

ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS DO CARVÃO DA JAZIDA DE CANDIOTA

CLASEN, Henrique A. C.¹; Lessa, Ruthnéia T¹; Kaemmerer, Michel²; Koetz, Paulo R.³

UFPEL - Instituto de Química e Geociências - Cx Postal. 354 - 96.010 -900 - Pelotas. RS

² ENSAT - INP - 145 Avenue de Muret - 31076 - Toulouse França.

³ UFPEL/FAEM/DCTA-- - C.Postal. 354 - 96.010-900 Pelotas, RS

(Recebido para publicação em 30/03/98)

RESUMO

As indústrias de fertilizantes organo-minerais utilizam turfa, xisto betuminoso e carvão mineral na composição dos adubos organo-minerais para aumentar os teores de matéria orgânica do solo, dando origem ao chamado complexo coloidal argilo-húmico, responsável pela alteração das propriedades físicas do solo, como aeração e retenção de água, entre outras. Buscou-se determinar a fração da jazida detentora de maiores teores de substâncias húmicas, comparando-as em função da época em que foram mineradas. As oxidações químicas e biológicas são diretamente proporcionais ao tempo de exposição das rochas ao intemperismo, cujo resultado é a formação de substâncias húmicas. As amostras foram coletadas próximas da superfície, removendo-se apenas a camada exposta ao ar, utilizando-se o material coletado até 15cm de profundidade. Os resultados comprovaram que o tempo de exposição das rochas ao intemperismo contribui para elevar os teores de substâncias húmicas, como decorrência das reações de oxidações químicas e biológicas.

Palavras-Chave: Carvão, substâncias húmicas, organo-minerais, fertilizantes.

ABSTRACT

HUMICS AND FULVICS ACIDS OF COAL'S MINE OF CANDIOTA, RIO G. DO SUL - BRASIL The fertilizer industry uses peat, bituminous slate and the mineral coal on the composition of mineral-organic fertilizers in order to increase the organic matter in the soil. This gives origin to the so called clay-humic colloidal complex, responsible for the alteration of the physical properties, as aeration, water retainement and others. Humic substances were checked in mine fractions exposed to weathering for different periods, The chemical and biological oxidation are directly proportional to exposition time of the rocks to the weathering, which results in the formation of humic substances. The

samples were collected close to the surface, removing just the layer exposed to the air, using material collected up to 15cm. The samples 1, 2, 3 and 4 were collected from the mine section, respectively mined in 1960, 1974, 1988/89 and 1995. The results ratify that exposing rocks to weather action contributes in increasing humic substance levels as chemical and biological oxidation results.

Key words: mineral coal, humic substances, fertilizers.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica do solo é indispensável para as plantas. Sua origem resulta do acúmulo de resíduos vegetais e animais em decomposição.

A matéria orgânica do solo é constituída de 60 a 90% de substâncias húmicas e de 10 a 40% de substâncias inertes, denominadas huminas. O emprego de substâncias húmicas no solo tem favorecido, com eficiência, a recuperação do seu carbono orgânico. As plantas, por sua vez, tratadas com tais substâncias são mais resistentes às pragas e têm maior rendimento em carboidratos. Na composição do carvão mineral, também se encontram as substâncias húmicas, cuja estrutura e bioquímica de formação, ainda pouco conhecidas, dependem do estágio de degradação da matéria orgânica, da mistura original dos organismos que lhes deram origem, das condições físicas, químicas e bioquímicas de decomposição, do processo de extração do sedimento e da atividade química e bioquímica ocorrida no meio ambiente.

Algumas indústrias de fertilizantes têm empregado a turfa, o carvão mineral e o xisto betuminoso nas formulações de fertilizantes organominerais, com a intenção de enriquecer o solo com carbono orgânico e proporcionar a perfeita harmonização do fertilizante com o solo, através da formação do complexo coloidal argilo-húmico.

Baseado no exposto, estudou-se o carvão mineral da jazida de Candiota, RS, como fonte de matéria prima para a produção de fertilizante organomineral, analisando seus percentuais de ácidos húmicos e fúlvicos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com a oxidação, NETO (1990) divide as alterações sofridas pelo carvão em três estágios: a) oxidação superficial: o carvão exposto a uma atmosfera oxidante é capaz de reagir com o oxigênio, afetando levemente a sua estrutura, alterando suas propriedades de coqueificação; b) produção de substâncias solúveis em bases: quando a oxidação superficial continua, uma fração do carvão é convertida em ácidos húmicos, os quais são solúveis em bases; c) produção de substâncias solúveis em ácidos. A oxidação ocorre em alta proporção na superfície, diminuindo com a profundidade, até desaparecer à 23 metros. A oxidação também está relacionada ao tipo e à estrutura do carvão, ao tamanho das partículas, à presença de oxigênio, aos níveis de umidade e à temperatura.

Para GAYLY, citado por NETO (1990), durante o intemperismo ocorrem mudanças físicas e químicas, influenciadas por congelamento, degelo, umedecimento e secagem.

AZEVEDO (1995) enfatiza a evidência do tempo de exposição do carvão relacionado ao intemperismo, para a consequente oxidação e formação de substâncias húmicas.

As substâncias húmicas dividem-se em três classes, de acordo com a solubilidade em base forte e extrato tratado com ácido (LESSA *et al.*, 1994): a) resíduo extraível, denominado humina; b) um precipitado escuro chamado ácido húmico; c) material orgânico que permanece na solução ácida, chamada de ácido fúlvico.

De acordo com LAWSON *et al.* (1989), a oxidação do carvão através do ar atmosférico, ocorre a medida que o oxigênio é absorvido. A reação é lenta. Temperaturas elevadas (150°C) são necessárias durante algumas semanas para a produção máxima de ácidos húmicos. A reatividade decresce de acordo com a classificação dos carvões e sempre exige altas temperaturas. É possível, através da oxidação do ar, converter uma proporção substancial de carvão em ácidos húmicos, sem impossibilitar a produção de ácidos solúveis em água.

Autores como ZABRAMNYI *et al.* (1971) e NASRITDINOV *et al.* (1972), citados por LAWSON (1989) revelam resultados de trabalhos realizados em carvões submetidos ao intemperismo durante muitos anos. As alterações ocorreram devido aos efeitos da oxidação do ar, à temperatura ambiente, afetando, em parte ou

quase totalmente, sua solubilidade em soluções alcalinas diluídas, formando uma fonte real de ácidos húmicos regenerados.

TIMOFEEV e BOGOLYUBOVA (1971), citados por LAWSON (1989), revelam que a coloração dos carvões pode ser explicada através de radicais livres, presentes em larga escala. Ácidos húmicos são produtos da oxidação. O estágio de hipergênese ocorre quando o carvão depositado é exposto ao efeito do oxigênio do ar. Os ácidos húmicos são formados, hidroxilas e radicais carbonílicos são produzidos e ainda maior quantidade de ácidos húmicos são acumulados. Quando a exposição ao intemperismo é pequena, o carvão é convertido em gás carbônico e resultam somente componentes inorgânicos no final do processo.

Para FAGUNDES (1996), nos últimos dez anos, o mercado internacional de carvão mineral expandiu-se rapidamente, mais do que qualquer outro produto. Para os próximos anos, existem indicativos de que mais da metade da energia a ser gerada no mundo seja produzida através da combustão do carvão.

Em 1985, o aproveitamento do carvão apresentou-se com a seguinte distribuição: siderurgia, 62%; energia elétrica, 17%; cimento, 13%; papel e celulose, 2%; alimentos, 1%; petroquímica, 3% e outros 1%. (SCHNEIDER, 1978).

Embora o carvão de Candiota apresente alguns aspectos negativos, como o alto teor de cinzas e o baixo poder calorífico, tem como grande vantagem a disponibilidade e a grande quantidade presente na região. É a maior jazida conhecida no País. Compreende os blocos: *Boleña, Hulha Negra, Seival, Candiota, Sul de Candiota e Bloco Herval*. Abrange terras dos municípios de Bagé, Candiota, Herval do Sul e Pinheiro Machado.

No Brasil, a produção de fertilizantes organominerais iniciou principalmente após a sua inclusão na legislação, em 1982. Os materiais mais usados são resíduos de animais, lodo do esgoto, deposições geológicas de origem orgânica, como turfa e linhito oxidado (carvão de baixo poder calorífico).

TEDESCO e VOGEL (1980), compararam um adubo organo-mineral denominado nitrohumomineral com adubo mineral. Concluíram que é necessário utilizar quantidades de adubo organo-mineral 3,6 vezes maiores do que a quantidade de adubo mineral para alcançar o mesmo resultado agrônômico. E que seria necessário aplicar 20 toneladas por hectare de adubo organo-mineral para alterar as propriedades físicas do solo (aeração, retenção de água, etc.). Tal quantidade representaria apenas 1% da camada arável do solo.

Apesar da estrutura incerta e da heterogeneidade dos ácidos húmicos do carvão, a natureza polieletrônica e a habilidade de formar sais de amônio tem estimulado a pesquisa como condicionador de solo, principalmente com carvões oxidados. (LAWSON *et al* 1989).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de carvão foram coletadas em março de 1995, da jazida de Candiota, no município de Candiota, RS. O critério principal foi os diferentes períodos de mineração. As cinco amostras do material original foram assim denominadas:

Amostra 1: Carvão Mineral coletado da malha 1, minerado em 1960.

Amostra 2: Carvão Mineral coletado da malha 1, minerado em 1974.

Amostra 3: Carvão Mineral coletado da malha 2-B, minerado entre 1988 e 1989.

Amostra 4: Carvão Mineral coletado da malha 4-B, minerado recentemente (1995).

Amostra 5: Carvão Mineral proveniente da amostra 3, aquecido à 100°C por 20 minutos.

As amostras foram coletadas diretamente das rochas removendo-se a superfície exposta ao ar e utilizando o material coletado até uma profundidade de 15cm. A amostra 4, foi retirada do fundo de um buraco recém minerado. O material obtido da rocha matriz foi retirado em forma de pequenos torrões estratificados (folhelhos).

Após a coleta, as amostras foram embaladas em sacos de polietileno e levadas imediatamente para os laboratórios do Instituto de Química e Geociências da UFPEL, onde foram analisados. Os resultados foram expressos com base em teor de carvão seco.

No laboratório, as amostras foram retiradas, aleatoriamente, dos sacos de polietileno em quantidades aproximadas de 800g, moídas em moinho HERZOG HSM 100, e peneiradas em peneira de 60mesh para uniformizar a granulometria. Após retiraram-se 5 frações de 100g cada uma, pesando-se em balança analítica marca SARTORIUS-WERKE GMBH. Desta forma, cada amostra originou cinco repetições, denominada A, B, C, D e E.

A amostra n^o 5 provém da amostra n^o 3. Ela foi

aquecida à 100°C durante 20 minutos, com a finalidade de verificar se o aquecimento provoca alterações na composição das substâncias húmicas.

As substâncias húmicas foram determinadas pelo método de Kononova e Bélchikova, descrito por KAURICHEV (1984), extraídas com solução de hidróxido de sódio 1N. As soluções foram preparadas de acordo com MORITA (1986)

A matéria orgânica foi extraída através da adição de cerca de 160mL de solução de NaOH 1N à 100g de amostra, devidamente peneirada. O Erlenmeyer foi fechado hermeticamente para evitar a adsorção de gás carbônico do ar. Após agitar por 6 horas, seguidas de 18 horas de repouso, o material foi retirado do erlenmeyer e centrifugado à 3.000 rpm durante 30 minutos, possibilitando a separação de duas fases distintas:

O resíduo inferior (humina) foi desprezado. O sobrenadante, contendo os ácidos húmicos e fúlvicos, foi cuidadosamente separado e filtrado. A seguir, acidificou-se com H₂SO₄ concentrado até atingir pH=2, seguido de nova centrifugação à 8.000 rpm durante 30 minutos, precipitando o ácido húmico e tendo como sobrenadante o ácido fúlvico.

As substâncias húmicas foram determinadas pelo método de Kononova e Bélchikova, descrito por KAURICHEV (1984), extraídas com solução de hidróxido de sódio 1N. As soluções foram preparadas de acordo com MORITA (1986)

O ácido húmico foi separado do ácido fúlvico através de filtragem em papel de filtro (Whatman 42). Após, adicionou-se 20mL de solução de HCl/HF 0,1N (1:1) seguido de congelamento por 24 horas e posterior descongelamento. Centrifugou-se a 8.000 rpm durante 20 minutos, desprezando o sobrenadante. O passo final foi lavar duas vezes com água deionizada e secar em estufa à temperatura de 50 a 60°C até evaporação total da fase líquida. O produto escuro resultante é o ácido húmico que foi pesado e guardado.

O ácido fúlvico foi levado ao rotaevaporador por 30 minutos até reduzir seu volume a metade do inicial. Após foi misturado com 20mL de etanol. O precipitado obtido recebeu uma mistura de etanol-água (1:1) que depois de agitada, foi retirada. O precipitado foi lavado com 20mL de água desmineralizada e, posteriormente, levado à estufa à 50-60°C para secar. Após, foi pesado e guardado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os teores de ácidos húmicos das amostras 4, 3, 2 e 1, cuja mineração ocorreu respectivamente em 1995, 1988/89, 1974 e 1960. Observou-se um aumento gradual nas percentagens dos ácidos húmicos, o que evidencia a importância do tempo de exposição das rochas em relação aos processos físicos, químicos, e biológicos, responsáveis por tais transformações. A amostra

minerada em 1960 apresenta teores de ácidos húmicos seis vezes maiores do que a amostra minerada recentemente (1995). Comparando-se os resultados entre as amostras mineradas em 1988/89 e recentemente (1995), observou-se que os teores triplicaram. Provavelmente, os primeiros anos de exposição das rochas são mais afetados pelo intemperismo.

TABELA 1 - Ácidos Húmicos em Carvão Mineral da jazida de Candiota.*

Repetições	Amostras de carvão				
	1	2	3	4	5
A	7,68	3,50	3,31	-	0,13
B	-	3,79	3,35	-	0,12
C	-	3,10	3,37	1,22	0,11
D	6,91	3,66	3,02	1,83	0,10
E	7,58	3,71	3,17	0,95	0,17
MÉDIA	7,39	3,55	3,24	1,33	0,13

Amostra 1: minerada em 1960; Amostra 2: minerada em 1974; Amostra 3: minerada em 1988/89; Amostra 4: minerada em 1995; Amostra 5: amostra 3 aquecida à 100°C por 20 minutos. * Resultados em % média.

Para AZEVEDO (1995) a ação do ácido sulfúrico é responsável pela formação de substâncias húmicas. De acordo com ZAGO (1980), o carvão armazenado apresenta elevação da acidez, decorrente da oxidação das pirritas presentes, da qual resulta a formação de ácido sulfúrico. Outros ácidos, como o carbônico, o nítrico e ácidos orgânicos são formados (RAIJ, 1991). Ocorre abaixamento do pH, favorecendo a presença de bactérias acidofílicas como o *Thiobacillus ferrooxidans* e *Metallogenium* que, atuando como catalisadores biológicos na oxidação do íon ferroso a férrico, facilitam a oxidação do carvão, de onde decorre a formação de substâncias húmicas. Onde o pH está próximo da neutralidade como na amostra 4, o teor de ácidos húmicos é menor. A amostra 3, minerada em 1988/89 apresenta pH igual a 2,20, favorável a formação de ácidos húmicos pela ação bacteriana e por reações de hidrólise ácida. Para HAIDER *et al* (1965), citado por MAC CARTHY (1990), as reações de hidrólise ácida separam açúcares de polissacarídeos e aminoácidos de peptídeos. Através delas é possível transformar macroestruturas de huminas em outras menores de ácidos húmicos.

A julgar pelo pH, a amostra minerada em 1995

ainda não sofreu a ação bacteriana, razão pela qual apresenta teores baixos de ácidos húmicos. Provavelmente, sob a ação do intemperismo seus teores de ácidos húmicos irão aumentar em função do tempo de exposição da rocha, a medida que o abaixamento do pH permitir a ação de bactérias acidofílicas.

A mesma tabela mostra que houve uma perda significativa de ácidos húmicos da amostra 3, quando aquecida, contrariando a afirmação de LAWSON *et al* (1989).

O processo de formação de ácidos húmicos pode ser resumido traçando-se um paralelo entre o pH e as oxidações químicas e biológicas. O carvão minerado recentemente apresenta pH próximo da neutralidade, onde as transformações são norteadas pelas oxidações químicas; à medida em que a pirita é oxidada, transforma-se em ácido sulfúrico. O pH abaixa, favorecendo as oxidações biológicas. Ambas oxidações são decorrentes do tempo de exposição das rochas ao intemperismo, por isso, provavelmente, as rochas mineradas há mais tempo apresentam maiores teores de ácidos húmicos.

TABELA 2 - Ácidos Fúlvicos em Carvão Mineral da Jazida de Candiota*

Repetições	Amostras de carvão				
	1	2	3	4	
5	0,24	0,13	0,08	0,22	0,24
B	0,17	0,14	0,13	0,31	0,21
C	0,27	0,10	0,10	0,20	0,18
D	0,20	0,12	0,10	0,27	0,15
E	0,30	0,17	0,13	0,35	0,20
MÉDIA	0,22	0,13	0,11	0,27	0,19

Amostra 1: minerada em 1960; Amostra 2: minerada em 1974; Amostra 3: minerada em 1988/89; Amostra 4: minerada 1995; Amostra 5: amostra 3 aquecida à 100° por 20 minutos. * Resultados em % média.

As amostras analisadas apresentaram pequenas quantidades de ácidos fúlvicos, como mostra a Tabela 2. Sua formação depende dos mesmos fatores considerados para formação dos ácidos húmicos, isto é, oxidações químicas e biológicas decorrentes do intemperismo, diretamente relacionadas ao pH. Se o tempo de exposição das rochas foi favorável a formação de ácidos húmicos, deveria ter sido favorável para a formação de ácidos fúlvicos. Entretanto, os resultados encontrados não atestam o esperado. A amostra minerada em 1960, apresenta menor quantidade de ácidos fúlvicos do que a minerada recentemente (1995). O abaixamento foi de 18%. A amostra minerada em 1988/89 apresentou apenas 40% do que apresentou a minerada recentemente (1995). Contudo, a amostra 1, minerada em 1960, apresentou elevação de 70% em relação a amostra do carvão minerado em 1974 (amostra 2), exatamente como aconteceu nas mesmas amostras, com relação aos ácidos húmicos.

Os baixos resultados encontrados nas análises nos levam a concluir que houve perdas por lixiviação, uma vez que os ácidos fúlvicos, de acordo com LAWSON *et al.* (1989), os ácidos fúlvicos são solúveis em água. Por outro lado, todas as amostras foram coletadas em pontos próximos da superfície onde, segundo NETO (1990), a lixiviação é mais intensa. O mesmo autor afirma que os fenômenos favoráveis a formação de ácidos fúlvicos são mais intensos na superfície, diminuindo com a profundidade até desaparecerem a 23 metros.

A amostra 3, minerada em 88/89, após aquecimento, apresentou uma elevação de 72% nos seus teores de ácidos fúlvicos em relação a original, o que está de acordo com a afirmação de LAWSON *et al.* (1989), de que a temperatura contribui para aumentar o teor de ácidos fúlvicos. Provavelmente, devido a estrutura dos ácidos fúlvicos, onde predominam grupos

funcionais ácidos do tipo OH e COOH (POPPI, 1992), e apresentam peso molecular menor, não foi possível produzir reações de autocondensação originando huminas, através do aquecimento. Desta forma, como anunciou LAWSON *et al.* (1989), houve elevação dos teores de ácidos fúlvicos.

CONCLUSÕES

A fração minerada há 35 anos (1960) apresenta maiores teores de ácidos húmicos e de matéria orgânica.

Os ácidos fúlvicos são lixiviados nas rochas expostas ao intemperismo.

A fração minerada há 35 anos é a mais recomendada para ser utilizada na composição dos adubos organominerais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEVEDO, M. Monografia. Curso de Ciência e Tecnologia do Carvão. IQG - UFPEL, 1995.
- FAGUNDES, L.F. Avaliação Tecnológica de Carvões Brasileiros para Aplicação em Sistemas de Geração de Energia. Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 1996. (Tese de Mestrado)
- KAURICHEV *et al.* Práticas de Edafologia Trad. Esther Vicente. Moscou: Editorial MIR. 286p. 1984.
- LAWSON, G.J., STEWART, D. Humic Substances II. Editado por HAYES M.H.B., MAC CARTHY, P. John Wiley & Sons Ltd. 1989.
- LESSA, R.N.T. *et al.* Grupos Funcionais das Substâncias Húmicas Extraídas da Turfa e do Carvão - UFPEL-IQG. Pelotas - RS. 1994.

- MAC CARTHY. Humic Substances in Soil and Crop Sciences. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA. 1990.
- MORITA, Tokio. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Ed. Edgard Blücher Ltda, 2a. edição. 1986.
- NETO, J. P. Perda do Poder Calorífico do Carvão durante a Estocagem em Pilhas. - UFRGS. 1990. (Tese de Mestrado)
- POPPI, N. R. et al. Estudo dos Ácidos Húmicos e Fúlvicos extraídos de solos por Espectroscopia de infravermelho. **Química Nova**, vol. 15, nº.4 . SBQ. 1992.
- RAIJ, Van-Bernardo. Fertilidade do Solo e Adubação. Editora Agronômica Ceres Ltda. SP. p. 292-230. 1991.
- SCHNEIDER, A. W. Contribuição ao estudo dos principais recursos minerais do Rio Grande do Sul. Companhia Riograndense de Mineração. 1978.
- SCHNITZER, M. and KHAN, S. U.; Soil Organic Matter, Elsevier Scientific, P. C. N. V. 1978.
- TEDESCO, M 7 VOGEL, E. Avaliação da eficiência de adubo nitrohumomineral. Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, UFRGS. 16p (mimeografado). 1980.
- ZAGO, A.A. Proteção Ambiental para os resíduos sólidos das indústrias de Cu, ácido fosfórico, gaseificação do carvão e a estocagem do carvão. Estudo técnico. POA, CEDIC, CIENTEC, 207p. 1980.