



Tema: Gestão de meio ambiente e recuperação e tratamento de rejeitos

## ESTUDO ALTERNATIVO PARA UTILIZAÇÃO DO REJEITO GERADO DURANTE O BENEFICIAMENTO DE CARVÃO MINERAL: OBTENÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES\*

Renzon Daniel Cosme Pecho<sup>1</sup>  
Eduardo de Albuquerque Brocchi<sup>2</sup>  
Deborah Pinheiro Dick<sup>3</sup>

### Resumo

O consumo do carvão mineral no mundo se encontra em aumento nos últimos anos, devido ao aumento dos preços dos combustíveis fósseis. No caso do Brasil, o carvão mineral é de baixa qualidade contendo, por exemplo, elevado teor de cinzas. Desta forma, o beneficiamento do carvão mineral gera uma quantidade grande de rejeito (RJ) que em contato com a água da chuva é responsável pela conhecida formação da drenagem ácido. Alguns trabalhos vêm sendo propostos para contornar este inconveniente, alguns voltados para o aproveitamento do enxofre contido, outros pensando na geração de um possível condicionador de solos ou ainda na obtenção de absorventes para tratamento de efluentes. Dentro deste contexto, o presente trabalho estuda uma possível utilização do rejeito de carvão mineral do sul de Brasil através da extração de Ácido Húmico (AH) e a subsequente utilização deste no tratamento de efluentes. O trabalho reporta o uso da eletrooxidação do RJ seguido da caracterização do AH obtido por análise elementar e espectroscopia de <sup>13</sup>C RMN CP/MAS. A etapa de aplicação do AH foi conduzida através de uma avaliação sobre a remoção de Pb<sup>2+</sup> contido em uma solução sintética. A extração do AH consumiu cerca dos 12% da massa do RJ e a sua caracterização indicou um componente aromático de 54%, seguido pelos grupos alifáticos (34%). A proporção de grupos contendo oxigênio foi relativamente da ordem de 6% de O-álquilo, 3% de COO- e 3% de C=O.

**Palavras-chave:** Rejeito de carvão mineral; Remoção; Ácido húmico.

### STUDY FOR ALTERNATIVE USE OF WASTE GENERATED DURING THE PROCESSING OF COAL: OBTAINING HUMIC ACID, CHARACTERIZATION AND USE IN THE TREATMENT OF WASTEWATER

#### Abstract

The consumption of coal in the world is increasing in the last years, due to the rising prices of fossil fuels. In the case of Brazil, the coal is a low grade containing, for example it doesn't contents a high proportion of ash. Thus, the beneficiation of coal generates a lot of waste (RJ) which contacted rainwater, is responsible for the known formation of acid drainage. Some works have been proposed to circumvent this drawback, some focus on the use of contained sulfur, others thinking in the generation of a potential soil conditioner or in obtaining absorbents for wastewater treatment. Within this context, this paper studies a possible use of waste coal in southern Brazil by extracting Humic acid (HA) and subsequent use in the treatment of this effluent. The paper reports the use of electro-oxidation of RJ followed by characterization of HA obtained by elemental analysis and NMR spectroscopy <sup>13</sup>C CP / MAS. The step of applying the AH was conducted through a review of the removal of Pb<sup>2+</sup> contained in a synthetic solution. The extraction of HA consumed about 12% by weight of RJ and characterization indicated an aromatic component of 54%, followed by aliphatic groups (34%). The proportion of oxygen-containing groups was relatively order of 6 % O - alkyl, 3% 3% COO- and C = O.

**Keywords:** Reject coal; Removal; Humic acid.

<sup>1</sup> Doutor em engenharia de materiais e processos químicos, Pós-doutorado, DEMa, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Doutor em metalurgia extrativa, Professor associado, departamento de engenharia de materiais, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Doutora em Agronomia, Professor associado IV, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, RS, Brasil.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



# 1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil natural encontrado em grandes profundidades. Apesar da extração e o beneficiamento do carvão serem responsáveis pelos impactos no meio ambiente, ele é uma importante fonte geradora de energia e na produção de aço no mundo. Os carvões brasileiros são considerados de baixa qualidade por apresentar altos teores de cinzas e de enxofre. No futuro, a indústria poderá melhorar os seus procedimentos operacionais. No entanto, no momento, o beneficiamento do carvão gera uma grande quantidade (30 – 40%) de rejeito de carvão mineral (RJ) no Brasil e no mundo, com alto teor de enxofre e metais pesados (Fe, Pb, Zn, Cu, Al e Si). Por conseguinte, ocorre a geração de águas ácidas (DAM) ( $\text{pH} < 3$ ) a qual compromete toda uma região. A acidificação, por sua vez, provoca a aceleração da lixiviação do solo e a liberação dos elementos da estrutura do solo. Por outro lado, devido ao rejeito do carvão mineral possuir carbono orgânico representa uma fonte alternativa para o fornecimento de ácidos húmicos (AH). Os AH são gerados naturalmente pela decomposição da matéria orgânica e pela atividade dos micro-organismos. O presente trabalho começa do carbono elementar condensado sem a presença de micro-organismos, mas utilizando métodos oxidantes (para funcionalização do RJ), seguido de procedimentos que viabilizem a produção de AH. O objetivo geral deste trabalho é avaliar o reaproveitamento do rejeito de carvão mineral (RJ) como matéria prima para a produção de ácidos húmicos (AH) seguido da sua caracterização e estudo de uma eventual aplicação.

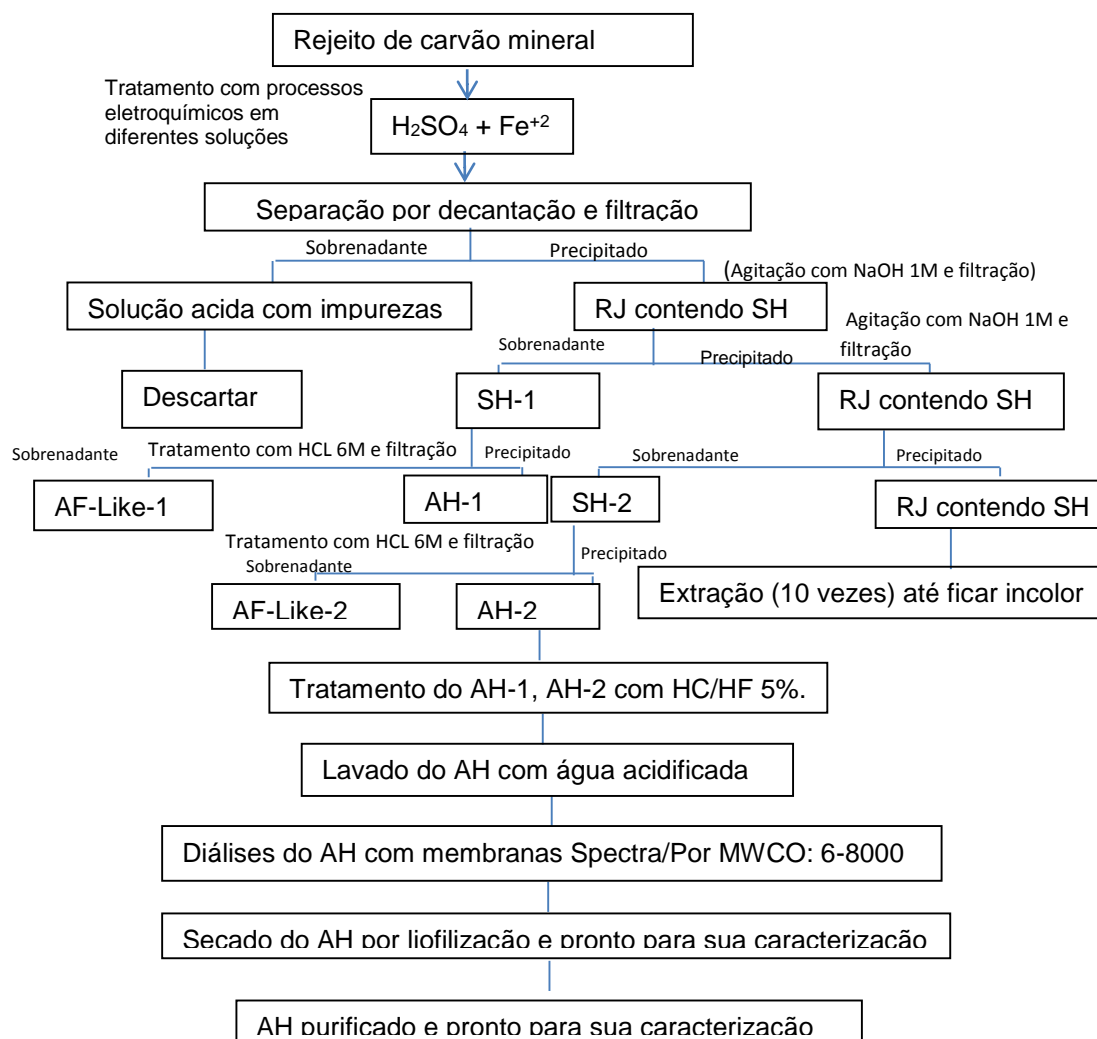
## 2 MATERIAIS E METODOS

### 2.1 Obtenção do Ácido Húmico

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em condições galvanostáticas usando uma fonte de tensão TECTROL modelo TCA 30-10XR1A. Para os experimentos, a célula foi adaptada e montada de acordo a[1]. O ânodo e o cátodo da célula eletrolítica foram separados por uma membrana porosa, antes de se iniciar o ensaio. As soluções no ânodo e do cátodo foram aquecidas até à temperatura de ensaio (a ser definida mais adiante) e a seguir foram homogeneizadas sob agitação magnética. Anteriormente, Patil [2], demonstraram que a lâmina de Pt-Ir é o melhor eletrôdo para a eletrooxidação do carvão (com base na densidade de corrente desenvolvida na célula eletrolítica do carvão numa tensão aplicada). Sathe e Botte [1], avaliaram o desempenho de eletrôdos construídos por eletrodeposição de metais nobres (Pt, Rh, Pt-Rh, Pt-Ir e Pt-Ir-Rh) em substratos de fibra de carbono que apresentam uma grande área disponível para a reação. Os resultados obtidos por esses autores confirmaram que Pt-Ir, foi um dos melhores eletrôdos entre aqueles testados para a oxidação do carvão para o  $\text{CO}_2$  [1]. O eletrôdo utilizado como ânodo neste estudo foi de platina (Pt) 99,95%, na forma de lâmina de 4x4x0,5 cm. O eletrodo do cátodo foi semelhante ao do ânodo e consistiu de um cilindro de Pt de 1mm de diâmetro e 4 cm de comprimento. Em cada compartimento foi instalado um condensador no quais os gases da célula foram coletados em água e o vapor de água condensada. O sistema trabalhou com potenciais de 1,2 V (para evitar a eletrólises da água) e a concentração de carvão foi mantida a 0,015 g/ml, adicionando-se soluções de 100 Mm de  $\text{Fe}^{+2}$  ( $\text{FeSO}_4$ ) e 100 Mm de  $\text{Fe}^{+3}$  ( $\text{FeCl}_3$ ). Um termômetro foi utilizado para controlar a temperatura da

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

célula. A solução catódica permaneceu com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 40%. A extração e purificação foram feitas pelo esquema na figura 1.



**Figura 1.** Esquema simplificado para obtenção de AH, funcionalização via processo eletroquímico (ELE).

## 2.2 Caracterizações do Ácido Húmico (AH)

### 2.2.1 Análise elementar

Os teores de C, N, H e S dos AH foram determinadas por combustão seca em analisador elementar (modelo Flash EA 1112 series CHNS-O, marca Thermo Electron Corporation). Foram analisadas amostras de 1-10mg de AH, o padrão de referência foi a acetanelida (C: 70,19%, H: 4,15%, N: 10,19%). O teor de oxigênio foi obtido por diferença (equação 1).

$$\text{O teor de oxigênio: } (\%O = 100\% - (\%C + \%H + \%N + \%S + \text{MI}\%)) \quad (1)$$

MI: Material Inorgânico

As relações ponderais de H/C e C/N são úteis para: (1) identificar os tipos de ácido húmico; (2) monitorar as mudanças em sua estrutura. A relação H/C é considerada o melhor indicador para a comparação entre os tipos de material orgânico (petróleo, graxa, carvão, etc.). A razão de  $\text{H/C} > 1,3$  indica a presença de substâncias não húmicas mais alifáticas e  $\text{H/C} < 1$  são mais aromáticos [3].

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



### 2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do $^{13}\text{C}$ no estado sólido com polarização cruzada no ângulo mágico (VACP/MAS RMN $^{13}\text{C}$ )

Os espectros de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN do AH obtido pela oxidação do RJ com o  $\text{HNO}_3$  foi obtidos num espectrômetro RMN (Bruker AV-400, sonda de 4 mm MAS) de polarização cruzada na rotação no ângulo mágico (CP/MAS), no estado sólido. Foram aplicados os seguintes parâmetros: 14.000 Hz de velocidade de rotação do rotor, tempo de contato 1 ms, tempo de aquisição 2 ms e 4000 scan. As amostras foram acondicionadas em porta amostras (rotores) de 3,2 mm de zircônia com tampa de Kel-F. Foram utilizados aproximadamente 100 mg de amostra previamente secas a  $60^\circ\text{C}$ . Para a interpretação dos espectros de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS-RMN o intervalo de deslocamento químico foi dividido nas seguintes regiões principais de ressonância. Alquil-C (0-45 ppm); C metoxil e N-C (45-60 ppm), C O-alkil (60-90 ppm), C di-O-alkil (90-110 ppm), C aromático (110-145 ppm), C fenólico (145-160 ppm), C carboxila (160 -185ppm) e C carbonyl (185-200ppm) (MATHERS et al., 2003). A integração das áreas de cada grupo funcional foi obtida com software do aparelho Bruker 400. Calculou-se a partir de estes dados ou grau de aromaticidade (%):  $((\% \text{ 110-160 ppm}) \times 100 / (\% \text{ 0-160 ppm}))$ .

### 2.3 Tratamento de Efluentes Contendo Pb

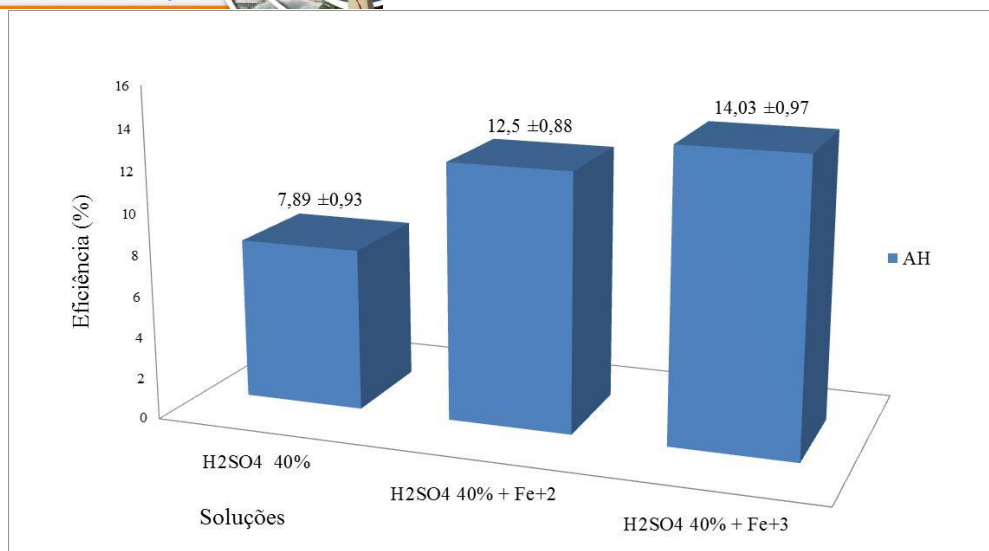
A partir de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  preparou-se um litro de solução na concentração de 1000 ppm de Pb. A seguir, pequenos filtros tubulares foram acoplados à tubos de Falcon e colocou-se ácido húmico (em pó, nas proporções massa-massa Pb/AH de 1:0; 0,1:1; 0,5:1; 1:1 e 1:2) sobre estes filtros. Escoou-se a solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  através de cada do tubo contendo proporções diferentes de AH. A solução a escoou-se sempre a volume constante em duas vazões: 0,06 mL/min e 0,67 mL/min. Por meio da espectrometria de emissão atômica (ICP OES) analisou-se o teor de chumbo final. Todos os testes foram feitas em soluções de  $\text{pH} < 2$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2, encontram-se os resultados médios obtidos no método de eletrooxidação do carvão com diferentes soluções. O meio que promoveu a maior eficiência na produção de AH, foi a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  40% +  $\text{Fe}^{+3}$ , atingindo o valor de 14,03%. Isto se deve porque a eletrolises de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  libera íons de  $\text{H}^+$  que acidificam a solução, onde este processo a acidez faz uma protonação do carvão que fica carregando positivamente, ficando pronto para ligar-se com oxigênio, que é o elemento mais eletronegativo e abundante na solução.

A partir dos resultados obtidos infere-se que os íons de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ , atuam como catalisadores na eletrooxidação do carvão. No meio de eletrooxidação contendo apenas a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  40%, a eficiência na produção de AH foi a metade do que obtida em presença dos íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ .

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 2.** Relação entre a eficiência da obtenção de AH, nos métodos eletroquímicos em diferentes soluções, na temperatura de 80°C, sólido/solução de 0,02 g RJ/ml, tamanho de partícula <0,057 mm e tempo de reação de 12 h.

Na caracterização pelo análise elementar dos AH obtido pela eletrooxidação as amostras apresentarem teor de C que variou de 46,1 a 75,6 % e o teor de N variou 1,6 a 2,8 %. Esses resultados, associados á razão C/N que variou de 31,5% a 33,6 % nesse ácido húmico indica uma baixa concentração de estruturas nitrogenadas, o que é usual para amostras carbonosas [6]. A razão atômica H/C das amostras variou de 0,87 a 0,96% (Tabela 1) indicando a predominância de estruturas de carbono condensadas, como é esperado para os produtos obtidos do carvão [5].

**Tabela 1.** Composição elementar, razões atômicas e cinzas dos AH produzidos do RJ.

Item	Nome do método	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	C:N	H:C	Cinza (%)
1	ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Fe <sup>2+</sup>	75,6 ± 2,53	5,5 ± 1,1	2,8 ± 0,32	0	15 ± 1,82	31,5	0,87	1,1 ± 0,23
2	ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Fe <sup>3+</sup>	46,1 ± 2,26	3,7 ± 0,3	1,6 ± 0,21	0	47 ± 3,21	33,6	0,96	1,6 ± 0,12
3	ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54,8 ± 2,38	4,1 ± 0,7	2 ± 0,27	0	38 ± 2,58	32,0	0,90	1,1 ± 0,09
4	IHSS ref.*	56,4 ± 2,24	3,8 ± 0,5	3,77 ± 0,33	-	37,3 ± 2,43	17,8	0,81	-

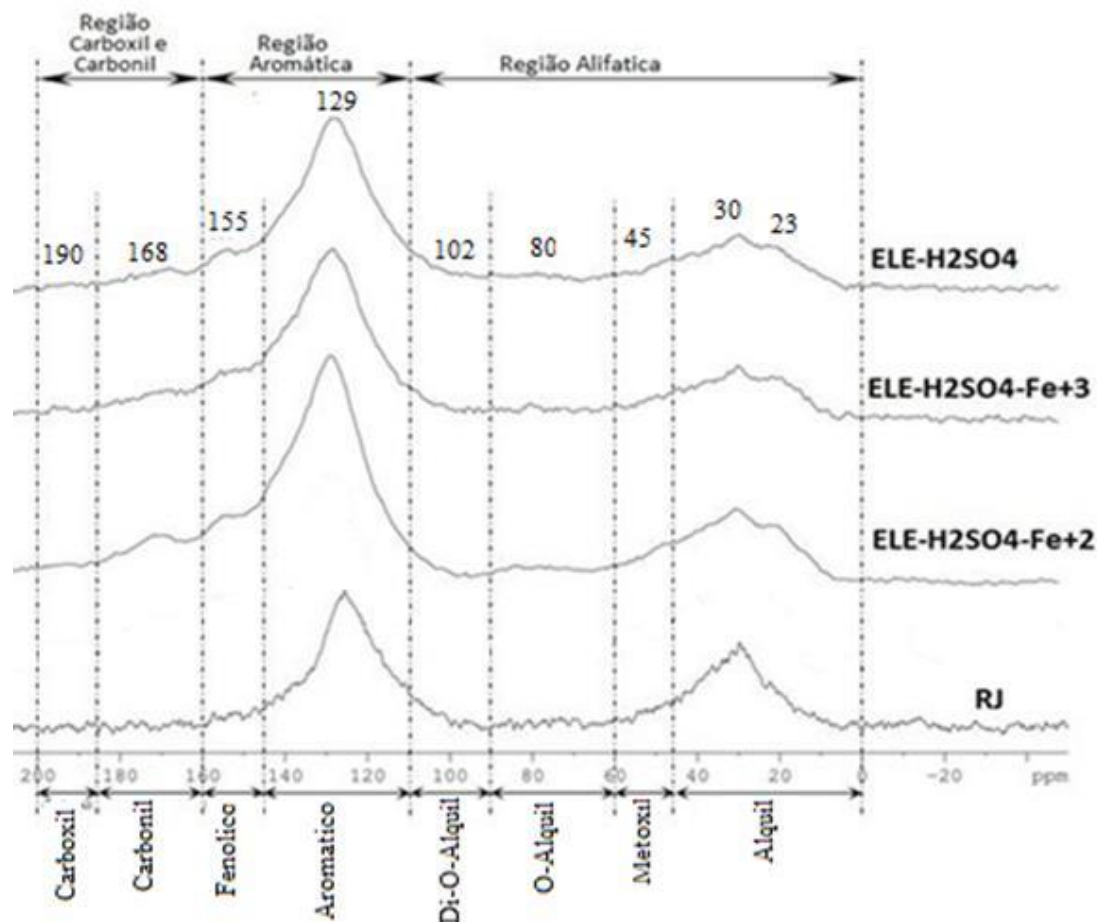
\*Stevenson 2001

Na Figura 3, se apresentam os espectros dos AH obtidos por eletrooxidação nas diferentes soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Fe<sup>3+</sup>. Na região do C-Alifático é dominado pelo pico em 23 ppm de metileno e o porcentagem variou de 18 a 19,2%). Na região do C-metoxil e na região C-O-Alquil em todos os AH não apresentarem diferença entre os espectros. Na região do C-Di-O-alquil, o porcentagem variou de 3,4% a 5,8%. Na região do C-aromático o porcentagem variou de 46% a 51,5%. Esses resultados indicam que todos os AH, são muito aromáticos concordando com os resultados de H/C<1. Este resultado também foi encontrado nos AH produzidos a partir de carvão vegetal [4]. Na região do C-fenólico aa porcentagem variou de 7,8% a 9,7%. Na região do C-carboxila, o AH ELE- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe<sup>2+</sup> apresentarem um ombro em 168 ppm melhor definido que os AH (ELE- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe<sup>3+</sup> e ELE- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), indicando

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



maior teor de grupos carboxilas. Na região C-carbonil todos os AH não apresentarem sinal significativo. Em resumo os AH apresentarem uma estrutura semelhante entre eles mas diferente com a estrutura do RJ.



**Figura 3.** Espectros de CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR de AH obtidos pela eletrooxidação do RJ

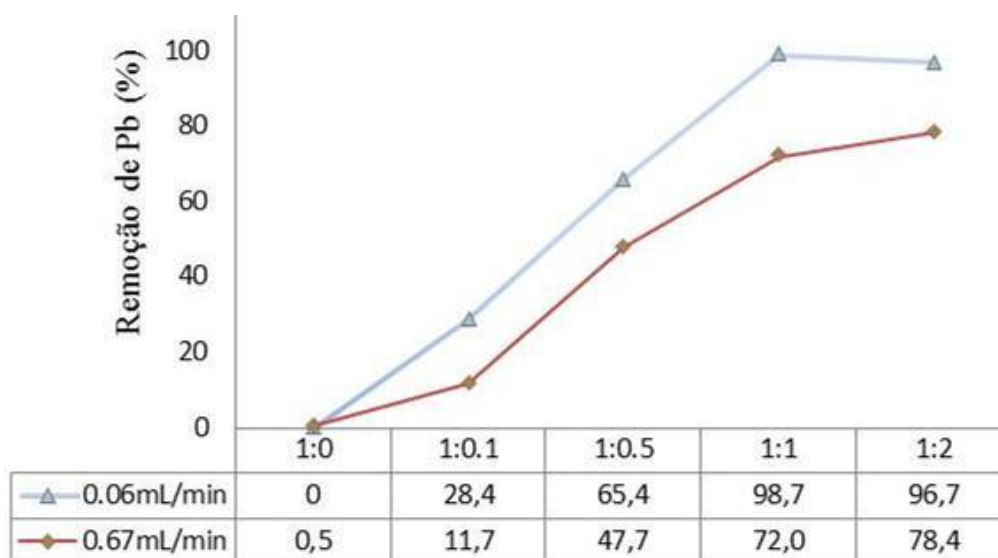
Na tabela 2 observam-se os diferentes grupos dos AH obtidos do RJ são mais ricos em grupamentos aromáticos e alifáticos característico de material carbonoso, acrescentando com o grau de aromaticidade que variou de 34,9 a 38,9%, este resultado indica que todos os AH obtido pelos métodos de eletrooxidação são muito semelhantes.

**Tabela 2,** Distribuição percentual dos tipos de C dos AH obtidos pela eletrooxidação do RJ, determinadas nos espectros de RMN e calculo do grau de aromaticidade.

	Faixa de deslocamento químico (ppm)								
	0-45	45-60	60-90	90-110	110-145	145-160	160-185	185-200	
Matrizes	C-Alquil (%)	C-Metoxil (%)	C-O-alquil (%)	C-di-O-alquil (%)	C-Aromático (%)	C-Fenólicos (%)	C-Carboxila COO- (%)	C-Carbonyl CO- (%)	IAI. (%)
ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FE <sub>2</sub>	18,8	5,3	6,5	4,9	46,9	8,7	7,3	1,7	38,9
ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FE <sub>3</sub>	18,1	4,1	4,7	4,3	48,7	9,5	8,3	2,3	34,9
ELE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19,2	4,5	5,4	5,8	51,5	7,8	5,0	0,8	36,9
RJ	31,7	5,1	3,5	5,0	48,9	3,7	1,6	0,5	46,3

\* Contribuição técnica ao 69<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14<sup>o</sup> ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Na Figura 4 apresenta o efeito da concentração do AH, na remoção do Pb. Observa-se que no aumento da proporção de AH, incrementa a adsorção do chumbo quando a razão foi de 1:1, a partir de esta razão não se observa aumento significativo na remoção. Este fato está relacionado com o número de sítios ativos contidos no AH visto que a quantidade passante é sempre a mesma (20 ml). Entende-se que deve existir uma disponibilidade mínima destes sítios para a remoção de todos íons de  $Pb^{+2}$  contidos na solução. Uma eventual diminuição na remoção de Pb com o aumento da concentração de AH deve-se à formação de agregados na superfície dos AH durante a adsorção [7]. Observa-se também uma marcante influência da vazão utilizada nos testes, visto que a adsorção é sempre superior para a menor vazão e que os valores máximos alcançados são 98,7% e 78,4% de remoção do chumbo para as vazões de 0,06 e 0,67 mL/min, respectivamente. Indicando para maiores tempos de residência maior foi a adsorção.



**Figura 4,** Remoção de  $Pb^{+2}$  nas proporções molares de AH, tendo a concentração inicial de  $Pb^{+2}$  1000ppm, em pH<2 e vazões de 0.06mL/min e 0,67mL/min).

#### 4 CONCLUSÃO

- O método ELE com  $H_2SO_4$  de 40% apresentaram uma eficiência de 12% AH, mas com a adição dos íons  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ , apresentaram eficiências de 13,4% e 13,2% de AH respectivamente, indicando que a adição de esses íons melhorou o contato da partícula do carvão com a superfície do eletrodo (anodo).
- A técnica espectroscópica de  $^{13}C$  RMN e análise elementar utilizadas neste estudo mostraram a funcionalização dos AH obtido pelo método eletroquímico, indicando uma estrutura mais aromática que alifática com elevado teor de estruturas termo-estáveis.
- Através destes testes exploratórios voltados na remoção do chumbo foi confirmado o potencial de utilização do AH como adsorvente de íons metálicos contidos em solução

#### Agradecimentos

CNPq no programa Rede Carvão pelo auxílio financeiro.  
Dema Puc Rio pela bolsa de estudo e pelo estudo do doutorado.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



## REFERENCIAS

- 1 Botte G, Sathe N. Assessment of coal and graphite electrolysis on carbon fiber electrodes, 2006, v. 161, p. 513-523
- 2 Abreu Junior CH. et al., Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: Melo VF, Alleoni LRF. Química e mineralogia do solo. Viçosa: SBCS, 2009. p.539.
- 3 Fontana A. Fracionamento da Matéria Orgânica e Caracterização dos Ácidos Húmicos e sua Utilização no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2009, p. 62. tese (Doutorado em Solos) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ.
- 4 Patrick Marques T, et al. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal, Organic Geochem., 2005: 36: 1480–1489.
- 5 Kalkreuth W, Holz M, Kern M, Machado G, Mexias A, Silva MB, et al. Int. J. Coal Geo., 2006; 68: 79-116
- 6 Kalkreuth W, Holz M, Mexias A, Balbinot M, Levandowski J, Finkelman R. Burger, H. Int. J. Coal Geo, 2010.
- 7 Ekmekyapar F, Aslan A, Kemal Bayhan Y, Cakici A. Biosorption of copper (II) by non-living lichen biomass of Cladonia rangiformis hoffm. J. Hazardous Mater., 2006; B137: 293-298, 2006.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.