

O EFEITO DA NITRAÇÃO SOBRE A EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS A PARTIR DE CARVÃO MINERAL

Deborah Pinheiro Dick¹, Anderson B. Leite¹, Renzon Cosme Pecho², Eduardo de Albuquerque Brocchi².

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

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo investigar o efeito da nitração em amostras carbonosas no teor de substâncias húmicas (SH) e na composição de ácidos húmicos (AH). Amostras de carvão *ROM* (C-MTR) e de rejeitos (R-MTR, R-FOR e RBC) foram tratadas com solução de HNO₃ 25% e os ácidos húmicos (AH) extraídos pelo método da IHSS, das amostras nitradas e das amostras sem tratamento. A composição química dos AH foi determinada por análise elementar e espectroscopia de FTIR. O teor de SH aumentou após a nitração, sendo este aumento mais acentuado na fração de AH do que na de ácidos fúlvicos (AF). O valor de razão C/N dos AH das amostras nitradas foi comparável ao observado para AH de solos. Conclui-se, portanto, que o método de nitração de amostras carbonosas é uma técnica promissora para incrementar o seu teor de SH.

PALAVRAS CHAVE: Rejeito de carvão, nitração, composição elementar.

1. INTRODUÇÃO

Substâncias húmicas (SH) constituem a fração coloidal da matéria orgânica do solo contribuindo em até 90% de seu teor (Dick et al., 2009). As propostas mais recentes para a estrutura de SH consideram que esses compostos são supramoléculas ou micelas formadas por moléculas menores, que orientam as estruturas hidrofóbicas para o interior da micela e a parte hidrofílica para fora (Piccolo, 2002). Em função de sua importância no ambiente, 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 sustentabilidade (Tejada e Gonzalez, 2007). A exploração de carvão na região sul do Brasil gera uma grande quantidade de rejeito que são acondicionados a céu aberto em pilhas (Campos et al., 2010). 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) (Machado & Schneider, 2008) que é extremamente prejudicial ao ambiente. Devido ao seu relativamente elevado teor de carbono orgânico, materiais carbonosos podem representar uma fonte alternativa para fornecimento de SH. Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o potencial do carvão *ROM* e de rejeitos como fonte de SH antes e após o processo de nitração.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram estudadas amostras de carvão *ROM* (C-MTR) e de rejeitos de carvão (R-MTR, R-FOR e RBC), obtidas da região carbonífera de Santa Catarina. As amostras sólidas foram secas ao ar, peneiradas para < 2 mm, trituradas em gral de ágata e posteriormente secas em estufa a 60⁰ C durante 12 horas. Todas as

análises foram realizadas em duplicata. A nitração das amostras em sistema de refluxo foi realizada com 2,0 g de amostra adicionada em balão de 500 ml e tratada com 100 ml de HNO_3 25% durante 4 horas sob ebulição (Trompowski et al, 2005). Após a nitração, a amostra contida no balão foi vertida para um béquer e a solução ácida foi deixada em repouso durante a noite para que ocorresse 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 extração de substâncias húmicas (SH) foi realizada com as amostras de C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC não-tratadas e após nitração (Dick et al., 1998). A extração de AH das amostras foi realizada segundo procedimento de Dick et al (2002). A 1,0 g de amostra foram adicionados 30 ml de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação mecânica durante 3 horas. O extrato alcalino foi separado por centrifugação (10 minutos, 2500 rpm) e estocado em frasco de polietileno. Este procedimento foi realizado até o extrato sair incolor indicando extração exaustiva de SH. Para as amostras carbonosas não-nitradas foi realizada uma extração e para as nitradas foram necessárias cinco extrações. Após cada extração o extrato foi acondicionado no mesmo frasco e ao término o extrato teve seu volume total medido. Após a retirada de uma alíquota de 5 mL para a quantificação de SH, o extrato alcalino foi acidificado com HCl 4 mol L^{-1} até pH 2, e após 24 horas de repouso, a fração de AH precipitado foi separado de ácidos fúlvicos (AF) por centrifugação. As frações C_{SH} e C_{AF} foram quantificadas por determinação da absorvância a 580 nm após oxidação com dicromato de potássio em meio ácido a 60°C durante 4 horas (Dick et al.,1998). O teor de C contido na forma de AH (C_{AH}) foi calculado a partir da equação: $C_{\text{AH}} = C_{\text{SH}} - C_{\text{AF}}$, onde C_{SH} é o teor de C contido na forma de substâncias húmicas e C_{AF} é o teor de C contido na forma de AF. 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 procedimento (Dick et al.,1998). Os AF foram purificados por passagem em resina XAD-8. Os teores de C e de N dos AH purificados foram determinados por análise elementar (Perkin Elmer, 2400). Os espectros de FTIR de AH e AF foram obtidos em pastilhas de KBr (1 mg de amostra : 100 mg de KBr) com varredura do espectro de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 scans. A composição elementar dos AH foi determinada em analisador elementar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de C_{SH} das amostras carbonosas variou entre $1,86$ e $5,54 \text{ g kg}^{-1}$ representando $0,5$ a $3,4 \%$ do teor de carbono total presente na amostra. (Tabela 1). Esses resultados são coerentes com amostras carbonosas onde o C se encontra predominantemente na forma reduzida. Nessas amostras, os teores de C_{AH} foram relativamente baixos e não ultrapassaram o valor de $2,8 \text{ g kg}^{-1}$ (Tabela 1). Os rejeitos apresentaram maiores teores de C_{SH} e maior valor para $C_{\text{SH}}/C_{\text{T}}$ do que o carvão *ROM*. Portanto no beneficiamento do carvão, o rejeito separado apesar de ser mais rico em fração inorgânica, apresenta a fração orgânica menos condensada e mais oxidada do que o que o carvão *ROM*. Esse enriquecimento se dá principalmente na fração de AH, uma vez a razão $C_{\text{AH}}/C_{\text{SH}}$ é maior nas três amostras de rejeito em comparação à de carvão *ROM* (Tabela 1). O teor de C_{SH} aumentou após a nitração em todas as amostras e variou de 19 a 35 g kg^{-1} (Tabela 1), corroborando os resultados obtidos por Fong et al, (2006) em carvões da Malásia. Portanto, a oxidação das amostras por meio do tratamento de nitração 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*. A proporção $C_{\text{SH}}/C_{\text{T}}$ conseqüentemente aumentou oscilando entre $7,6$ e 31% nas amostras nitradas. Apesar do maior enriquecimento em SH após nitração, a amostra C-MTR apresentou a menor razão $C_{\text{SH}}/C_{\text{T}}$ do grupo estudado, indicando maior resistência em gerar substâncias húmicas após a nitração. O aumento no teor de SH ocasionado pela nitração se manifestou nas duas frações analisadas (AF e AH) sendo, porém, mais pronunciado na fração de AH. A proporção $C_{\text{AH}}/C_{\text{SH}}$ que oscilou entre 5 a 48% nas amostras carbonosas originais passou a 60 e 84% após a nitração (Tabela 1). Os teores de C e de N nos AH extraídos após a

nitração foram semelhantes entre as amostras e oscilaram entre 54 e 59 % e entre 3,7 e 3,9 %, respectivamente (Tabela 2). A razão C/N variou entre 14 e 16. Esses valores são coerentes com os valores usualmente observados para AH de solos. As principais bandas de absorção nos espectros de FTIR (Figura 1) identificadas nas amostras dos AH nitrados, e suas respectivas atribuições foram: um pico na região de 3393 cm^{-1} correspondente ao estiramento dos grupos O-H; banda em $3225\text{-}3070\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento assimétrico C-H dos grupos aromáticos; $2921\text{-}2844\text{ cm}^{-1}$ estiramento simétrico C-H dos grupos alifáticos; banda em torno de 1713 cm^{-1} devido ao estiramento C=O do grupo carbonila; banda em 1603 cm^{-1} devido ao estiramento C=C de aromáticos; banda em 1526 e 1533 cm^{-1} relativo ao estiramento C-N do grupo NO_2 ligado ao anel aromático; banda em 1248 cm^{-1} devido ao estiramento C-O e deformação O-H, ambos de grupos COOH. A presença da banda em 1526 cm^{-1} evidencia que a durante o tratamento com solução de HNO_3 25% ocorreu incorporação do grupo NO_2 no AH conforme já verificado em outros carvões do sul do Brasil (Dick et al, 2002).

Tabela 1: 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 e após tratamento com solução HNO_3 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%	27,9 (0,99)	10,7 (1,03)	17,2	7,6	62
R-MTR	5,54 (0,7)	2,70 (0,6)	2,84	3,4	49
R-MTR 25%	19,1 (0,96)	3,64 (0,44)	15,4	15,7	81
R-FOR	2,63 (0,41)	2,40 (0,2)	0,23	3,9	8,7
R-FOR 25%	22,5 (0,61)	3,69 (0,25)	18,8	28,2	84
RBC	4,89 (1,71)	3,18 (0,18)	1,71	4,2	35
RBC 25%	34,6 (1,25)	14,2 (5,4)	20,4	30,6	60

Tabela 2: Composição elementar de ácidos húmicos extraídos das matrizes carbonosas após nitração.

Matriz	C (%)	N (%)	C/N
AH C-MTR 25%	56,8	3,94	14
AH R-MTR 25%	58,4	3,72	16
AH R-FOR 25%	54,0	3,92	14
AH RBC 25%	54,1	3,71	15

O valor de intensidade relativa (IR) obtida para uma dada banda foi em geral semelhante entre as amostras R-FOR e RBC, indicando que após nitração os AH dessas matrizes apresentam composição química semelhante. Esses resultados corroboram os dados da razão C/N (Tabela 2). Já o AH de CMTR apresentou menores valores para IR_{1713} e IR_{1630} e maior valor para IR_{1526} do que o R-MTR. 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 (Tabela 2). Adicionalmente, o índice $I_{C=C}/I_{C-H}$ foi maior para AH de R-MTR, seguindo o mesmo comportamento observado para a fração orgânica das matrizes carbonosas.

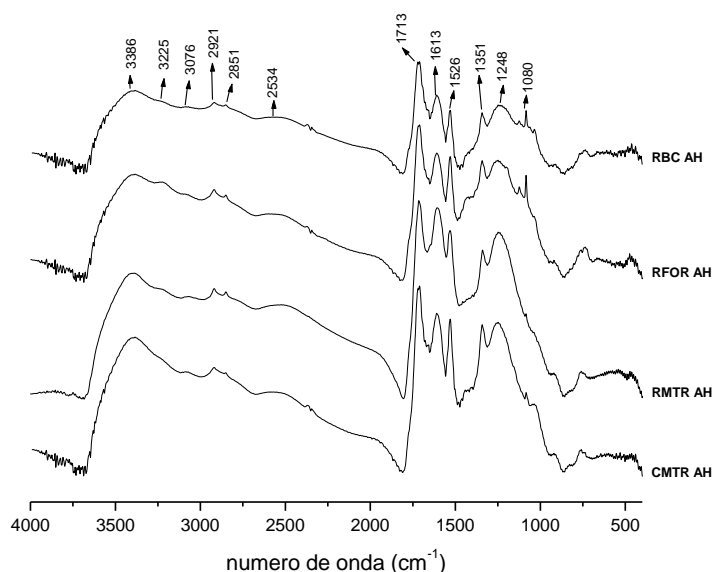


Figura 1: Espectros de FTIR de AH nitrados com solução de HNO_3 25% das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e RBC.

4. CONCLUSÃO

O processo de nitração com solução de HNO_3 25% aumentou o teor de SH de 4 a 9 vezes. Os rejeitos de carvão responderam melhor à nitração em relação à incorporação de N e à geração de SH do que a amostra de carvão ROM. Os AH obtidos de amostras previamente nitradas de rejeito apresentaram proporção de

grupos nitrogenados semelhantes à observada para AH de solos. Portanto, os rejeitos se apresentam com fontes potenciais de produção de SH para serem empregadas como condicionadores e fertilizantes de solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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. Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeito de carvão mineral. *Rev. Ci. Agrovet.*, v.9, nº2, p.198-205, 2010..
- DICK, D. P.; GOMES, J.; ROSINHA, P. B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e lodos orgânicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 22: 603, 1998.
- DICK, D. P.; MANGRICH, A. S.; MENEZES, S. M. C.; PEREIRA, B. F. Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south brazilian coals of different ranks. *J.Braz. Chem. Soc.*, Vol. 13, No.2, 177-182, 2002.
- 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.
- FONG, S. S.; SENG, L.; MAJRI, N. B.; MAT, H. B. A comparative evaluation on the oxidative approaches for extraction of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak. *J. Braz. Chem. Soci.* 2007,18, 34.
- MACHADO, L. A.; SCHNEIDER, I. A. H., Ensaios estatísticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas de mineração de carvão com escória de aciaria. *R. Esc. Minas,Ouro Preto* 61(3): 329-335, jul. set. 2008.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and impoication sin soil science. *Adv. Agron.* 75: 57-134, 2002.
- TEJADA, M.; GONZALEZ, J. L., Influence of organic amendments on soil structure and soil loss under simulated rain. *Soil & Tillage Research* 93 (2007) 197-205.
- TROMPOWSKY, P. M.; BENITES, V. M.; MADARI, B. E.; PIMENTA, A. S.; HOCKADAY, W. C.; HATCHER, P. G., Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. *Organic Geochemistry* 36 (2005) 1480-1489.