associada à inserção de grupos funcionais e/ou oxidação das estruturas, tornando as amostras mais termo-lábeis após tratamento com HNO₃. Com exceção das amostras RBC, as amostras tratadas com HNO₃ 25%, cujo teor de N foi mais elevado, apresentaram maiores valores de Δm_1 I, e de Δm_1 II do que as amostras tratadas com HNO₃ 11% (Tabela 6). Esses resultados confirmam que o tratamento com solução mais concentrada de HNO₃ é mais eficiente em funcionalizar a amostra carbonosa.

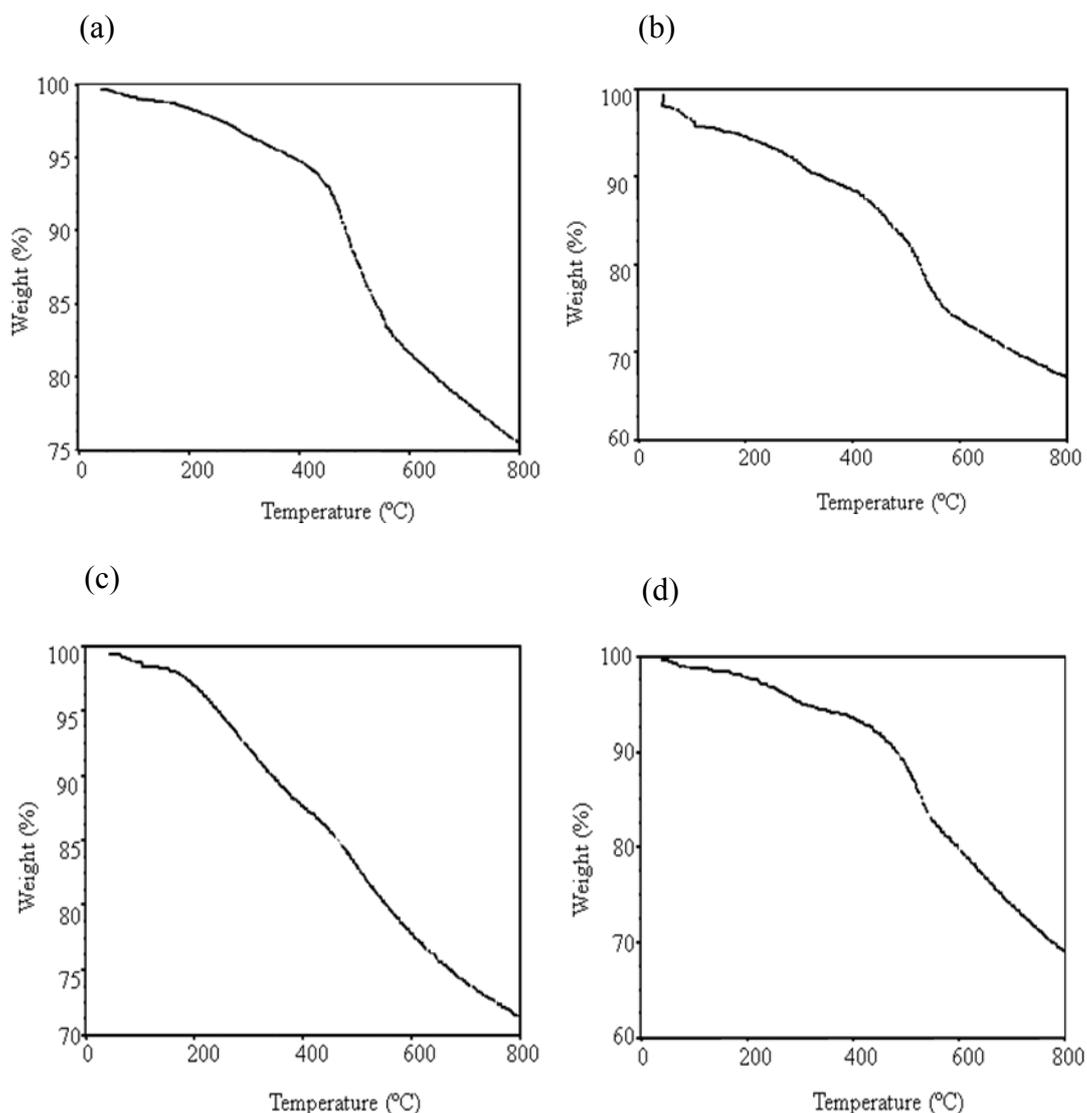


Figura 12: Termogramas das amostras C-MTR (a), R-MTR (b), R-FOR (c) e RBC (d) tratadas com HNO₃ 11% após tratamento com HF 10%.

Excetuando a amostra CMTR₁₁, os valores de ITGI foram menores do que os observados nas amostras não tratadas, enquanto que para todas as amostras tratadas com HNO₃ 25 % os valores de ITG I foram menores do que nas amostras originais (Tabela 6). Estes resultados indicam aumento da termolabilidade após tratamento com ácido nítrico. Essa afirmação é confirmada pelos valores de ITG II (Tabela 6). Para a amostra RBC, ITG I diminuiu após tratamento com HNO₃ 11% e aumentou após tratamento com 25% (Tabela 6). Esses resultados são coerentes com os valores de C/N_{HF} de 18 e 47, obtidos nessa amostra após os tratamentos com HNO₃ 11% e 25%, respectivamente.

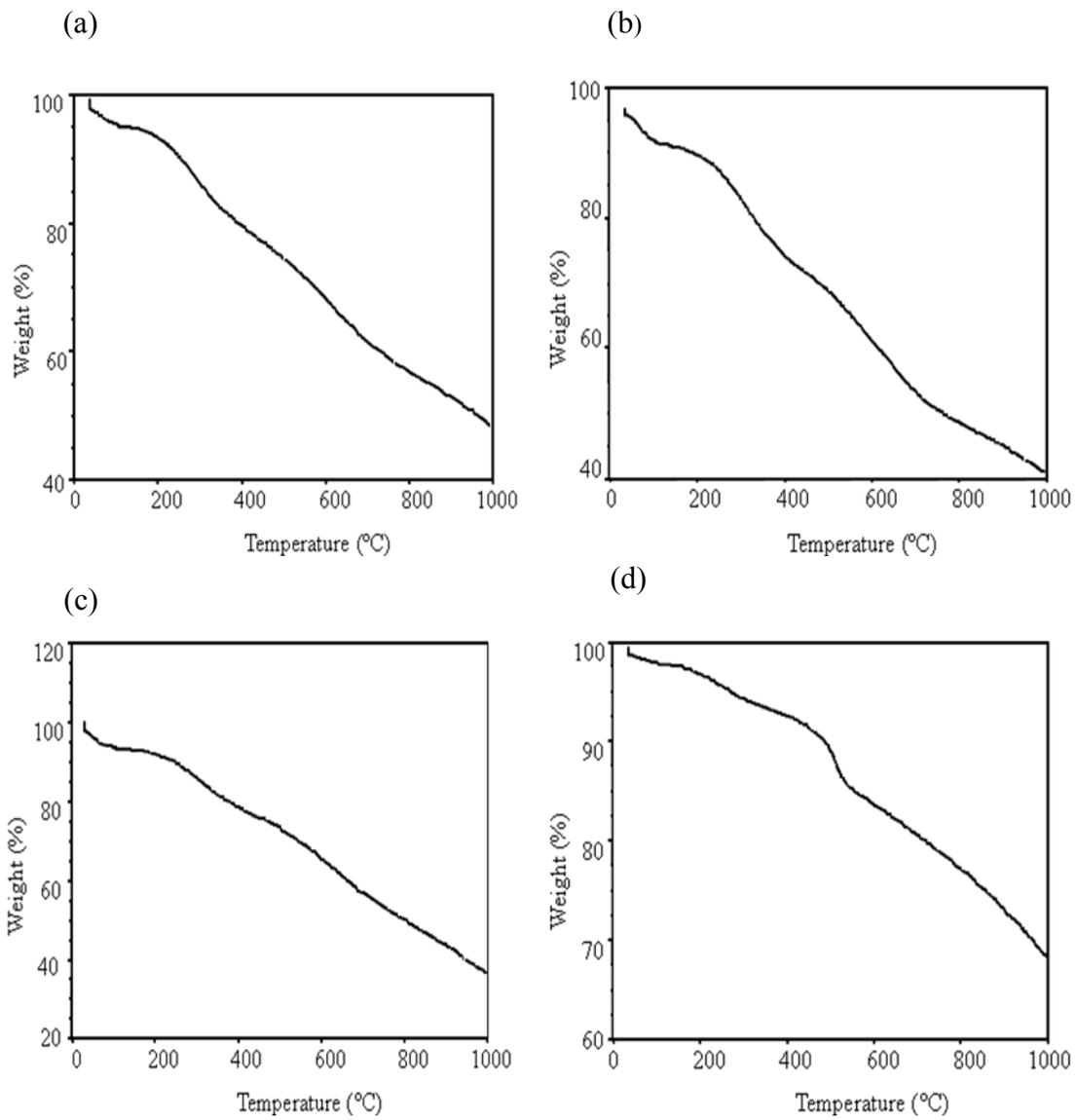


Figura 13: Termogramas das amostras C-MTR (a), R-MTR (b), R-FOR (c) e RBC (d) tratadas com HNO_3 25% após tratamento com HF 10%.

Tabela 14: Perda de massa (%) na análise termogravimétrica em seis intervalos de temperatura (ΔT), massa do resíduo para $T > 800^{\circ}\text{C}$ e massa do resíduo para $T > 1000^{\circ}\text{C}$ e índices termogravimétricos ITG I e ITG II para as amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC tratadas com HF 10%

4.1.7 Proposta de reações ocorridas durante tratamento com HNO₃

Amostra	Δ 3030-105 ^o C	Δm_0 ($\Delta T, ^\circ C$)	Δm_1 I(%) ($\Delta T, ^\circ C$)	Δm_1 II(%) ($\Delta T, ^\circ C$)	Δm_2 (%) ($\Delta T, ^\circ C$)	Δm_3 (%) ($\Delta T, ^\circ C$)	Δm_4 (%) ($\Delta T, ^\circ C$)	Resíduo (%) T >800 ^o C	Resíduo (%) T >1000 ^o C	IT	ITG I	ITG II
CMTR 11 _{HF}	1,05	0,42 (221-105)	4,66 (453-221)	11,06 (582-453)	7,32 (800-582)	—	75,54	—	3,62	—		
RMTR 11 _{HF}	4,09	3,93 (283-105)	4,98 (446-283)	13,90 (582-446)	4,80 (800-582)	—	68,31	—	2,10	—		
FOR 11 _{HF}	1,34	1,37 (196-105)	8,13 (439-196)	14,58 (696-439)	3,14 (800-696)	—	71,45	—	1,86	—		
RBC 11 _{HF}	3,60	3,90 (246-105)	10,56 (464-246)	14,06 (692-464)	5,22 (800-692)	—	61,66	—	1,33	—		
CMTR 25 _{HF}	4,58	2,94 (245-105)	11,22 (400-245)	17,9 (685-400)	7,14 (800-685)	7,06 (1000-800)	49,16	49,16	1,77	2,27		
RMTR 25 _{HF}	7,90	5,42 (280-105)	2,48 (425-280)	31,68 (710-425)	4,16 (800-710)	7,48 (1000-800)	41,26	41,26	4,54	5,48		
FOR 25 _{HF}	5,14	6,96 (275-105)	9,30 (390-275)	17,46 (655-390)	2,54 (800-655)	22,1 (1000-800)	58,60	36,50	1,23	2,59		
RBC 25 _{HF}	1,69	2,70 (240-105)	3,79 (105-240)	6,21 (490-470)	8,11 (800-490)	9,73 (1000-800)	77,03	67,30	2,20	3,70		

A partir dos resultados obtidos pelas análises espectroscópica, elementar e termogravimétrica, pretende-se propor uma rota mecanística para as reações ocorridas durante o tratamento com solução de HNO₃. Após tratamento a razão H/C decresce ou permanece constante, não indicando que tenha havido ruptura do anel aromático durante o processo (Tabelas 9 e 11). O valor de IR₂₉₂₀, intensidade relativa referente à ligação C-H de alifáticos, diminui (Tabelas 5 e 13), indicando que a proporção desses grupos funcionais também decresce. Por sua vez, a intensidade relativa referente à carbonila, IR₁₇₀₈ aumenta, indicando que ocorreu oxidação da estrutura. Também a intensidade relativa da ligação C-N do grupo NO₂ conjugado com o anel aromático (IR₁₅₄₀) aumenta e a de IR₃₂₀₀ diminui indicando a inserção de N na estrutura. Por fim, a termoestabilidade das amostras diminui após tratamento com HNO₃ o que pode ser associado à funcionalização da estrutura.

Considerando-se esses resultados, é possível empregar o mecanismo proposto por Fong⁴⁹ (Figura 12) para ilustrar as reações ocorridas: a oxidação ocorre nos grupos alifáticos, formando aldeídos e ácidos carboxílicos substituídos no anel (Reação 1), oxidação de grupos metilênicos e estruturas fenólicas forma cetonas (Reação 2) e ocorre formação de quinonas (Reação 3).

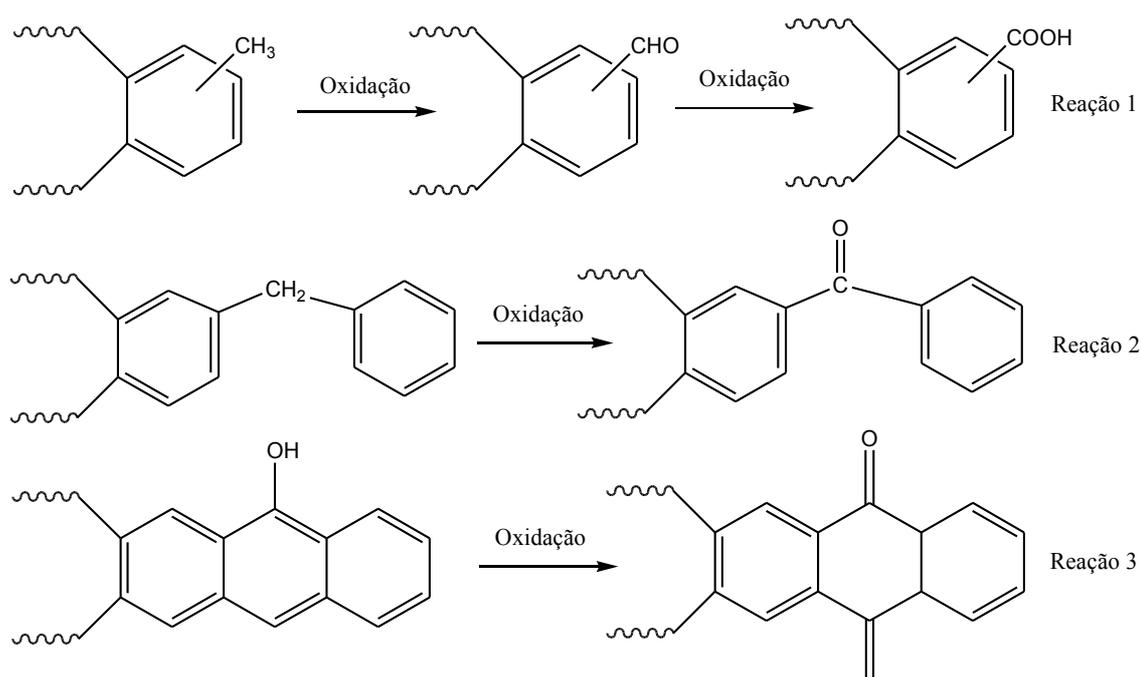


Figura 14: Possíveis reações de oxidação durante o processo de nitração (adaptado de Fong et al.,⁴⁹).

Com relação à inserção de N nas amostras carbonosas, é proposto o mecanismo de nitração de grupos aromáticos conforme apresentado na Figura 13. No mecanismo proposto na Figura 13, é necessária a presença de ácido sulfúrico (Reação 1) como catalisador da reação. No tratamento com ácido nítrico empregado no presente estudo não foi adicionado H_2SO_4 , porém este pode ser oriundo da própria amostra carbonosa, que possui pirita (FeS_2)⁵. A pirita quando em presença de um agente oxidante e sob aquecimento gera ácido sulfúrico¹⁶ que dessa forma atua como catalisador.

O ácido sulfúrico promove a protonação da hidroxila do ácido nítrico formando o íon nitrônio (Reação 2). O íon formado é atacado pela liga dupla do anel aromático ligando-se assim a ele (reação 3). O meio ácido promovido pelo ácido sulfúrico remove o hidrogênio do anel mantendo assim sua aromaticidade e inserindo o grupo NO_2 (Reação 4).

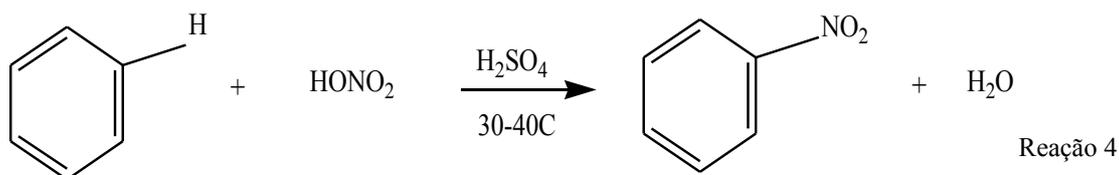


Figura 15: Proposta mecanística para a nitração de cadeias aromáticas nas amostras de carvão⁶⁸.

4.2 DISTRIBUIÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NAS AMOSTRAS CARBONOSAS E CARACTERÍSTICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS GERADOS

4.2.1. Distribuição de substâncias húmicas nas amostras carbonosas e características dos ácidos húmicos gerados

O teor de C_{SH} das amostras carbonosas variou entre 1,86 e 5,54 g kg⁻¹ (Tabela 14), representando 0,5 a 4,2 % do teor de carbono total presente na amostra. (Tabela 14). Esses resultados são coerentes com amostras carbonosas onde o C se encontra predominantemente na forma reduzida⁶⁶. Nessas amostras, os teores de C_{AH} foram relativamente baixos e não ultrapassaram o valor de 2,8 g kg⁻¹ (Tabela 14). Os rejeitos apresentaram maiores teores de C_{SH} e maior valor para C_{SH}/C_T do que o carvão *ROM*. Portanto no beneficiamento do carvão, o rejeito separado apesar de ser mais rico em fração inorgânica (Tabela 2), apresenta a fração orgânica menos condensada e mais oxidada do que o que o carvão *ROM*. Esse enriquecimento se dá principalmente na fração de ácidos húmicos, uma vez a razão C_{AH}/C_{SH} é maior nas três amostras de rejeito em comparação à de carvão *ROM* (Tabela 14).

O teor de C_{SH} aumentou após a nitração em todas as amostras e variou de 19 a 35 g kg⁻¹ (Tabela 14), corroborando os resultados obtidos por Fong⁴⁹ em carvões da Malásia. Portanto, a oxidação das amostras por meio do tratamento com HNO_3 resultou em aumento do teor de SH. O enriquecimento em SH após nitração foi de 3,4 a 8,6 para os rejeitos e de 15 vezes para o carvão *ROM* (dados não mostrados). A proporção C_{SH}/C_T conseqüentemente aumentou oscilando entre 7,6 e 31% nas amostras tratadas com HNO_3 . Apesar do maior enriquecimento em SH após nitração, a amostra C-MTR 25 apresentou a menor razão C_{SH}/C_T do grupo estudado, indicando maior resistência em gerar substâncias húmicas após a reação com HNO_3 .

O aumento no teor de SH após tratamento com HNO₃ se manifestou nas duas frações analisadas (AF e AH) sendo, porém, mais pronunciado na fração de AH. A proporção C_{AH}/C_{SH} que oscilou entre 5 a 48 % nas amostras carbonosas originais passou a 60 e 84% após a reação com HNO₃ (Tabela 14).

Os teores de C e de N nos ácidos húmicos extraídos após a nitração foram semelhantes entre as amostras e oscilaram entre 54 e 59 % e entre 3,7 e 4,0 %, respectivamente (Tabela 15). A razão C/N variou entre 14 e 16. Esses valores são coerentes com os valores usualmente observados para AH de solos^{69,70}.

Tabela 15: Teor de C alocado nas substâncias húmicas (C_{SH}), nos ácidos fúlvicos (C_{AF}) e nos ácidos húmicos (C_{AH}), proporção de C_{SH} em relação ao C da amostra total (C_{SH}/C_T) e proporção de C_{AH} das SH (C_{AH}/C_{SH}) nas amostras CMTR, RMTR, RFOR e RBC não tratadas e após tratamento com solução HNO₃ 25%.

Matrizes	C _{SH}	C _{AF}	C _{AH}	C _{SH} /C _T	C _{AH} /C _{SH}
	(gC. kg ⁻¹)			(%)	
C-MTR	1,86 (0,05)*	1,76 (0,11)	0,10	0,45	5,4
C-MTR 25	27,92 (0,99)	10,67 (1,03)	17,25	7,6	61,8
R-MTR	5,54 (0,7)	2,70 (0,6)	2,84	3,4	48,7
R-MTR 25	19,07 (0,96)	3,64 (0,44)	15,42	15,7	80,9
R-FOR	2,63 (0,41)	2,40 (0,2)	0,23	3,9	8,7
R-FOR 25	22,51 (0,61)	3,69 (0,25)	18,81	28,2	83,6
RBC	4,89 (1,71)	3,18 (0,18)	1,71	4,2	35,0
RBC 25	34,59 (1,25)	14,18 (5,4)	20,40	30,6	59,5

*: média (n=2) (desvio padrão)

Tabela 16: Composição elementar de ácidos húmicos extraídos das matrizes carbonosas após nitração.

M	Matriz	C (%)	N(%)	C/N
	AH C-MTR ₂₅	56,8	3,94	14
A	AH R-MTR ₂₅	58,4	3,72	16
A	AH R-FOR ₂₅	54,0	3,92	14
	AH RBC ₂₅	54,1	3.71	15

As principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras tratadas com ácido HNO₃, e suas respectivas atribuições foram: um pico na região de 3393 cm⁻¹ correspondente ao estiramento dos grupos O-H; banda em 3225-3070 cm⁻¹ correspondente ao estiramento assimétrico C-H dos grupos aromáticos; 2921-2844 cm⁻¹ estiramento simétrico C-H dos grupos alifáticos; banda em torno de 1713 cm⁻¹ devido ao estiramento C=O do grupo carbonila; banda em 1613 cm⁻¹ devido ao estiramento C=C de aromáticos; banda em 1526 e 1533 cm⁻¹ relativo ao estiramento C-N e conjugação do grupo NO₂ ligado ao anel aromático⁶⁷; banda em 1351 cm⁻¹ atribuída à deformação de C-H de alifáticos; banda em 1248 cm⁻¹ devido ao estiramento C-O e deformação O-H, ambos de grupos COOH; banda em 1080 cm⁻¹ referente ao estiramento da Si-O de impurezas minerais. A presença da banda em 1526 cm⁻¹ evidencia que a durante o tratamento com solução de HNO₃ 25% ocorreu incorporação de NO₂ no AH conforme já verificado em outros carvões do sul do Brasil³⁷.

O valor de intensidade relativa dos AH obtida para uma dada banda foi em geral semelhante entre as amostras R-FOR e RBC (Tabela 16), indicando que após tratamento com HNO₃ os AH dessas matrizes apresentam composição química semelhante. Esses resultados corroboram os dados da razão C/N (Tabela 15). Já o AH de CMTR apresentou menores valores para IR₁₇₁₃ e IR₁₆₃₀ e maior valor para IR₁₅₂₆ do que o R-MTR (Tabela 16). Esses resultados ao lado dos valores de razão C/N indicam que o AH do rejeito, que apresenta maior proporção de grupos aromáticos, foi mais suscetível à oxidação, porém incorporou menos nitrato do que o AH do respectivo carvão ROM (Tabelas 15 e 16). Adicionalmente, o índice I₁₆₀₈/I₂₉₂₀ foi maior para AH

de R-MTR, seguindo o mesmo comportamento observado para a fração orgânica das matrizes carbonosas (Item 4.1.2).

Os índices de aromaticidade dos AH (Tabela 16) obtidos por FTIR variaram de 6,5 a 15 e são maiores que os índices de aromaticidade dos AH de solos^{71,62}.

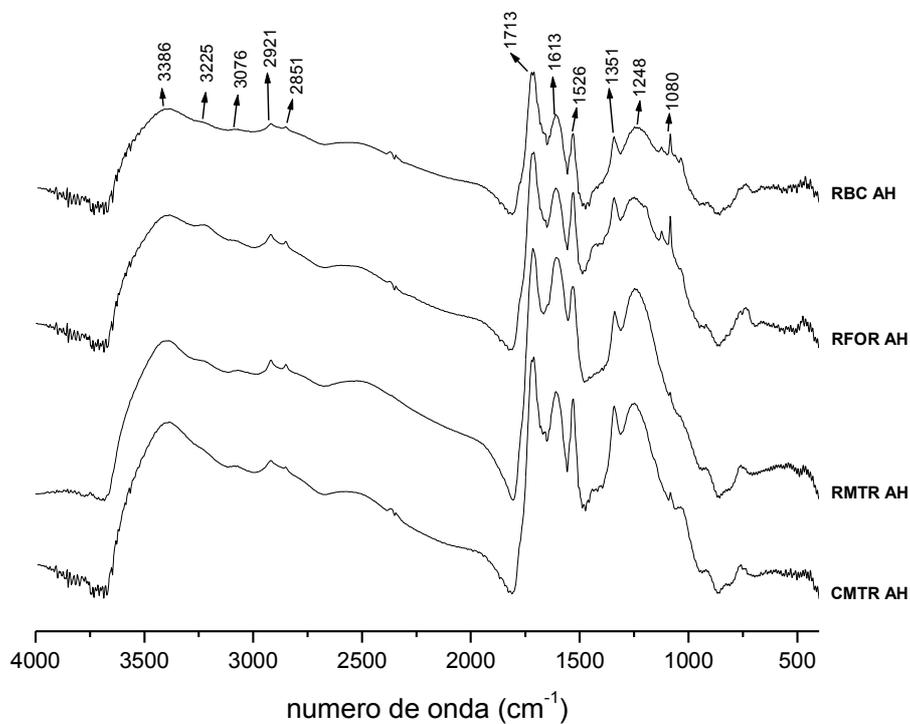


Figura 16: Espectros de FTIR de AH extraídos das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC após tratamento com solução de HNO₃ 25%.

Tabela 17: Intensidades relativas e índices de aromaticidade dos ácidos húmicos das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.

Matrizes	IR₃₀₇₀	IR₂₉₂₀	IR₁₇₁₃	IR₁₆₁₀	IR₁₅₂₆	IR₁₃₃₈	IR₁₂₄₈	IR₁₀₈₀	I₁₆₃₀/I₂₉₂₀
	(%)								
AH C-MTR _{25%}	0,7	2,1	29	21	18	13	13	n.d.	10
AH R-MTR _{25%}	0,8	1,6	32	24	16	10	14	n.d.	15
AH R-FOR _{25%}	0,8	3,1	33	20	15	11	11	3,9	6,5
AH RBC _{25%}	0,7	2,8	30	20	16	12	11	5,0	9,3

As principais bandas de absorção nos espectros de FTIR dos AF extraídos das amostras tratadas com HNO₃ 25 e suas respectivas atribuições foram: um pico na região de 3431 cm⁻¹ correspondente ao estiramento dos grupos O-H; 2921-2853 cm⁻¹ estiramento simétrico C-H dos grupos alifáticos; 1715 cm⁻¹ devido ao estiramento C=O do grupo carbonila; 1633 cm⁻¹ devido ao estiramento C=C de aromáticos; 1381 cm⁻¹ devido ao estiramento C-H e 1041 cm⁻¹ devido ao estiramento Si-O. A banda de absorção referente ao estiramento C-N não foi identificada e portanto não confirma inserção de -NO₂ no AF. A análise elementar dessa fração não foi realizada devido ao seu baixo rendimento e portanto não foi possível confirmar essa constatação.

Os valores de I₁₆₀₈/I₂₉₂₀ foram 22, 16, 14 e 9,6 para AF CMTR₂₅, AF R-MTR₂₅, AF R-FOR₂₅ e AF RBC₂₅ respectivamente. Em geral os valores foram superiores aos observados nos respectivos AH o que sugere que os AF possuem caráter mais aromático do que os AH, e seguindo comportamento observado para AH e AF de solos^{37,72}.

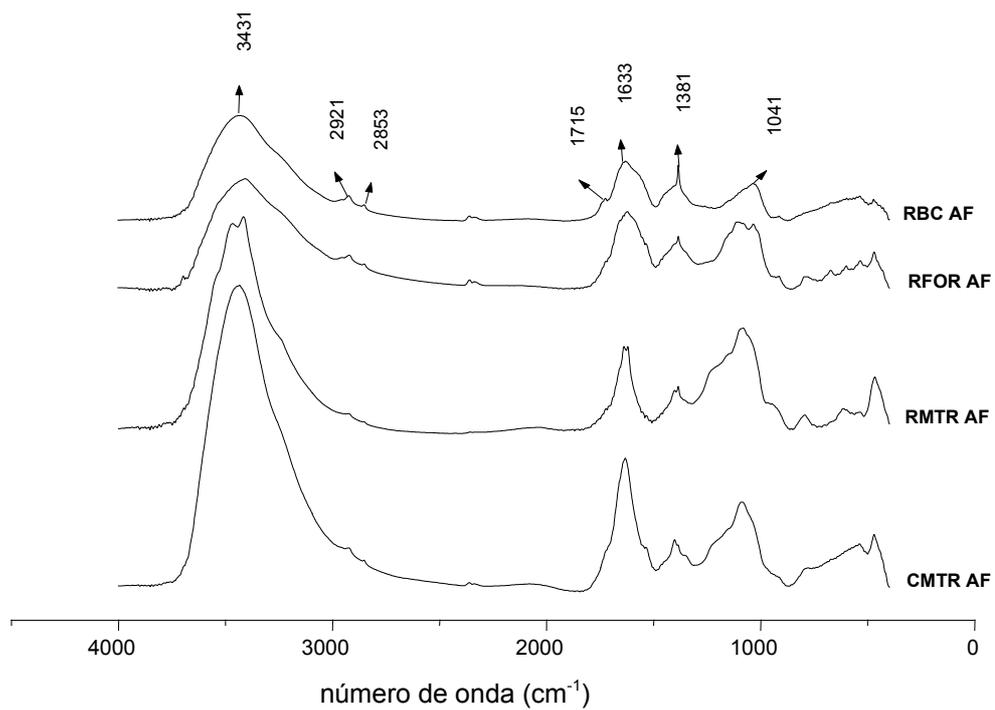


Figura 17: Espectros de FTIR de AF extraídos das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC após tratamento com solução de HNO_3 25%.

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do tratamento com solução HF 10% foi possível observar a concentração da fração orgânica das amostras, por meio do aumento dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Simultaneamente, ocorreu diminuição dos teores de cinzas após esse tratamento ácido.

A nitração das amostras resultou em incremento dos teores de nitrogênio, e promoveu a oxidação das mesmas, funcionalizando a estrutura dos carvões.

O tratamento de matrizes carbonosas com soluções de HNO₃ sob refluxo para a geração de substâncias húmicas (SH) foi satisfatório uma vez que aumentou a proporção de SH extraível de 3 a 9 vezes. Esse resultado está relacionado ao aumento da funcionalidade e à inserção de nitrogênio na estrutura das matrizes durante o tratamento.

Nesse aspecto, a solução de HNO₃ em maior concentração (25%) foi mais efetiva do que a de concentração de 11% e os rejeitos, apesar do menor teor de C e do maior grau de aromaticidade responderam melhor ao tratamento.

O aumento no teor de SH após tratamento com HNO₃ se verificou principalmente na fração de ácidos húmicos (AH) (60 a 84%), em cuja estrutura houve inserção do grupo nitro. Os AH gerados apresentaram composição química semelhante à de AH de solos, porém um maior grau de aromaticidade. A proporção de ácidos fúlvicos foi relativamente baixa e não foi identificada a presença de N na sua composição.

A inserção de nitrogênio ocorreu possivelmente nos anéis aromáticos e a toxicidade desses compostos gerados deve ser investigada em testes futuros com bioindicadores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível: <http://www.dnpm.gov.br> (acessado em 17 de setembro de 2012).
2. Levandowski, J.H.; Petrologia e geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001-ST- RS, bacia do Paraná. Tese de Mestrado. Faculdade de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
3. Portal Brasil. Disponível: <http://www.brasil.gov.br> (acessado em 27 de junho de 2013).
4. ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf. (acessado em 02 de julho de 2013).
5. Kalkreuth, W.; Holz, M.; Kern, M.; Machado, G.; Mexias, A.; Silva, M. B.; Willet, J.; Finkelman, R.; Burger, H. *Int. J. Coal Geo.*, **2006**, 68, 79-116
6. Fallavena, V. L. V.; Determinação da material mineral por tratamento térmico e dos teores de formas de enxofre por peroxidação do carvão brasileiro. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2011.
7. Rubio, J.; Tessele, F. *Mineral Engineering*, **1997**, 10 671-679.
8. Gomes, A. J. P.; Cruz, P. R.; Borges, L. P. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. Capítulo XI. Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. CPRM, Brasília p. 577-601, 2003.
9. Müller, A. A. Perfil Analítico do carvão. 2ª Ed. Departamento Nacional de Produção Mineral. Porto Alegre: 1987, Cap. 1. Aspectos Gerais p 11-24.
10. Krebs, A. S. J.; Possa, M. V.; CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) **2008**.

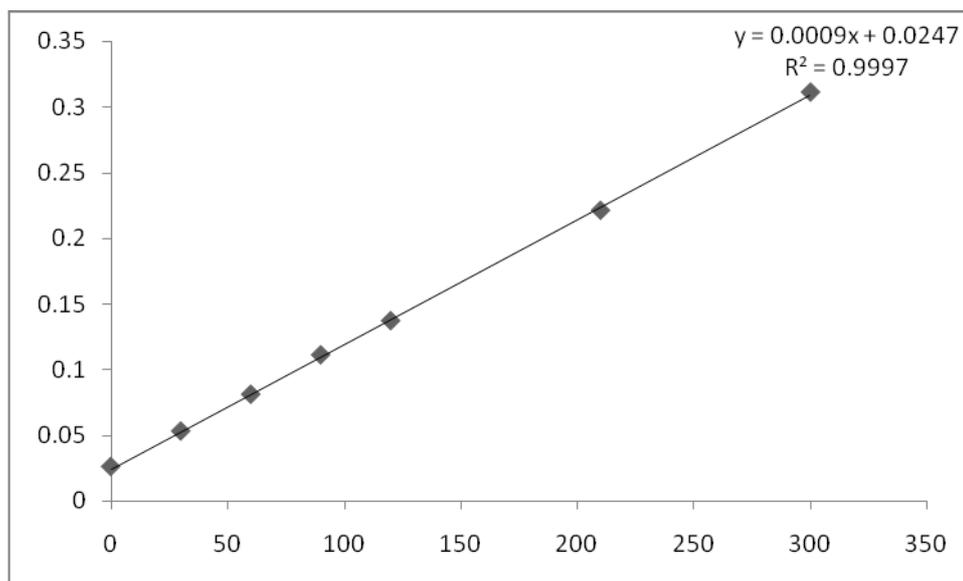
11. Sampaio, R. S. Produção de metais com biomassa plantada. Belo Horizonte. LabMídia, **2001** pg. 164.
12. Feil, N. F.; Neto, F. J. K. *Produto & produção*, **2008**, 9, 136-152.
13. Nascimento, F. M. F.; Mendonça, R. M. G.; Macedo, M. I. F.; Soares, P. S. M. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) **2002**.
14. Machado, L. A.; Schneider, I. A. H. *R. Esc. Minas*, **2008**, 61, 329-335.
15. Inda, A. V.; Quinões, O. R. G.; Giasson, E.; Bissani, C. A.; Dick, D. P.; Nascimento, P. C. *Ci. Rural*, **2010**, 40, 1060-1067.
16. Campos, M. L.; Almeida, J. A.; Silveira, C. B.; Gatiboni, L. C.; Albuquerque, J. A.; Mafra, A. L.; Miquelluti, D. J.; Filho, O. K.; Santos, J. C. P. *Rev. Ci. Agrovet.*, **2010**, 9, 198-205.
17. Vigânico, E. M.; Produção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
18. Féris, L. A. Utilização do subproduto do beneficiamento do carvão na remoção de poluentes em meio aquoso. Tese de doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
19. Dick, D.P.; Novotny, E.H.; Dieckow, J.; Bayer, C. *Química da matéria orgânica do solo, Capítulo XI. In: Química e mineralogia do solo, parte II. Aplicações*. Melo, V.F. & Alleoni, R.F., eds. 2009.
20. Schaumann, G. E. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* **2006**, 169, 145-156.
21. Pimenta, A. S.; Santana, J. A. S.; Anjos, R. M.; Benites, V. M.; Araujo, S. O. *Rev. Ver.*, **2009**, 4, 1-11. Disponível em <http://www.revista.gvaa.com.br>.
22. Piccolo, A. *Soil Sci.* **2001**, 166, 810-832.
23. Piccolo, A. *Adv. Agron.* **2002**, 75, 57-134.
24. Canellas, L. P.; Santos, G. A.; Moraes, A. A.; Rumjanek, V. M.; Olivares, F. L. *R. Bras. Ci. Solo*, **2000**, 24, 741-750.
25. Passos, R. R.; Ruiz, H. A.; Mendonça, E. S.; Cantarutti, R. B.; Souza, A. P. *R. Bras. Ci. Solo*, **2007**, 31, 1119- 1129.
26. Schiavo, J. A.; Canellas, L. P.; Martins, M. A. *R Bras. Ci. Solo*, **2007**, 31, 1153-1162.

27. Primo, D. C.; Menezes, R. S. C.; Silva, T. O. *Sci. Plena*, **2011**, 7.
28. Cunha, T. J. F.; Madari, B. E.; Canellas, L. P.; Ribeiro, L. P.; Benites, V. M.; Santos, G. A. *R. Bras. Ci. Solo*, **2009**, 33, 885-893.
29. Tejada, M.; Gonzalez, J. L. *Soil & Til. Res.*, **2007**, 93, 197-205.
30. Yagi, R.; Ferreira, M. E.; Cruz, M. C. P.; Barbosa, J. C. *Sci. Agr.*, **2003**, 60, 549-557.
31. Aita, C.; Giacomini, S. J. *R. Bras. Ci. Solo*, **2008**, 32, 2101-2111.
32. Clasen, H. A. C.; Lessa, R. T.; Kaemmerer, M.; Koetz, P. R. *Rev. Bras. Agro.*, **1998**, 1, 35-40.
33. Vaughan, D.; Malcolm, R. E.; Ord, B. G. In: Vaughan, D.; Malcolm, R. E. (Edt.); Dordrecht: Kluwer Academic, **1985**, p. 77-108.
34. Rosa, C. M.; Castilhos, R. M. V.; Vahl., L. C.; Castilhos, C. C.; Pinto, L. F. S.; Oliveira, E. S.; Leal, O. A. *R. Bras. Ci. Solo*, **2009**, 33, 959-967.
35. Canellas, L. P.; Moraes, A. A.; Rumjanek, V. M.; Amaral Sobrinho, N. M. & Santos, G. A. *Ci. Rural*, **1999**, 29, 21-26.
36. Ibarra, J. V.; Orduna, P. *Fuel*, **1986**, 65.
37. Dick, D. P.; Mangrich, A. S.; Menezes, S. M. C.; Pereira, B. F. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 177-182.
38. Del Rio, J. C.; Gonzalez- Vila, F. J.; Martin, F. Verdejo, T. *Org. Geochem.* **1994**, 22, 885-891.
39. Gonzalez-Vila, F. J.; Martin, F.; Del Rio, J. C.; Fründ, R. *Sci Total Env.*, **1992**, 117/118, 335-343.
40. Smith, R. C.; Howard, H.C. *J. Agr. Food and Chem.* **1935**, 57, 512-516.
41. Fuchs, W.; Polansky, T. S.; Sandhoff, A. G. *Ind. And Eng. Chem.*, **1943**, 35.
42. Calemma, V.; Iwanski, P.; Rausa, R.; Girardi, E. *Fuel*, **1994**, 73.
43. Juan, R.; Ruiz, C.; Andrés, J. M.; Estévez, M. *Fuel*, **1990**, 69.
44. Pang, L. S. K.; Vassalo, A. M.; Wilson, M. A. *Adv. Org. Geochem.*, **1989**, 16, 853-864.
45. Butuzova, L.; Krzton, A. Bazarova, O. *Fuel*, **1998**, 77, 581-584.
46. Dong, L.; Yuan, Q.; Yuan, H. *Fuel*, **2006**, 85, 2402-2407.

47. Lawson, G. J.; Stewart, D. *Humic Substances II*. P. John Wiley & Sons Ltd. 1989.
48. Trompowsky, P. M.; Benites, V. M.; Madari, B. E.; Pimenta, A. S.; Hockaday, W. C.; Hatcher, P. G. *Org. Geochem.*, **2005**, 36, 1480-1489.
49. Fong, S. S.; Seng, L.; Chong, W. N.; Asing, J.; Faizal, M.; Nor, M.; Pauzan, A. S. M.; *J. Braz. Chem. Soci.* **2006**, 17, 582.
50. Gonçalves, C. N.; Dalmolin, R. S. D.; Dick, D. P.; Knicker, H.; Klamt, E.; Koegel-Knabner, I. *Geoderma*, **2003**, 116, 373-392.
51. Dick, D. P.; Gonçalves, C. N.; Dalmolin, R. S. D.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kögel-Knabner, I.; Simões, M. L., Martin-Neto, L. *Geoderma*, **2005**, 124, 319-333, 2005.
52. Tan, K. H.; *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. Marcel Dekker: New Youk, **2003**.
53. Farmer, V. V.; *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society: London, **1974**.
54. Chefetz, B.; Hatcher, P.; Hadar, Y.; Chen, Y. *J. Env. Qual.*, **1996**, 25, 776-785.
55. Gerzabek, M. H.; Antil, R. S.; Kögel-Knaber, I.; Knicker, H.; Kirchmann, H.; Haberhauer, G. *Eur. J. Soil Sci.* **2006**, 57, 485.
56. Dick, D. P.; Leite, S. B.; Dalmolin, R. S. D.; Almeida, H. C.; Knicker, H. *Sci. Agric.*, **2011**, 68, 175-181.
57. Benites, V. M.; Mendonça, E. S.; Schaeffer, C. E. G. R.; Novotny, E. H.; Reis, E. L.; Ker, J. C. *Geoderma*, **2005**, 127,104-113.
58. Dick, D. P.; Gomes, J.; Rosinha, P. B. *Ver. Bras. de Ci. Solo*, **1998**, 22, 603-611.
59. Dick, D. P.; Burba, P.; Herzog, H. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, 10, 140-145.
60. Kalkreuth, W.; Holz, M.; Mexias, A.; Balbinot, M.; Levandowski, J.; Finkelman, R. Burger, H. *Int. J. Coal Geo.* **2010**.
61. Potes, M. L.; Dick, D. P.; Dalmolin, R. S. D.; Knicker, H.; Rosa, A. S. *R. Bras. Ci. Solo*, **2010**, 34, 23-32.
62. Santana, G. S.; Dick, D. P.; Jacques, A. V. A.; Chitarra, G. S. *R. Bras Ci. Solo*, **2011**, 35, 461-472.
63. Critter, S. A. M. and Airoidi, C. *J. Braz. Chem.*, **2006**, 17, 1250-1258.
64. Speight, J. G. *In: Mineral Matter, Handbook of Coal Analysis*. John Wiley & Sons. New Jersey, **2005**.

65. Silva, I. R.; Mendonça, E. S.; *Matéria orgânica do solo*. In: Novais, R. F.; Alvarez, V. H.; Barros, N. F.; Fontes, R. L. F. F.; Cantarutti, R. B.; Neves, J. C. L. Fertilidade do solo. Viçosa: SBCS, 2007.
66. White, C. M. *Energy & Fuels*, **2005**, 19.
67. Pavia, D. L.; Kriz, G. S.; Lampmann, G. M.; Vyvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 1ª Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2010
68. Solomons, T. W. G. *Química orgânica* 6ª Ed. LTC, 1996.
69. Miranda, C. C.; Canellas, L. P.; Nascimento, M. T. R. *Bras. Ci. Solo*, **2007**, 31, 905-916.
70. Schiavo, J. A.; Busato, J. G.; Martins, M. A.; Canellas, L. P. *Sci. Agric.*, **2009**, 66, 353-360.
71. Dias, B. O.; Silva, C. A.; Soares, E. M. B.; Bettiol, W.; Guerreiro, M. C.; Belizário, M. H. R. *Bras. Ci. Solo*, **2009**, 33, 885-894.
72. Castilhos, R. M. V.; Dick, D. P.; Castilhos, D. D.; Morselli, T. B. A. G.; Costa, P. F. P.; Casagrande, W. B.; Rosa, C. M. R. *Bras. Ci. Solo*, **2008**, 32, 2669-2675.

APÊNDICE 1



Apêndice 1: Curva de calibração utilizada na quantificação de carbono nos extratos alcalinos (SH) e nos ácidos fúlvicos (AF).