



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014025015-4 B1



(22) Data do Depósito: 22/03/2013

(45) Data de Concessão: 03/11/2021

(54) Título: PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

(51) Int.Cl.: B09B 1/00; B01D 43/00; C02F 1/00; C02F 11/00; C05F 17/00.

(30) Prioridade Unionista: 10/04/2012 IT VE2012A000013.

(73) Titular(es): DEPURACQUE S.R.L.

(72) Inventor(es): GIORGIO TONOLO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2013056081 de 22/03/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/152943 de 17/10/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/10/2014

(57) Resumo: PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS,E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS Um processo para a recuperação de substâncias húmicas derivadas de percolados provenientes de depósitos rejeitos sólidos urbanos ou semelhantes durante o estágio de maturação com pH entre 7,0 e 10,0, que se caracteriza por: submeter o perco lado a um estágio de evaporação-concentração numa temperatura entre 50 e 130 °C e numa pressão entre 5 e 200 kPa, submeter o perco lado concentrado contendo as substâncias em solução a um estágio de acidificação com um ácido inorgânico até um pH entre 1 e 3, para obter a precipitação das substâncias húmicas na forma de um sólido flocado, separar da fase líquida a substância húmica na forma de sólido flocado, para obter as substâncias húmicas na forma em bruto.

PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para a recuperação de substâncias húmicas a partir do percolado proveniente de aterros de rejeitos sólidos urbanos ou semelhantes, e uma substância húmica obtida através do referido processo.

[0002] Substâncias húmicas são substâncias orgânicas complexas de estruturas variáveis e ainda não completamente definidas (supramolecular, estrutura macromolecular), que consistem em cadeias ramificadas de, principalmente; mas não exclusivamente, de grupos aromáticos mono e policíclicos, incluindo heterocíclicos, com principalmente grupos funcionais carboxila, fenol e hidroxila, mas também éteres, ésteres, amino, etc.

[0003] Estas substâncias são classificadas pela sua "solubilidade" (mais precisamente, pela sua capacidade para formar "sois" coloidais) em água a diferentes valores de pH (pH ácido 0-7, pH neutro 7, pH básico 7-14), como indicado a seguir:

- Ácidos húmicos (HA) - insolúveis em pH ácido e solúveis em pH básico
- Ácidos fúlvicos (FA) - solúveis em pH ácido e em pH básico
- Huminas - insolúveis a pH ácido e em pH básico

[0004] Estas características de solubilidade permitem que substâncias húmicas sejam extraídas a partir de minerais carbonáceos; tais como a leonardita, lignita, turfa e também, recentemente proposto, a partir de compostos produzidos pela

transferência e a estabilização de rejeitos orgânicos, tais como a fração orgânica derivada de rejeitos sólidos urbanos (S.U.R) em unidades industriais controladas.

[0005] A leonardita, que se forma na lenta decomposição de substâncias orgânicas (em particular lignina) é a mais recente estágio de superfície oxidada da transformação geoquímica das substâncias orgânicas vegetais em turfa e lignita. Ela é particularmente rica em substâncias húmicas, que são extraídas em solução aquosa básica com hidróxido de potássio (pH 9-12). Estas soluções, que podem conter sais inorgânicos solúveis em água básica em quantidades variáveis, de acordo com as suas zonas de origem, são normalmente comercializadas com variadas concentrações de substância húmica, em particular como beneficiadores de solo no contexto agrícola. Nesse contexto, as substâncias húmicas modificam as características dos solos e melhoram o crescimento e a saúde das mais diversas culturas agrícolas, tanto seja por tratamento do solo e por aplicação foliar.

[0006] Em particular, as substâncias húmicas melhoram: capacidade de retenção da água de solo; estrutura e fertilidade do solo; em virtude do efeito quelante dos grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas, os nutrientes e os microelementos (ferro, cálcio, fósforo, etc.) são impedidos de serem arrastados por lavagem e a disponibilidade deles é aumentada com o passar do tempo para proveito do crescimento e da saúde das plantas.

[0007] As substâncias húmicas são virtualmente não biodegradáveis; elas consistem em macromoléculas de peso molecular médio (FA) e alto (HA) com partes hidrofóbicas e grupos funcionais hidrofílicos os quais são parcialmente

ácidos e em suas formas salinizadas com metais alcalinos exibem propriedades surfactantes que as capacitam a serem também usadas como tensoativos na lavagem do material terroso e dos solos para a sua descontaminação quanto aos hidrocarbonetos e/ou de metais pesados mediante também pelo uso de suas propriedades quelantes nos vários metais pesados.

[0008] Substâncias semelhantes às substâncias húmicas, mas não de origem natural, foram obtidas por oxidação controlada de carvão e propostas como beneficiadoras de solos ou para a inertização de cinzas industriais ricas em metais pesados.

[0009] É sabido que, dependendo da qualidade do lixo e do grau de maturação do depósito de rejeitos e do nível de chuvas, o percolado derivado de aterros de SUR podem conter quantidades de substâncias húmicas (0,05-5% de peso) consideradas interessante para fins industriais e comerciais; todavia, as suas recuperações diretas a partir do percolado mediante métodos conhecidos não permite que seja obtido um produto a níveis competitivos de custos e que seja livre dos diversos contaminantes presentes no percolado, particularmente quanto a compostos nitrogenados e amoniacais, e consequentemente, inadequados para uso similar como o das substâncias húmicas obtidas através dos métodos já descritos.

[00010] O objetivo da presente invenção é o de proporcionar um processo que permita que sejam obtidas substâncias húmicas de qualidade comercial a partir do percolado de aterros de SUR e rejeitos semelhantes, ao mesmo tempo em que alcançando menor consumo de reagentes (ácidos, aditivos) e utilizando tecnologias simples, que podem ser integradas e usadas juntamente com as tecnologias existentes, de modo a conseguir baixos custos de investimento e de funcionamento.

[00011] Na consecução desse objetivo, deve o mencionado a seguir deve ser considerado.

[00012] A concentração das substâncias húmicas nas alterações do percolado ao longo do tempo (idade) da atividade do depósito de SUR; a sucessão de estágios de degradação biológica que ocorre no componente orgânico do rejeito uma vez descartado é sabida ser:

um primeiro estágio curto de degradação biológica, principalmente devido ao oxigênio intersticial, durante o qual existe pouca produção de percolado ou de substâncias húmicas;

um segundo estágio prolongado de degradação anaeróbica; propriamente dividido na forma dos seguintes estágios sucessivos:

a) estágio acidogênico, em que ácidos graxos voláteis e dióxido de carbono se formam por fermentação, com a consequente diminuição do pH. Uma grande quantidade de percolado se forma com pH ácido (5-6) possuindo BOD_5 , alta concentração salina, mobilização de metal pesado mas baixa presença de substância húmica;

b) estágio acetogênicas, em que os ácidos voláteis de cadeia curta se formam por fermentação, esses sendo ainda degradados por bactérias acetogênicas a ácido acético, um substrato de bactérias metanogênicas. O metano é produzido, os teores de hidrogênio e dióxido de carbono diminuem e o pH aumenta. O percolado apresenta uma menor concentração de metal menor e de BOD_5 em comparação ao estágio anterior e um aumento na concentração das substâncias húmicas e da concentração de amônia;

c) estágio metanogênico, em que o metano é formado em grande quantidade pela prevalência de bactéria

metanogênica, hidrogenofílica e acima de tudo acetofílica (responsável para produção de 70% do metano). Esse estágio caracteriza a "maturidade" do aterro: o percolado apresenta pH neutro-alcalino (7-10); baixas concentrações de ácidos voláteis e de sólidos dissolvidos (baixo BOD₅), baixa mobilidade de metais pesados (por exemplo, Fe, Zn), alta concentração de amônia, máxima concentração de substâncias húmicas.

[00013] O percolado proveniente de um aterro "maduro" é de fato visualmente identificável por sua coloração marrom escura, típica das substâncias húmicas (HA de cor marrom-escura; FA de cor amarelo-marrom). Estudos conduzidos acerca da natureza química e estrutural das substâncias húmicas obtidas a partir do percolado de vários aterros de SUR através de análises físico-químicas (espectroscópica, UV, FTIR, RMN, etc.) têm mostrado que estes são semelhantes, mas não iguais, àquelas obtidas pela extração a partir da leonardita, turfa, lignita, adubo.

[00014] Na purificação dos percolados derivados dos depósitos de rejeitos, as substâncias húmicas são principalmente removidas juntas com os hidróxidos e os carbonatos básicos de metais pesados por precipitação/clariflocação com alumínio e sais de ferro, hidróxido de cálcio, floculantes orgânicos, etc., implementados por tecnologias de membranas (ultrafiltração, osmose reversa) as quais são, todavia, facilmente entupidas pelas substâncias húmicas. As lamas produzidas pela purificação do percolado são geralmente recicladas para o aterro ou dispostas de outro modo, caso não seja economicamente conveniente a recuperação das substâncias húmicas com qualidade suficientemente comercial.

[00015] O percolado "maduro" já é solução básica de substância húmica sendo normalmente classificado, de acordo com as normas Italianas e Europeias, como "percolado de rejeitos, especial não perigoso" (CER código 190703). Uma possível filtração inicial é também provida para garantir que quaisquer "sólidos em suspensão" estejam em níveis baixos, menores que 500 mg/litro, sendo bem conhecido que certos microcontaminantes orgânicos perigosos, tais como policlorodibenzodioxinas e policlorodibenzofuranos, se presentes, fiquem praticamente absorvidos no material particulado insolúvel (sólidos em suspensão).

[00016] O objetivo da invenção é o de recuperar substâncias húmicas a partir desta solução e purificá-las de quaisquer contaminantes presentes os quais as tornam inadequadas para cada uso específico.

[00017] Na presente invenção, foi descoberto que em lugar de tratar o percolado maduro a pH 7-10 com ácido inorgânico, por exemplo, ácido sulfúrico, até a completa precipitação das substâncias húmicas a pH de 2-2,5, a mesma operação é realizada no percolado após sua concentração de dez a vinte vezes por evaporação, por exemplo, em vácuo, é suficiente o uso de uma quantidade de ácido inorgânico igual a um quarto daquela que seria usada se a mesma quantidade de percolado não concentrado fosse tratada. Esta redução de cerca de quatro vezes no consumo específico de ácido é obtida pela significativa redução na alcalinidade do percolado durante o procedimento de concentração, devido à decomposição térmica dos bicarbonatos e em particular do bicarbonato de amônio, tipicamente presente em altas concentrações no percolado maduro, em amônia e dióxido de carbono, os quais são em

seguida removidos do percolado por evaporação.

[00018] Outra vantagem de operar a precipitação ácida das substâncias húmicas no percolado concentrado por evaporação, por exemplo, sob vácuo, é a ausência quase total no percolado concentrado e, por conseguinte, nas substâncias húmicas precipitadas a partir dele, de possíveis contaminantes voláteis, sejam orgânicos (ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos ou outras substâncias alifáticas/aromáticas, incluindo halogenadas e nitrogenadas) ou inorgânicos (principalmente amônia); isso facilita o subsequente estágio de purificação da substância húmica para a obtenção de substâncias húmicas de qualidade comercial.

[00019] Outra vantagem é que o estágio de precipitação das substâncias húmicas com ácido pode ser efetuada a quente, a 50-100 °C, na temperatura da descarga do percolado concentrado proveniente do evaporador, sem custos adicionais de energia, de modo a melhorar a morfologia do precipitado e a eficiência dos subsequentes estágios de separação sólido-líquido e a purificação por lavagem com água, possivelmente acidificada com ácido inorgânico a pH<7 para reduzir impurezas; tais como sais inorgânicos e compostos orgânicos solúveis em água.

[00020] Outra vantagem de operar no percolado concentrado é que durante a evaporação ele experimenta tratamento térmico com temperaturas de 50-130 °C para um alto tempo de residência médio (2-7 horas), com a consequente redução da carga bacteriana inicial, que é reduzida ainda mais no estágio seguinte de acidificação até pH 2, obtendo um produto virtualmente livre de bactérias nocivas, tais como a *Escherichia coli* e a *salmonella*.

[00021] Finalmente a presente invenção, além das implicações

econômicas vantajosas (substâncias húmicas são um produto valioso que, além dos mencionados usos atuais, podem encontrar aplicações mais rentáveis no futuro) tem também considerável eficácia ambiental porque recupera a partir de rejeitos uma substância altamente eco-compatível, particularmente útil para a recuperação e o benefício de solos áridos ou desgastados, favorecendo a conversão do dióxido de carbono em biomassa vegetal pretendida para propósitos alimentares ou para a formação de fontes de energia renováveis, com a consequente redução da emissão desses gases de efeito estufa na atmosfera.

[00022] Este objetivo é alcançado de acordo com a invenção através de um processo para a recuperação de substâncias húmicas a partir de percolados derivados de aterros de rejeitos sólidos urbanos ou semelhantes, tal como descrito na reivindicação 1.

[00023] Uma modalidade preferida da presente invenção é mais bem esclarecida a seguir com referência ao diagrama de blocos anexo e a alguns exemplos dados a título de exemplo não limitativo.

[00024] Como pode ser visto a partir do diagrama de blocos, no processo de acordo com a invenção, se o percolado proveniente de um depósito de SUR ou similar em sua fase de "maturação" contém sólidos em suspensão, ele é inicialmente filtrado com filtros adequados, tais como filtros de areia, microfiltros, decantadores, centrífugas, para obter uma concentração de "sólidos em suspensão" de menos de 500 mg/litro (determinados pelo método IRSA-CNR 2090) para eliminar quaisquer substâncias orgânicas contaminantes, tais como policlorodibenzodioxinas e policlorodibenzofuranos as quais, se presentes, são conhecidas serem absorvidas no

material particulado sólido em suspensão.

[00025] O particular percolado apresenta um pH neutro ou básico (pH 7-10), é de cor castanha, contém mais do que 0,1%p de substâncias orgânicas, determinado como a diferença entre o resíduo seco a 105 °C (R105) e o resíduo seco a 600 °C (R600), determinado pelo método IRSA Q64(2) 84 met.02, e em particular, mais do que 0,05%p de carbono húmico, determinado pelo método DM 23-01-91 S.O.G.U. No. 29/91.

[00026] O percolado é então submetido a um estágio de evaporação contínua sob vácuo a uma pressão de 5-200 kPa, na temperatura de 50-130 °C, de preferência, por meio de um processo contínuo de múltiplo efeito, para um tempo de residência médio de 2-7 horas, até que um resíduo líquido seja obtido com um volume reduzido igual a 1/5-1/29 do volume inicial de percolado, a pH básico 8-11.

[00027] O percolado concentrado contém todas as substâncias húmicas em solução, em especial os ácidos húmicos solúveis num ambiente básico, ácidos fúlvicos e sais inorgânicos; em particular, os cloretos, sulfatos, fosfatos, silicatos alcalinos (saís de Na, K) e os silicatos alcalino-terrosos (saís de Ca, Mg).

[00028] A água de condensação do estágio de evaporação-concentração contém a totalidade dos contaminantes voláteis presentes no percolado de partida; tais como amônia, substâncias orgânicas voláteis, hidrocarbonetos, substâncias orgânicas halogenadas. Estas substâncias são eliminadas da água de condensação num subsequente estágio de extração/absorção, que também permite que uma solução de sulfato de amônio seja recuperada e, utilizada na indústria. A água de condensação assim purificada pode ser usada no estágio

de lavagem ácida da substância húmica bruta ou descarregada no esgoto público, águas superficiais ou no solo, após possível purificação posterior através de processos conhecidos, por exemplo, por oxidação, adsorção em carvão ativo, ultrafiltração, osmose reversa, etc., para atingir os limites de contaminação permitidos para descarga.

[00029] O percolado concentrado é submetido a um estágio de acidificação com a adição de uma solução aquosa de ácido orgânico, por exemplo, a 37,5% em peso de ácido sulfúrico concentrado, 37,5% em peso de ácido clorídrico, 75% em peso de ácido fosfórico, numa temperatura entre a temperatura ambiente e o ponto de ebulação do percolado concentrado, sob agitação, num precipitador descontínuo ou contínuo, por exemplo, de três estágios, com linha contínua de dispensação de ácido, com controle do pH e com agitação, por exemplo, pela reciclagem com misturadores estáticos, até à precipitação completa de uma substância húmica sólida na forma de flocos num pH 1-3, preferivelmente estável a pH 2,0 (constante); a quantidade de ácido varia com o tipo do percolado e com o tipo do ácido; por exemplo, para um percolado maduro, para 37,5% em peso de ácido sulfúrico ele pode estar a cerca de 10%v do volume de percolado concentrado.

[00030] A precipitação das substâncias húmicas começa a pH 4,5-4,0 com a possível formação de espuma que pode ser reduzida e controlada pela adição de pequenas quantidades de agente antiespumante, por exemplo, do tipo de silicone; o sistema de acidificação e de precipitação é provido com meios de agitação, meios para drenagem e tratamento de vapores e de materiais não condensáveis; tais como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e substâncias voláteis do tipo ácido

inorgânico e orgânico fraco abaixo do referido pH e das condições de temperatura; consequentemente esse estágio também contribui para a purificação das substâncias húmicas a partir de substâncias que podem reduzir suas qualidades; por exemplo, sulfetos perigosos de odor desagradável.

[00031] As substâncias húmicas são em seguida submetidas a um estágio de separação sólido/líquido que se consegue por um ou mais dos métodos tais como por filtração, incluindo filtração em vácuo, centrifugação, decantação, flotação, etc. Para melhorar a eficiência dessas operações, pode ser oportuno acrescentar pequenas quantidades, geralmente menores que 1,0%v, de agentes poliméricos de flocação, tais como polieletrolitos catiônicos de base poliacrilatos, poliacrilamida, aditivos que em nenhum caso influenciam na qualidade do produto final.

[00032] Ao término desses estágios, é obtido o seguinte:

uma solução ácida de sais inorgânicos a um pH de 1 a 3, preferencialmente de 2,0, numa quantidade de 20-90% em volume da suspensão previamente obtida por acidificação, contendo uma parte de ácidos fúlvicos (coloração amarela) e outra de substâncias não voláteis solúveis em água presentes no percolado de partida; essa solução é alimentada a uma seção de neutralização a um pH superior a 4 e em seguida para o descarte ou para um estágio de concentração e cristalização para a separação por precipitação, em particular dos sais de metais alcalinos e de metais pesados, principalmente os cloretos e sulfatos, enquanto que as águas de condensação são recuperadas e recicladas para a próxima seção de lavagem ou de alimentação para a descarga após possível tratamento.

uma suspensão concentrada de ácido de substâncias

húmicas bruta pH 1-3, preferentemente de 2,0, numa quantidade de 80-10% em volume da suspensão das substâncias húmicas bruta anteriormente obtida por acidificação do percolado concentrado, com o resíduo seco a 105 °C de 10-80% em peso de substâncias húmicas bruta, consistindo principalmente de ácido húmico e em menor grau de ácidos fúlvicos. As substâncias húmicas bruta são então dissolvidas como humatos alcalinos solúveis pela adição de uma solução aquosa de hidróxido alcalino, preferivelmente de potássio, a pH 5,0-10,0, preferivelmente pH 7,0; uma solução aquosa de substâncias húmicas bruta resulta a qual, possivelmente diluída, pode ser utilizada como um beneficiador de solos em agricultura após verificação da adaptabilidade qualitativa e quantitativa com os limites analíticos providos pelas normas vigentes para produtos de origens similares, tais como lamas provenientes de purificadores de águas de esgotos municipais e da compostagem decorrente da fração orgânica obtida de SUR.

[00033] Se for considerado necessário, antes de serem dissolvidas com a solução aquosa de hidróxido alcalino, as substâncias húmicas bruta são purificadas por lavagens com água, possivelmente resultante da purificação dos condensados produzidos nos estágios de evaporação do presente processo (Figura 1.), acidificada a pH<7 com ácido inorgânico, por exemplo, ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico e/ou ácido fosfórico, todos através de métodos conhecidos, com lavagens cíclicas ou contínuas.

[00034] Uma suspensão de substâncias húmicas purificadas é obtida com resíduo seco a 105 °C de 10-80% em peso, de preferência 40%, a pH 5-7, e com baixa salinidade expressa como resíduo seco a 600 °C de menos do que 15%p,

preferivelmente de 5% em peso.

[00035] Se for considerado necessário, a solução aquosa de substâncias húmicas sem tratamento, ou purificadas solubilizadas como humatos alcalinos, pode ser ainda purificada por tratamento com produtos sólidos adsorventes tais como carvão ativo, caulim, argilas, etc., para remover quaisquer microcontaminantes orgânicos, tais como alquilftalatos, em particular o 2-etil-hexilftaltato, nonil- e octil-fenóis, bisfenol A.

[00036] A solução aquosa de substâncias húmicas bruta ou purificada descrita acima, além de ser utilizada após uma possível diluição como corretivo de solos para culturas na agricultura em conformidade com os limites qualitativos e quantitativos previstos pelos regulamentos, pode ser transformada em várias das formas seguintes, similares àquelas substâncias húmicas comercialmente disponíveis:

- Pó ou produto granulado, teor de umidade 10-30% em peso, obtido por secagem, por exemplo, para uso bacias de coleta expostas ao ar, ou eletricamente aquecidas, ou fornos de micro-ondas, raios infravermelhos, etc.

- Produto na forma de solução de humato de ferro(II), obtida pela adição de sulfato ferroso à solução básica,

- Produto seco ou em suspensão de humato de cálcio ou de magnésio, obtido pela adição de CaO, Ca(OH)₂, ou MgO ou Mg(OH)₂, a pH > 7, com precipitação dos humatos de cálcio ou magnésio insolúveis a pH básico.

[00037] Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção, mas não limitam seu escopo.

EXEMPLO 1

[00038] Quantidades incrementais sucessivas (mL) de uma

solução aquosa de ácido sulfúrico a 37,45% em peso e densidade de 1,28 g/mL foram adicionados à temperatura ambiente sob agitação contínua, a 100 mL de percolado filtrado tal como obtido (amostra 1p) proveniente de um depósito "maduro" de SUR (A) com menos do que 500 mg/L de sólidos em suspensão, de cor castanho-escuro, com as características indicadas na Tabela 1, medindo ao mesmo tempo o pH com um medidor de pH provido com um eletrodo de vidro calibrado, e registrando os valores a pH constante para cada adição de ácido.

[00039] A efervescência é inicialmente observada com a produção de espuma que é reduzida e controlada pela adição de agente antiespumante de base silicone (0,2 mL de solução a 10% Dinapan 16WD). Em torno do pH 4 um precipitado de flocos castanhos começa a formar, com a cor da solução clareando no sentido do amarelo, a efervescência e a espumação cessam, e a adição de ácido sulfúrico é continuada.

[00040] A pH 2 adição de ácido sulfúrico é interrompida e uma porção da suspensão foi colocada num tubo de ensaio e centrifugada a 3200 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante separado como solução clara. O ácido sulfúrico foi adicionado a este; não foi observada formação de precipitado, a precipitação foi assim considerada virtualmente completa. O produto total obtido é centrifugado num equipamento adequado de laboratório a 3200 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante transparente separado do precipitado, a suspensão de fundo consistindo de substâncias húmicas brutas úmidas de 10 g (amostra HS1) com as características químicas dadas na Tabela 2.

[00041] A Tabela 3 mostra para a referida amostra (1p) as quantidades, expressas em termos de volume e peso, de 37,45 em

peso de ácido sulfúrico adicionado e os valores de pH obtidos após cada adição; a pH 2,21, 1,97 g de ácido sulfúrico puro (20,1 mg moles) foram utilizados por 100 mL de percolado tal como obtido.

[00042] 2000 mL do referido percolado (amostra 1p) foram concentrados por evaporação em um aparelho de laboratório Rotavapor numa temperatura de 70 °C sob vácuo, a uma pressão de 46 kPa durante cerca de três horas até uma redução de volume de 11 vezes ser alcançada, para obter 182 mL de percolado concentrado (amostra 1pc, características na Tabela 1) de cor marrom escuro e 1818 mL de condensado aquoso. Após resfriamento até a temperatura ambiente, as quantidades de ácido sulfúrico são acrescentadas a 100 mL de percolado concentrado, amostra 1pc (correspondendo a 1100 mL de percolado tal como obtido), e o pH é medido até a completa precipitação da substância húmica, do mesmo modo e com as mesmas observações como para o exemplo 1p descrito anteriormente; após a centrifugação 41,8 g de substâncias húmicas brutas úmidas (amostra HS1c) foram obtidas com as características indicadas na Tabela 2.

[00043] A Tabela 3 mostra os volumes (mL) e o peso (g) de ácido sulfúrico utilizado contra pH para:

- 1) Amostra 1p por 100 mL de percolado tal como obtido;
- 2) Amostra 1pc por 100 mL de percolado concentrado 11 vezes (correspondentes a 1100 mL de percolado tal como obtido);
- 3) Amostra 1pc normalizada para 100 mL de percolado tal como obtido (que corresponde a 9,09 mL de percolado concentrado).

[00044] A comparação mostra que 5,71 g (5,82 mg moles) de ácido sulfúrico foram usados por 100 mL de percolado concentrado (1pc) que por cálculo corresponde a 0,519 g (5,29 mg moles) de ácido sulfúrico para cada 100 mL de percolado tal como obtido antes da concentração; enquanto que para a amostra não concentrada (amostra 1p) uma quantidade muito maior; 1,97 g (20,1 mg moles), de ácido sulfúrico por cada 100 mL de percolado tal como obtido (amostra 1p) foram necessários, com um aumento de cerca de 3,7 vezes sobre este consumo.

[00045] A Tabela 2 mostra as diferenças entre as características químicas das duas amostras, em especial, o produto concentrado (Amostra HS1c) mostra um resíduo seco maior a 105 °C, 23,50%, um bom nível carbônico húmico e fúlvico, baixos níveis de metais pesados, e um elevado teor de sais alcalinos solúveis (sódio, potássio), possivelmente reduzíveis por lavagens subsequentes.

[00046] Esse exemplo evidencia a novidade da invenção que consiste na implementação da precipitação ácida inovadora no percolado concentrado obtido por evaporação térmica, alcançando, portanto, uma importante redução na quantidade de ácido necessária com consequente vantagem econômica.

[00047] No que diz respeito à possibilidade de contaminação do percolado tal como obtido (amostra 1p) e do concentrado relativo (1PC amostra) por compostos orgânicos perigosos, os apresentados a seguir também foram procurados nestas amostras por métodos analíticos normais de sensibilidade e especificidade adequadas:

- Bifenilas policloradas (PCB);
- Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HSP) (naftaleno, benzo(e)pireno, acenaftileno, acenafteno, flúor,

fenantreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(123cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno, benzo(ghi)perileno, dibenzo(al)pireno, dibenzo(ae)pireno, dibenzo(ai)pireno, dibenzo(ae)pireno);

- Compostos cancerígenos alifáticos halogenados (bromofórmio, 1,2-dibromometano, clorodibromometano, bromodiclorometano);

- Compostos alifáticos clorados não carcinogênicos (1,1 -dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,1,2- tricloroetano, 1,2,2-tricloropropano, 1,1,2,2-tetracloroetano)

- Compostos alifáticos (clorometano, diclorometano, clorofórmio, cloreto de vinila, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno) carcinogênico clorado;

- Compostos aromáticos clorados (clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno);

- Solventes orgânicos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, estireno, xileno, isopropilbenzeno).

[00048] Os resultados relativos para todos os compostos orgânicos já mencionados foram de um teor menor que os limites da mensurabilidade dos métodos analíticos de 1 mg/kg. Encontravam-se também menos do que os respectivos limites de medição analítica:

- Hidrocarbonetos totais (<10 mg/kg);
- C<12 hidrocarbonetos (<5 mg/kg);
- C>12 hidrocarbonetos (<5 mg/kg).

[00049] Consequentemente, mesmo após concentração de 11 vezes o percolado "maduro" (A) do depósito não mostra contaminação

pelos referidos compostos orgânicos perigosos com os especificados limites analíticos de medição.

EXEMPLO 2

[00050] 2000 mL do percolado "maduro" do depósito como no Exemplo 1 foram concentrados em laboratório com o mesmo método, temperatura e pressão, como no Exemplo 1, para obter 166 mL de percolado concentrado 12 vezes (amostra 2pc).

[00051] Quantidades sucessivas de ácido fosfórico a 75%p (d: 1,5) foram adicionados com agitação na temperatura ambiente a uma porção de 100 mL do referido percolado concentrado medindo ao mesmo tempo o pH de forma contínua, como no exemplo anterior; as quantidades em volume e peso (mL e g) contra pH são mostradas na Tabela 4 por 100 mL de percolado concentrado e para a quantidade de 8 mL do concentrado correspondente a 100 mL do percolado não concentrado tal como obtido.

[00052] Pode ser visto que a precipitação das substâncias húmicas começa, como no Exemplo 1, a pH 4,4 e termina a pH 2,3; o ácido fosfórico usado é de 143 mg moles por 100 mL de percolado concentrado e 11,48 mg moles por 100 mL de percolado tal como obtido.

[00053] Para melhorar a capacidade de filtração do precipitado, a solução de flokulante, Hydrapol C180 (80 mg/100 mL), foi adicionada a este; em seguida após agitação, a mistura foi filtrada através de papel de filtro (banda negra) sob vácuo (0,8 kPa de pressão residual); substâncias húmicas úmidas foram obtidas para 31,7% p/p do percolado concentrado, com resíduo seco de 26% em peso, a 105 °C (R105).

[00054] O uso de ácido fosfórico permite substâncias húmicas contendo fosfatos a serem obtidos, usualmente utilizados como fertilizantes na agricultura capacitando, portanto, as

matérias-primas usadas na presente invenção a serem supervalorizadas.

EXEMPLO 3

[00055] Um percolado concentrado industrial foi usado, obtido pela evaporação térmica sob vácuo numa unidade operando um depósito de rejeitos "maduro" (B) possuindo as seguintes características:

pH: 9,6

resíduo seco a 105 °C (R105): 14,1% em peso

resíduo seco a 600 °C (R600): 10,0% em peso

substâncias orgânicas (R105- R600): 4,37% em peso

cloreto (Cl): 3,9% em peso

sulfatos (SO₄): 0,4% em peso

200 mL do referido percolado (3pc amostra) foram aquecidos a 65 °C, para simular a possível precipitação por acidificação na temperatura de saída do concentrador, em seguida mantendo-se ao mesmo tempo a amostra aquecida, quantidades progressivas de ácido sulfúrico a 37,45% em peso foram adicionadas do mesmo modo como no Exemplo 1, enquanto medindo continuamente o pH, que ao final da precipitação foi pH: 2,2; 22 mL de ácido sulfúrico foram necessários (igual a 11% em volume do concentrado percolado).

[00056] A Tabela 5 mostra as quantidades, expressas em termos de volume e peso, de ácido sulfúrico a 37,45%p adicionado a 100 mL percolado concentrado (amostra 3pc) e os valores de pH obtidos após cada adição; 53,8 mg moles/100 mL de percolado concentrado foram necessários no total, um valor muito similar àquele encontrado no Exemplo 1 de 58,2 mg moles/100 mL de um diferente percolado concentrado.

[00057] Substâncias húmicas brutas úmidas (7,1% em peso da

amostra 3pc) foram separadas a partir da suspensão obtida por centrifugação, tal como no Exemplo 1, com o resíduo seco a 105 °C: 28,9% em peso; resíduo seco a 600 °C: 17,1% em peso; (R105-R600): 10,8% em peso.

[00058] O sobrenadante, uma solução clara amarelo-acastanhada, é 92,9% em peso com R105: 14,67% em peso e R600: 12,5% em peso; (R105- R600): 2,17% em peso.

[00059] Para verificar a eficiência de purificação a partir dos sais solúveis por lavagem com água, uma quantidade igual (relação 1/1 em peso) de água acidificada a pH 1 com ácido sulfúrico foi adicionada; após mistura normal por agitação, a centrifugação foi usada para separar do precipitado de substâncias húmicas lavado, o sobrenadante constituído por uma solução amarela clara; R105; R600; cloretos; sulfatos foram determinados em ambas as frações; quatro lavagens foram realizadas em sequência sucessiva.

[00060] A Tabela 6 mostra os resultados analíticos, a partir dos quais pode ser observado que:

- no sobrenadante as quantidades extraídas reduzem em cerca de 50% em peso para cada lavagem numa relação base em peso de lavagem de 1/1; após a quarta lavagem, os valores das determinações são reduzidos para cerca de 10% do valor inicial, indicando uma capacidade satisfatória de extração dos sais solúveis;

- nas substâncias húmicas precipitadas, pode ser visto que a quarta lavagem R105 é reduzida de 10,7% em peso; R600 é reduzida em 10,4% em peso, enquanto as substâncias orgânicas (R105-R600) ficam a 11,5% em peso, praticamente invariáveis. Esses resultados demonstram a facilidade para a purificação das substâncias derivadas de sais solúveis através

de lavagens com água, melhor se for acidulada. Em um sistema de tecnologia integrada, a água proveniente dos condensados do estágio de concentração térmica pode ser usada, incluindo do estágio sob vácuo, como indicado no diagrama de processo da Figura 1.

EXEMPLO 4

[00061] 20 mL de solução antiespumante de base silicone usada no Exemplo 1 foram adicionados com agitação a 25 kg de percolado concentrado industrial (amostra 4pc) proveniente da planta que opera no mesmo depósito de rejeitos (B) do Exemplo 3, mas de um período diferente, com as seguintes características:

pH: 9,6

densidade: 1,1 g/mL

resíduo seco a 105 °C (R105): 13,8% em peso

resíduo seco a 600 °C (R600): 10,5% em peso

substâncias orgânicas (R105- R600): 3,3% em peso

cálcio (Ca): 0,22% em peso

sódio (Na): 3,0% em peso

magnésio (Mg): 0,1% em peso

e, pela verificação da lenta efervescência e da relativa forma de espuma, 2,7 litros de ácido sulfúrico a 37,45% em peso foram adicionados a 20 °C a pH 2,1; um precipitado floculado marrom escuro se obteve ao qual 25 g de floculante Idrapol C180 são adicionados; o produto é mantido sob agitação durante 1 hora e, em seguida, filtrado por gravidade através de um pano do tipo não-tecido de polipropileno, tipo Polyfelt TS20 (4.01), separando-se o precipitado e obtendo 2,5 kg de substâncias húmidas sem tratamento.

[00062] Uma fração de 10 g de substâncias húmicas úmidas brutas é retirada e lavada com água acidificada a pH 1 com ácido sulfúrico numa relação 1/1 v/v de substâncias húmicas/água, seguido por centrifugação e separação do precipitado; um total de quatro lavagens foram realizadas em etapas sucessivas para a purificação quanto aos sais solúveis em água. Uma amostra de substâncias húmicas purificadas é obtida (amostra HS4). Os resultados da análise da amostra HS4 expressa em % em peso relativamente ao resíduo seco a 105 °C, e os métodos utilizados, são indicados na Tabela 7. Em particular, o resíduo altamente seco a 600 °C pode ser observado junto com um alto teor de cálcio (Ca) (9,5%p) e alto teor de sulfato (SO_4) (30,5% em peso), numa relação molar (0,7:1) de modo a assumir a presença da maior parte do íon sulfato (SO_4), como sulfato de cálcio (CaSO_4).

[00063] A composição da amostra HS4, reproduzida parcialmente abaixo, evidencia um reduzido teor de cloreto (Cl), sódio (Na) e potássio (K):

sulfatos (SO_4): 30,5% s/s
 cloretos (Cl): 0,37% s/s
 cálcio (Ca): 9,5% s/s
 sílica (SiO_2): 5,9% s/s
 de sódio (Na): 0,22% s/s
 potássio (K): 0,08% s/s

[00064] Ele pode ser, por conseguinte, notado que pela acidificação com ácido sulfúrico, em conjunto com as substâncias húmicas, também existe precipitados de sulfatos de metais alcalino terrosos, em particular do sulfato de cálcio e de sílica coloidal. Estes compostos são insolúveis em água acidificada a pH 1 com o ácido sulfúrico usado para as

lavagens, ao passo que os sais de metais alcalinos, em particular, cloreto de sódio (Na) e de potássio (K), estão presentes numa concentração total de menos de 1 %.

[00065] Pode ser visto que o sulfato de cálcio (CaSO_4) e a sílica coloidal (SiO_2) também são utilizados como beneficiadores e corretores do pH de solo na agricultura (sulfato de cálcio); consequentemente, a partir de percolados ricos em cálcio, pelo uso da mesma tecnologia, misturas de produtos podem ser obtidas, as quais podem realizar diversas funções úteis na agricultura.

[00066] Uma pequena porção da amostra HS4 foi seca num forno, em ar a 105 °C, até peso constante, por duas horas; cerca de 0,6 g, foram utilizadas misturadas com cerca de 200 mg de brometo de potássio (KBr) e um comprimido produzido por compressão; neste último, foi obtido um espectro de FT-IR, comparado com o espectro de comprimidos de KBr produzidos pelo mesmo método a partir de uma amostra de substância húmica comercialmente disponível, extraída de leonardita (COM2) e de sulfato de cálcio padrão. A comparação dos espectros denota a presença simultânea de bandas de absorção, características das substâncias húmicas comerciais (COM2) e de sulfato de cálcio, confirmando a presença deste último na Samp/HS4.

[00067] Com respeito à possível contaminação por compostos orgânicos não voláteis perigosos, pode ser visto na Tabela 7 que mesmo no percolado decorrente do depósito de rejeitos (B) e das substâncias húmicas purificadas, a maioria desses procurados não estão presentes em concentrações maiores do que as quantidades limitantes dos métodos analíticos, esses achados estando presentes em concentrações menores que os limites regulamentares vigentes na Itália e na União Europeia

relativamente ao uso de lamas submetidas à purificação, como beneficiadores de solos, com particular referência aos microcontaminantes, tais como policlorodibenzodioxinas/furanos (PCDD/PCDF), 2-etil-hexilftalato, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HSP), bifenilas policloradas (PCB).

[00068] Finalmente, com respeito à contaminação biológica no percolado proveniente do depósito de rejeitos (B), no percolado concentrado obtido daí por evaporação e em substâncias húmicas purificadas HS4, as concentrações de coliformes totais encontradas ultrapassam de 18000 UFC/100 mL no percolado até <1 UFC/100 mL tanto no percolado concentrado e nas substâncias húmicas purificadas HS4. Isto demonstra como o processo de concentração do percolado através da evaporação térmica em vácuo conduzida em alta temperatura é eficaz na esterilização do percolado concentrado. Outra garantia da esterilização das substâncias húmicas precipitadas é o tratamento ácido do percolado concentrado a pH 2.

[00069] Em compensação, *Salmonella* não foi encontrada, seja no percolado decorrente do depósito de rejeitos (B) ou no percolado concentrado ou na amostra substância húmica purificada HS4.

EXEMPLO 5

[00070] 1 mL de agente antiespumante (0% em peso Dinapan 16WD) e quantidades progressivas de ácido clorídrico a 37,45% em peso (densidade: 1,186 g/mL) são adicionados sob agitação a 200 mL de percolado concentrado industrial proveniente do mesmo depósito de rejeitos (B) como no Exemplo 3-4, mas de um diferente período, com as seguintes características:

s de um período diferente, com as seguintes características:

pH: 10

resíduo seco a 105 °C (R105): 15,4% em peso

resíduo seco de 600 °C (R600): 11,1% em peso

substâncias orgânicas (R105- R600): 4,3% em peso

cloreto (Cl): 3,2% em peso

sulfato (SO₄): 0,6% em peso

[00071] A Tabela 8 mostra os volumes e pesos de ácido clorídrico (mL e g) contra pH.

[00072] Precipitação começa a pH: 4,3, como nos exemplos anteriores, de um sólido flocado castanho escuro, sendo completado a pH: 2.0. Um total de 15,6 mL de ácido clorídrico a 37,45% em peso (densidade: 1,186 g/mL), 6,85 g de ácido puro, correspondendo a 3,42 g de ácido por 100 mL de percolado concentrado (amostra 5pc) equivalente a 95 mg moles de ácido (HCl).

[00073] Após a adição do floculante seguido por centrifugação, como nos exemplos anteriores, uma substância húmica úmida bruta de 20,0 g foi separada (amostra HS5g), equivalente a 10% de (5pc) com resíduo seco a 105 °C de 25% em peso.

[00074] Após secagem a 105 °C até peso constante, uma porção de HS5g foi submetida a quatro lavagens sucessivas com água acidificada a pH cerca de 1 com ácido clorídrico na maneira descrita no Exemplo 4. Um sólido constituído de substância húmica úmida purificada foi recuperado (amostra HS5) com resíduo seco a 105 °C de 36% em peso. Quando secada a 105 °C, a amostra HS5 tem um peso igual a 26% do peso de HS5g seca a 105 °C a partir da qual ela foi obtida.

[00075] A Tabela 9 mostra as características das amostras HS5g e HS5.

[00076] A partir da Tabela 9, pode ser visto que, através do uso de ácido clorídrico para a precipitação da substância húmica, a presença de sulfato de cálcio e de outros possíveis compostos inorgânicos insolúveis nas substâncias húmicas é drasticamente reduzida. Nesse contexto, a amostra HS5 apresenta um resíduo seco a 600 °C de 3,7% (equivalente a 10% do resíduo seco a 105 °C), enquanto a amostra HS4, rica em sulfato de cálcio, apresenta um resíduo seco a 600 °C de 17,3% (equivalente a 48% do resíduo seco a 105 °C).

[00077] Além disso, como mostrado nos Exemplos 1, 2 e 3, fica também demonstrado nesse exemplo que a precipitação começa a pH inferior a 5, sendo concluída num pH inferior a 2,5 para os diferentes tipos de percolados e diferentes ácidos inorgânicos.

[00078] Pequenas porções das amostras HS5g e HS5, secas em forno de ar a 105 °C, até peso constante durante duas horas, foram misturadas com brometo de potássio e transformadas em comprimidos, em que os espectros de FT-IR foram obtidos do mesmo modo como para HS4 no Exemplo 4. Os espectros HS5g e HS5 são mutuamente muito semelhantes, indicando a ausência de significativas variações em seguida ao processo de lavagem. Ambos são bem sobreponíveis naquele do produto comercial.

[00079] Os espectros de amostras HS5g e HS5 também mostram boa condição de sobreposição com o espectro do referido material de referência.

EXEMPLO 6

[00080] 20,0 kg de percolado tais como de um depósito de rejeitos maduros italianos (C) (amostra 6p) foi concentrado 18 vezes em laboratório, para obter 1,10 kg de percolado concentrado (amostra 6pc) pelo método indicado nos exemplos

anteriores e com as características indicadas na Tabela 10, na qual quanto ao concentrado (6pc), uma redução líquida do nitrogênio amoniacal e dos sulfetos é particularmente notada.

[00081] Ácido sulfúrico 37,45% em peso foi adicionado ao percolado concentrado (6pc) a um pH de 2,0 da mesma maneira como no Exemplo 4, para se obter um precipitado castanho escuro flocado que quando separado do sobrenadante (solução limpida de licores-mãe) por centrifugação, forma a amostra da substância húmica bruta úmida não purificada por lavagens de água; hidróxido de potássio (KOH) foi adicionado a esta suspensão da amostra da substância húmica até que a neutralidade (pH 7,0) fosse alcançada, para obter uma solução aquosa de humatos solúveis de potássio (amostra) HS6. As características da referida amostra em comparação com um produto comercial (COM1) de solução de humato de potássio e de um adicional produto em pó de substância húmica (COM2) extraída de leonardita são apresentados na Tabela 11.

[00082] Pode ser visto em particular que a amostra (HS6) em solução contém uma quantidade de carbono húmico semelhante àquele da amostra comercial em solução (COM1), as quantidades de sais inorgânicos solúveis (resíduo a 600 °C) são similares e consistem de cloretos, sulfatos e sais alcalinos (potássio, sódio), em particular a amostra em pó (COM2) mostra quantidades de alto teor de fosfato, os metais pesados são baixos e virtualmente similares entre as três amostras e dentro dos limites regulamentares para aplicações agrícolas; as duas amostras comerciais obtidas por extração a partir de leonardita apresentam altas quantidades de ferro, no entanto que, todavia, é usada como um beneficiador de solo na agricultura.

[00083] Por conseguinte, foi demonstrado que um produto de composição semelhante à dos produtos comerciais diferentes utilizados na agricultura podem ser preparados a partir de substâncias húmicas obtidos por precipitação a partir de ácido percolado concentrado.

EXEMPLO 7

[00084] As amostras do mencionado Exemplo 6 (HS6) e (COM1) na forma de soluções de substâncias húmicas foram analisados pelo Chemical-Agrarian Analysis Laboratory of the Agrarian Biotechnology Department of the University of Padua (Itália) para determinar sua atividade bioestimulante de acordo com os métodos indicados em:

- Fertilias Agrorum 1(1): 47-53 -Serenella Nardi, Andrea Ertani, Giuseppe Concheri, Diego Pizzeghiello - "Metodi di determinazione dell'attività biostimolante" (Métodos de determinação da atividade bioestimulante)

[00085] A Tabela 12 mostra as características da substância húmica; ou seja: densidade, carbono orgânico total (TOC), carbono extraível total (TEC), ácidos húmicos (HA), ácidos fúlvicos (FA); grau de humificação HD (HA + FA)/TEC; taxa de humificação HR = (HA + FA)/TOC; índice de humificação HI = [TEC - (HA+FA)] / (HA+FA) .

[00086] As duas amostras mostram valores similares, tanto com humificação satisfatória (HD, HR, HI), típica de produtos "maduros".

[00087] A distribuição de peso molecular, Tabela 13, determinada por permeação em gel (LPLC), é semelhante para as duas amostras, com amostra HS6 mostrando uma maior quantidade da 1^a e da 3^a fração, geralmente em correlação com o grau de maturação da substância húmica e da atividade biológica. A

atividade bioestimulante determinada pelo bioteste "Audus", Tabela 14, em que as duas amostras foram tratadas com quantidades crescentes de ácido 3-indolacético e ácido giberélico (GA3), para determinar a inibição do desenvolvimento do agrião e a estimulação do hipocótilo na chicória branca trieste, obteve uma máxima atividade auxínica para a Amostra HS6, enquanto que nenhuma amostra mostrou qualquer atividade giberelínica.

[00088] Finalmente, a Tabela 15 mostra avaliações da atividade bioestimulante em plântulas de milho a 14 dias; o teste, que consiste de um cultivo hidropônico de plântulas de milho por 12 dias com substituição diária da solução nutritiva, seguido por um período de 48 horas em que as plântulas são deixadas em contato com duas concentrações (1,0 mL e 0,5 mL por litro) das duas amostras de extratos húmicos, mostrou que a amostra HS6 dá um melhor crescimento do peso da plântula fresca.

[00089] Consequentemente, o exemplo mostra mesmo as substâncias húmicas, como as obtidas pelo processo da presente invenção, mesmo sem lavagem para reduzir o teor de sais solúveis (purificação), mostram boas características para aplicação como beneficiadores de solos na agricultura.

Tabela 1: Características do percolado (Bellcampo, Sicília) tal como produzido (amostra 1p) e concentrado (amostra 1pc) - Exemplo 1 -

		Amostras	
	m.u.	1p	1pc
Volume	mL	2000	180
Densidade (20 °C/20 °C)	Kg/L	1	1,07
pH	pH	8,26	9,6
Resíduo a 105 °C	%massa	1,9	19,5
Resíduo a 600 °C	%massa	1,28	14,2
Resíduo a 105 °C - resíduo a 600 °C	%massa	0,62	5,3
BOD5	mg/kg	640	5025
COD	mg/kg	7350	95550
RESERVA ÁCIDA ALCALINA	mg/kg CaCO ₃	15700	39500
Alcalinidade (equivalentes NaOH)	meq/Kg	314	789
TOC (Carbono orgânico total)	mg/kg	1667	25250
Nitrogênio total de Kjeldahl (TKN)	mg/kg	4615	3470
Nitrogênio amoniacal (N)	mg/kg	3500	122
Relação carbono/nitrogênio	--	2,8	7,3
Relação BOD5/COD	--	0,09	0,05
Fósforo total (P)	mg/kg	32	402
METAIS TOTAIS			
Arsênico total (As)	mg/kg	0,68	5,2
Bálio (Ba)	mg/kg	0,59	3,8

Cádmio (Cd)	mg/kg	<0,1	<0,1
Cromo total (Cr)	mg/kg	3,29	37
Cromo hexavalente (Cr(VI))	mg/kg	<1	<1
Cobre total (Cu)	mg/kg	0,26	30,5
Ferro (Fe)	mg/kg	19,6	202
Potássio (K)	mg/kg	4404	35630
Mercúrio (Hg)	mg/kg	<0,1	<0,1
Sódio (Na)	mg/kg	6305	41600
Níquel (Ni)	mg/kg	0,88	9,2
Chumbo (Pb)	mg/kg	<0,1	<0,1
Antimônio total (Sb)	mg/kg	<0,1	<0,1
Selênio (Se)	mg/kg	<0,1	<0,1
Zinco (Zn)	mg/kg	<0,1	<0,1
ÂNIONS			
Cloretos (Cl)	mg/kg	5970	38280
Sulfatos (SO ₄)	mg/kg	105	1170
Nitrogênio nítrico (N)	mg/kg	<10	130
Nitrogênio nitroso (N)	mg/kg	<0,02	<0,02
ORGANICOS			
Bifenilas policloradas (PCB)			
Aroclor 1242, 1254, 1260	mg/kg	<1	<1
IPA	--		
Naftaleno	mg/kg	<1	<1
Benzo(j)fluoranteno	mg/kg	<1	<1
Benzo(e)pireno	mg/kg	<1	<1
Acenaftileno	mg/kg	<1	<1
Fluoreno	mg/kg	<1	<1

Fenantreno	mg/kg	<1	<1
Antraceno	mg/kg	<1	<1
Fluoranteno	mg/kg	<1	<1
Pireno	mg/kg	<1	<1
Benzo(a)antraceno	mg/kg	<1	<1
Criseno	mg/kg	<1	<1
Benzo(b)fluoranteno	mg/kg	<1	<1
Benzo(k)fluoranteno	mg/kg	<1	<1
Benzo(a)pireno	mg/kg	<1	<1
Indeno(123cd)pireno	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ah)antraceno	mg/kg	<1	<1
Benzo(ghi)perileno	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(al)pireno	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ae)pireno	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ai)pireno	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ah)pireno	mg/kg	<1	<1
Hidrocarbonetos totais	mg/kg	<10	<10
Hidrocarbonetos C<12	mg/kg	<5	<5
Hidrocarbonetos >12	mg/kg	<5	<5
ALIFÁTICOS HALOGENADOS CARCINOGÊNICOS			
Bromofórmio	mg/kg	<1	<1
1,2-dibromometano	mg/kg	<1	<1
Clorodibromometano	mg/kg	<1	<1
Bromodiclorometano	mg/kg	<1	<1
ALIFÁTICOS CLORADOS NÃO CARCINOGÊNICOS			
1,1-dicloroetano	mg/kg	<1	<1
1,2-dicloroetileno	mg/kg	<1	<1

1,1,1-tricloroetano	mg/kg	<1	<1
1,2,3-tricloropropano	mg/kg	<1	<1
1,1,2,2-tetracloroetano	mg/kg	<1	<1
ALIFÁTICOS CLORADOS CARCINOGÊNICOS			
Clorometano	mg/kg	<1	<1
Diclorometano	mg/kg	<1	<1
Clorofórmio	mg/kg	<1	<1
Cloreto de vinila	mg/kg	<1	<1
1,2-dicloroetano	mg/kg	<1	<1
1,1-docloroetileno	mg/kg	<1	<1
Tricloroetileno	mg/kg	<1	<1
Tetracloroetileno	mg/kg	<1	<1
CLOROBENZENO			
Clorobenzeno	mg/kg	<1	<1
1,2-diclorobenzeno	mg/kg	<1	<1
1,4-diclorobenzeno	mg/kg	<1	<1
1,2,4-triclorobenzeno	mg/kg	<1	<1
SOLVENTES ORGÂNICOS AROMÁTICOS			
Benzeno	mg/kg	<1	<1
Tolueno	mg/kg	<1	<1
Etilbenzeno	mg/kg	<1	<1
Estireno	mg/kg	<1	<1
Xileno (isômeros mistos)	mg/kg	<1	<1
Isopropilbenzeno (cumeno)	mg/kg	<1	<1

Tabela 2: Características das Substâncias húmicas obtidas a partir do percolado (A) tal como obtido (amostra HS1) e concentrado (amostra HS1c) - Exemplo 1 -

		Campioni	
	m.u.	HS1	HS1c
Densidade (20 °C/20 °C)	Kg/L	1,02	1,4
pH	pH	2,26	2,38
Resíduo a 105 °C	%massa	8	23,5
Resíduo a 600 °C	%massa	1,22	13,7
Resíduo a 105 °C - resíduo a 600 °C	%massa	6,78	9,8
TOC (Carbono Orgânico Total)	%s.s.	46,0	24,26
Carbono húmico (HA)	%C	15,1	6,8
Carbono fúlvico (FA)	%C	15,7	7
Nitrogênio total de Kjeldahl (TKN)	Mg/Kg s.s.	3680	4850
Relação carbono/nitrogênio	--	125	50
Fósforo total (P)	mg/kg s.s	467	916
METAIS TOTAIS			
Arsênico total (As)	mg/kg s.s.	<0,1	<0,1
Bário (Ba)	mg/kg s.s.	3,16	14
Cádmio (Cd)	mg/kg s.s.	<0,1	<0,1
Cromo total (Cr)	mg/kg s.s.	25,3	88,2
Cromo hexavalente (Cr)	mg/kg	<1	<1
Cobre total (Cu)	mg/kg s.s.	4,19	7,04
Ferro (Fe)	mg/kg s.s.	104	406

Potássio (K)	% s.s.	1,98	8,0
Manganês (Mn)	mg/kg s.s.	0,63	2,13
Molibdênio (Mo)	mg/kg s.s.	0,8	2
Sódio (Na)	% s.s.	3,22	13,8
Níquel (Ni)	mg/kg s.s.	6	21,4
Chumbo (Pb)	mg/kg s.s.	0,48	2,45
Antimônio total (Sb)	mg/kg s.s.	<0,1	4,4
Selênio (Se)	mg/kg s.s.	<0,1	<0,1
Zinco (Zn)	mg/kg s.s.	29,2	42,6
ÂNIONS			
Cloreto (Cl)	% s.s.	0,52	32,3
Sulfato (SO ₄)	% s.s.	1,78	5,77

Tabela 3: Precipitação de substância húmica a partir do percolato (A) - quantidade de ácido sulfúrico 37,45% (d: 1,28 kg/dm³) referenciado a 100 mL de percolado tal como obtido - mL H₂SO₄ vs pH)

- Amostra 1p: percolado tal como obtido (100 mL)
- Amostra 1pc: percolado concentrado 11 vezes (100 mL)
- Exemplo 1 -

Amostra 1p (100 mL)				Amostra 1pc (100 mL)			
37,45% p H ₂ SO ₄ (mL)	H ₂ SO ₄ 4 (g)	pH	Notas	37,45% p H ₂ SO ₄ (mL)	H ₂ SO ₄ 4 (g)	pH	Notas
0,0	0,00	7,95		0,0	0,00	9,5	
1,0	0,48	6,77		5,0	2,40	6,80	
2,0	0,96	6,48		10,0	4,80	4,47	Início da precipitação
2,5	0,20	6,20		11,0	5,28	3,68	

3,0	1,44	5,80		11,5	5,52	3,00	
3,3	1,58	5,10		11,7	5,62	2,70	
3,4	1,63	4,75		11,9	5,71	2,38	Final da precipitação
3,5	1,68	4,43	Início da precipitação				
3,6	1,73	4,30					
3,7	1,78	4,00					
3,8	1,82	3,70					
3,9	1,87	2,70					
4,0	1,92	2,40					
4,1	1,97	2,20	Final da precipitação				

Tabela 4: Precipitação da substância húmica a partir do percolado concentrado (A) - 75%p de ácido fosfórico (d: 1,57 kg/dm³) referenciado a 100 mL de percolado tal como obtido - (mL H₃PO₄ vs pH)

- Amostra 2pc: percolado concentrado 12,1 vezes, 100 mL
- Exemplo 2 -

Amostra 2pc				Amostra 2pc Cálculo padronizado para 100 mL de percolado tal como obtido (8,0 mL de amostra 2pc)		
Solução H ₃ PO ₄ 75%p (mL)	H ₃ PO ₄ (g)	pH	Notas	Solução H ₃ PO ₄ 75%p (mL)	H ₃ PO ₄ (g)	pH
0,0	0,00	9,5		0,0	0,00	9,50
1,0	1,18	8,90		0,1	0,09	8,90

2,0	2,36	7,20		0,2	0,19	7,20
3,0	3,53	6,60		0,2	0,28	6,60
4,0	4,71	6,30		0,3	0,38	6,30
5,0	5,89	5,80		0,4	0,47	5,80
6,0	7,07	5,50		0,5	0,57	5,50
7,0	8,24	5,00		0,6	0,66	5,00
8,0	9,42	4,70		0,6	0,75	4,70
9,0	10,60	4,40	Início da precipitação	0,7	0,85	4,40
9,5	11,19	4,00		0,8	0,89	4,00
10,0	11,78	3,80		0,8	0,94	3,80
10,5	12,36	3,20		0,8	0,99	3,20
11,0	12,95	3,00		0,9	1,04	3,00
11,5	13,54	2,80		0,9	1,08	2,80
12,5	14,72	2,30	Final da precipitação	1,0	1,18	2,30

Tabela 5: Precipitação de substâncias húmicas a partir de percolado concentrado industrial (B) - quantidade de ácido sulfúrico 37,45%p (d: 1,28 kg/dm³) referenciado a 100 mL de percolado concentrado - (mL H₂SO₄ vs pH) - amostra 3pc

- Exemplo 3 -

Amostra 3pc

Solução de ácido sulfúrico 37,45%p (mL)	H ₂ SO ₄ (g)	pH	Notas
0,0	0	9,50	
7,5	3,60	6,70	
8,0	3,84	5,50	

8,5	4,08	4,70	Início da precipitação
9,0	4,32	3,90	
9,5	4,56	3,70	
10,0	4,80	2,90	
11,0	5,28	2,20	Final da precipitação

Tabela 6: Purificação das substâncias húmicas (amostra HS3) – por lavagem com água acidulada a pH 1 com ácido sulfúrico

- Exemplo 3 -

	Lavagem No.	R 105 °C (%)	R 600 °C (%)	R 105 600 °C (%)	Cloreto (mg/L)	Sulfatos (mg/L)
Solução Sobrenadante	0	14,67	12,50	2,17	36200	52700
	1°	7,60	5,20	2,40	13000	22000
	2°	3,98	2,90	1,00	6900	14000
	3°	2,33	1,70	0,63	3100	7800
	4°	1,48	0,84	0,21	2600	5000
húmicas úmidas precipitadas	0	28,9	17,1	11,8		
	1°	23,2	13,2	10,0		
	4°	18,2	5,7	11,5		

Tabela 7: Características químicas da matéria seca derivada de substância húmica produzida a partir de percolado concentrado (B) e de percolado (B) tal como obtido

- Exemplo 4 -

		Amostra		Amostra
	u.m.	HS4	u.m.	Percolado (B)
Densidade (20 °C/20 °C)	Kg/L	1,4	Kg/L	nd
pH	pH	2,1	pH	7,6
Resíduo a 105 °C	% massa	36	% massa	0,3
Resíduo a 600 °C	% massa	17,3	% massa	<1
Resíduo a 105 °C - resíduo a 600 °C	% massa	18,7	% massa	<1
TOC (Carbono Orgânico Total)	% matéria seca	36,3	% matéria seca	0,017
Carbono húmico (HA)	%C	11,4	%C	nd
Carbono fúlvico (FA)	%C	9,0	%C	nd
Nitrogênio total de Kjeldahl (TKN)	%N	2,6	%N	0,031
Relação carbono/nitrogênio		14,0		0,6
Fósforo total (P)	mg/Kg matéria seca	404	mg/Kg	4102
METAIS TOTAIS	--		--	nd
Arsênico total (As)	mg/Kg matéria	7	mg/Kg	<0,1

	seca			
Bário (Ba)	mg/Kg matéria seca	151	mg/Kg	nd
Cádmio (Cd)	mg/Kg matéria seca	<0,5	mg/Kg	<0,1
Cromo total (Cr)	mg/Kg matéria seca	191	mg/Kg	0,13
Cromo hexavalente (Cr)	mg/Kg matéria seca	<0,5	mg/Kg	<0,1
Cobre total (Cu)	mg/Kg matéria seca	38	mg/Kg	<5
Ferro (Fe)	mg/Kg matéria seca	1618	mg/Kg	1,99
Matéria seca potássio (K)	mg/Kg matéria seca	765	mg/Kg	268
Manganês (Mn)	mg/Kg matéria seca	1,3	mg/Kg	0,226
Molibdênio (Mo)	mg/Kg matéria seca	7,2	mg/Kg	nd
Sódio (Na)	mg/Kg	2172	mg/Kg	345

	matéria seca			
Níquel (Ni)	mg/Kg matéria seca	99	mg/Kg	0,0716
Chumbo (Pb)	mg/Kg matéria seca	13	mg/Kg	<5
Antimônio total (Sb)	mg/Kg matéria seca	<0,1	mg/Kg	nd
Selênio (Se)	mg/Kg matéria seca	22	mg/Kg	nd
Zinco (Zn)	mg/Kg matéria seca	71	mg/Kg	<0,1
Alumínio (Al)	mg/Kg matéria seca	413	mg/Kg	nd
Boro (B)	mg/Kg matéria seca	55	mg/Kg	nd
Cobalto (Co)	mg/Kg matéria seca	25	mg/Kg	nd
Mercúrio (Hg)	mg/Kg matéria seca	<0,1	mg/Kg	<0,1

Estanho (Sn)	mg/Kg matéria seca	85	mg/Kg	nd
Estrôncio (Sr)	mg/Kg matéria seca	343	mg/Kg	nd
Magnésio (Mg)	mg/Kg matéria seca	320	mg/Kg	70,3
Cálcio (Ca)	% matéria seca	9,5	%	0,018
Silício (como SiO ₂)	% matéria seca	5,9	%	nd
ÂNIONS				
Cloretos (Cl)		0,37		0,077
Sulfatos (SO ₄)		30,5	µg/Kg	0,0082
ORGANICOS				
Bifenilas policloradas (PCB)				
Aroclor 1242, 1254, 1260	µg/Kg matéria seca	<1000	µg/Kg	nd
Total de bifenilas policloradas	µg/Kg matéria seca	270	µg/Kg	0,006
Indicador PCBs	µg/Kg matéria	90,0	µg/Kg matéria	<0,0025

	seca		seca	
PCBs tipo dioxina	ng I-TE/kg matéria seca	0,91	ng I-TE/kg	0,000031
IPA				
Naftaleno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<5
Benzo(j)fluoranteno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	Nd
Benzo(e)pireno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	Nd
Acenaftileno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Acenafteno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Fluoreno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Fenanreno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Antraceno	mg/Kg matéria	<1	mg/Kg	<5

	seca			
Fluoranteno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Pireno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(a)antraceno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Criseno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(b)fluoranteno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(k)fluoranteno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(a)pireno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Indeno(123cd)pireno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(ah)antraceno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(ghi)perileno	mg/Kg	<1	mg/Kg	<0,5

	matéria seca			
Dibenzo(al)pireno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<5
Dibenzo(ae)pireno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(a,i)pireno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(ah)pireno	mg/Kg matéria seca	<1	mg/Kg	<0,5
Hidrocarbonetos Totais	mg/Kg matéria seca	<10	mg/Kg	Nd
2-etisil ftalato	mg/Kg matéria seca	32,6	mg/Kg	Nd
Outros ftalatos	mg/Kg matéria seca	<5	mg/Kg	Nd
2,3,7,8-PCDD/F	ng I- TE/kg matéria seca	15,0	ng I- TE/kg	0,017
Substâncias biocidas e fitofarmacêuticas compostos (99)	µg/Kg	ND	µg/Kg	<0,01-<50

(pesquisados)				
Coliformes Totais	µg/Kg	Ausente	UFC/100 mL	18000
Salmonellas	--	Ausente	--	Ausente

Tabela 7/1: contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes nas substâncias húmicas purificadas a partir do percolado concentrado (B) (Amostra HS4) e principais Normas Reguladoras – Exemplo 4 –

Parâmetros	U.M.	Campione HS4	D.Lgs 75 26/04/ 2010	Norma Europeia 86/278/ CEE 27/04/2000 – sob revisão – (“terceiro esboço”) valores propostos para uso de lamas purificadas em agricul	Região de Veneto – DGRV 235 10/02/2009 (lamas nocivas não tóxicas de comprova da utilidad e para fins agronômicos)	Região de Emilia Romagna DGR n.2773 30/12/04 (uso de lamas purificadas em agricultura)
------------	------	--------------	-------------------------------	---	---	--

				tura		
METAIS						
As	mg/Kg (matéria seca)	7		10	10	10
Cd	mg/Kg (matéria seca)	<0,5	1,5	20	20	20
Cr Total	mg/Kg (matéria seca)	191		1000	750	1000
Cromo VI	mg/Kg (matéria seca)	<0,5	0,5			
Cu	mg/Kg (matéria seca)	38	230	1000	1000	1000
Hg	mg/Kg (matéria seca)	<0,1	1,5	16	10	10
Ni	mg/Kg (matéria	99	100	300	300	300

	seca)					
Pb	mg/Kg (matéria seca)	13	140	750	750	750
Zn	mg/Kg (matéria seca)	71	500	2500	2500	2500
ORGÂNICOS						
IPA (1)	mg/Kg (matéria seca)	<1		6	6	6
PCB (2)	mg/Kg (matéria seca)	0,1		0,8	0,8	0,8
PCDD/F	ng I-TE/Kg (matéria seca)	15		100	50	100
DEHP (dietilexilftalato)	mg/Kg (matéria seca)	32,6		100		100
BIOLÓGICO						
Salmonellas	MPN/g	Ausen		1000	1000	1000

	matér ia seca	te				
(1)	acenafteno, benzo(a)pireno, benzo(k)fluoranteno,	fenantreno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno,	fluoreno, benzo(j)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno	fluorateno,	pireno,	
(2)	marcadores PCB: #28, #52, #101, #118, #138, #153, #180					
(3)	soma de pelo menos: lindano, endosulfan, tetracloroetileno, clorobenzeno					

TABELA 8: Precipitação de HS a partir do percolado concentrado industrial (B) - quantidade de ácido clorídrico a 37,45%p/p (d: 1,186 kg/dm³) referenciado a 100 mL do percolado concentrado - (mL de HCl VS pH) - amostra 5pc - Exemplo 5 -

Campione 5pc			
Solução HCl 37,45%p (mL)	HCl (g)	pH	Nota
0,0	0,00	10	
0,5	0,22	9,80	
0,8	0,33	9,80	
1,0	0,44	9,70	
1,3	0,56	9,50	
1,5	0,67	9,40	
2,0	0,89	9,20	
2,5	1,11	8,50	
3,0	1,33	8,00	
3,5	1,55	6,90	
4,0	1,78	6,80	
4,5	2,00	6,60	

5,0	2,22	6,30	
5,5	2,44	6,20	
5,8	2,55	5,60	
6,0	2,66	5,50	
6,3	2,78	5,30	
6,5	2,89	4,70	
6,8	3,00	4,30	Início da precipitação
7,0	3,11	3,80	
7,3	3,22	3,30	
7,5	3,33	2,70	
7,6	3,38	2,40	
7,7	3,42	2,20	
7,8	3,46	2,00	Final da precipitação

TABELA 9: Características físicas e químicas da substância húmica (HS) precipitada com HCl percolado (B) concentrado antes e após purificação com lavagem ácida - Amostra HS5g e HS5 - Exemplo 5 -

		Amostra	
		u.m.	
Resíduo a 105 °C	%massa	HS5g	HS5
Resíduo a 600 °C	%massa	14,6	3,7
Resíduo a 105 °C - resíduo a 600 °C	%massa	10,4	32,3
Fósforo total	mg/kg matéria	842	597

(P)	seca		
METAIS TOTAIS	-		
Arsênico total	mg/kg matéria seca	12,7	17,4
Bário (Ba)	mg/kg matéria seca	9,02	3,44
Cádmio (Cd)	mg/kg matéria seca	<1	<1
Cromo total (Cr)	mg/kg matéria seca	193	550
Cromo hexavalente (Cr)	mg/kg matéria seca	<0,5	<0,5
Cobre total (Cu)	mg/kg matéria seca	15,2	37,2
Ferro (Fe)	mg/kg matéria seca	1264	1250
Potássio (K)	% matéria seca	6,48	0,18
Manganês (Mn)	mg/kg matéria seca	21,9	<1
Molibdênio (Mo)	mg/kg matéria seca	6,46	16,6
Sódio (Na)	% matéria seca	12,7	0,25
Níquel (Ni)	mg/kg matéria seca	84,5	187
Chumbo (Pb)	mg/kg matéria seca	<3	<3
Antimônio total (Sb)	mg/kg matéria seca	<2	<2

Zinco (Zn)	mg/kg matéria seca	44	20,8
Alumínio (Al)	mg/kg matéria seca	4835	2357
Boro (B)	mg/kg matéria seca	512	537
Cobalto (Co)	mg/kg matéria seca	20,4	50,3
Mercúrio (Hg)	mg/kg matéria seca	<1	<1
Estanho (Sn)	mg/kg matéria seca	75,6	233
Estrôncio (Sr)	mg/kg matéria seca	7,73	<1
Magnésio (Mg)	% matéria seca	0,26	0,019
Cálcio (Ca)	% matéria seca	0,31	0,059
Silício (como SiO ₂)	% matéria seca	2,0	8,0
ÂNIONS			
Sulfatos (SO ₄)	% matéria seca	2,6	2,7

TABELA 10: Características químicas do percolado (C) tal como obtido (amostra 6p) e concentrado (amostra 6pc)

- Exemplo 6 -

	m.u.	Amostra	
		6p	6pc
Densidade	Kg/L	1,01	1,13
Resíduo a 105 °C	% massa	1,03	18,9
Resíduo a 600 °C	% massa	0,73	14
Resíduo a 105 °C -	% massa	0,3	4,9

resíduo a 600 °C			
pH	-	8,1	10,1
TOC (Carbono Orgânico Total)	mg/Kg	1500	24500
BOD5	mg/Kg	1575	9900
COD	mg/Kg	4780	96900
Relação BOD5/COD	-	0,33	0,10
Nitrogênio total de Kjeldahl (TKN)	mg/Kg	2580	2720
Nitrogênio amoniacial	mg/Kg	2430	111
Relação carbono/nitrogênio	-	0,58	9,01
Fósforo total (P)	mg/Kg	25	359
METAIS TOTAIS			
Cromo total (Cr)	mg/Kg	1,2	19
Ferro (Fe)	mg/Kg	6	77
Potássio (K)	mg/Kg	975	14870
Sódio (Na)	mg/Kg	1710	31500
Magnésio (Mg)	mg/Kg	76	882
Cálcio (Ca)	mg/Kg	34	558
ÂNIONS			
Cloreto (Cl)	% matéria seca	2060	32800
Sulfato (SO4)	% matéria seca	200	2200

TABELA 11: Características químicas da (HS6) em comparação com produtos comerciais (COM1 e COM2)

- Exemplo 6 -

	m.u.	HS6	COM1	COM2
Resíduo a 105 °C	% massa	28,4	25,8	87,3
Resíduo a 600 °C	% massa	17,4	20,1	34,1
Resíduo a 105 °C - resíduo a 600 °C	% massa	11	5,7	53,2
pH	-	7,2	12,8	7,9
TOC (Carbono Orgânico Total)	%	8,5	9,2	25,5
Carbono húmico (HA)	%C	4,8	5,17	23,8
Carbono fúlvico (FA)	%C	1,1	0,26	,058
Nitrogênio total de Kjeldahl (TKN)	%N	0,7	0,13	,089
Relação carbono/nitrogênio	%C/%N	12,1	70,8	28,7
Fósforo total (P)	mg/Kg	78,2	36,2	44370
METAIS TOTAIS				
Arsênico total (As)	mg/Kg	1,4	3,8	4,9
Cádmio (Cd)	mg/Kg	<1	<1	<1
Cromo total (Cr)	mg/Kg	48,2	8,5	4
Cobre total (Cu)	mg/Kg	1,5	7	2,3

Ferro (Fe)	mg/Kg	188	3900	3431
Potássio (K)	%	3,6	3,8	12,5
Manganês (Mn)	mg/Kg	1,1	7,6	152
Sódio (Na)	%	2,3	,05	0,23
Níquel (Ni)	mg/Kg	14	7,2	4,7
Chumbo (Pb)	mg/Kg	0,2	3,1	2,5
Selênio (Se)	mg/Kg	0,8	1,8	<4
Zinco (Zn)	mg/Kg	4,4	8,8	3,6
Mercúrio (Hg)	mg/Kg	<0,2	<1	<1
ÂNIONS				
Cloretos (Cl)	%	3,8	0,05	2
Sulfatos (SO ₄)	%			1,3

TABELA 12: Características agrinômicas de (HS6) em comparação com produtos comerciais (COM1)

- Exemplo 7 -

	m.u.	Campione	
		HS6	COM1
Densidade	Kg/L	1,122	1124
TOC (Carbono Orgânico Total)	%p	8,96	9,31
TEC (carbono orgânico extraível)	%p	7,78	8,15
Carbono húmico (HA)	%p	5,96	6,32
Carbono fúlvico (FA)	%p	0,25	0,67

HA + FA	%p	6,2	7
Grau de humificação (HD)	%	79,0	85,0
Taxa de humificação (TH)	%	69	75
Índice de humificação (IH)	%	0,25	0,17

$$HD = \text{Grau de Humificação} = (HA+FA) / TEC$$

Este é um parâmetro quasi-quantitativo: em solos e plântulas ele assume valores imediatos (70-80) mesmo se geralmente muito alto; em materiais humificados (leonardita e extratos húmicos) ele tem valores próximos a 100; em apenas materiais ligeiramente maduros (compostos não-maduros e fertilizantes orgânicos) ele assume valores próximos de zero;

$$TH = \text{Taxa de Humificação} = (HA+FA) / TEC$$

Esse é um parâmetro quantitativo: as mesmas considerações são válidas como para TH;

$$IH = \text{Índice de Humificação} = NH / (HA+FA) \text{ onde } NH = TEC - (HA+FA)$$

Este é menor que o maior teor de substâncias húmicas no solo: em plântulas humificadas e fertilizantes maduros ele assume valores <0,5; em leonarditas e extratos húmicos derivados ele tem valores próximos de 1: em materiais não humificados (compostos e lamas não maduros, fertilizantes orgânicos) ele assume valores >1.

TABELA 13: Análise dos pesos moleculares aparentes de (HS6) em comparação com produto comercial (COM1)

- Exemplo 7 -

	m.u.	Amostra	
		HS6	COM1
1 ^a fração (>100 KDs)	%	5,2	3,6
2 ^a fração (100-25 KDs)	%	84,8	87
3 ^a fração (<25 KDs)	%	10	9,4

Interpretação dos resultados

[00090] A literatura sobre o assunto considera a abundância percentual da 1^a fração (pesos moleculares > 100 KD) e da 3^a fração (pesos moleculares > 250KDa) diretamente relacionadas com o grau de maturação das substâncias húmicas e com a atividade biológica que podem exercer.

[00091] Deste ponto de vista o extrato húmico HS6 apresenta uma melhor divisão das três frações do que o extrato húmico COM1 na medida em que ele mostra uma maior presença da primeira e terceira fração e uma presença menor da segunda fração.

TABELA 14: Determinação da atividade bioestimulante através de bioensaio "AUDUS" de HS6 em comparação com produto comercial (COM1)

- Exemplo 7 -

	m.u.	Campioni	
		HS6	COM1
Atividade auxínica - similar	%	35,2	32
Atividade giberelínica - similar	%	Ausente	Ausente

Interpretação dos resultados

[00092] As amostras de extrato húmico foram comparadas através de bioensaio, com quantidades crescentes de ácido 3-indolacético e ácido giberélico (GA3) para determinar, respectivamente, a inibição do desenvolvimento do radical em agrião e a estimulação do alongamento do hipocótilo na chicória branca Trieste.

[00093] A atividade máxima auxínica foi encontrada na amostra conhecida como HS6. As amostras testadas não apresentaram atividade giberelínica.

rellinic.

TABELA 15: Determinação da atividade de bioestimulante de (HS6) em plantas de milho em comparação com o produto comercial (COM1).

- Exemplo 7 -

	m.u.	Amostra	
		HS6	COM1
Estimulação do sistema epigeal (dose extrato 1,0 mL/L)	%	113	98
Estimulação do sistema hipógeo (dose extrato 1,0 mL/L)	%	120	63
Estimulação da planta	%	115	87

integral (dose extrato 1,0 mL/L)			
Estimulação de sistema epigeal (dose extrato 0,5 mL/L)	%	115	74
Estimulação do sistema hipógeo (dose extrato 0,5 mL/L)	%	118	78
Estimulação da planta integral (dose extrato 1,0 mL/L)	%	116	75

Interpretação dos resultados

[00094] O teste consiste numa cultura hidropônica de sementes de milho durante 12 dias, com substituição diária da solução nutritiva, seguido de um período de 48 horas, em que as pequenas plantas são postas em contato com duas concentrações (1,0 mL e 0,5 mL por litro) de diferentes extratos húmicos. A determinação mostrou que a amostra de extrato húmico HS6 dá um aumento na no peso fresco integral de semeadura (cerca de + 15%) para ambas as concentrações testadas, com os aumentos mais significativos (+ 19%) na porção hipógea. Em contraste, a amostra apresentou uma tendência COM1 medianamente negativa.

- REIVINDICAÇÕES -

1. PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, a partir de percolado proveniente de depósitos de rejeitos sólidos urbanos ou semelhantes durante o estágio de maturação com pH entre 7,0 e 10,0, caracterizado por:

submeter o percolado a um estágio de evaporação-concentração numa temperatura entre 50 e 130 °C e uma pressão entre 5 e 200 kPa,

submeter o percolado concentrado contendo as substâncias em solução a um estágio de acidificação com um ácido inorgânico a um pH entre 1 e 3 para obter a precipitação das substâncias húmicas na forma de um sólido flocado,

separar a da fase líquida, a substância húmica na forma de sólido flocado de modo a obter as substâncias húmicas em estado bruto.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por antes da implementação do estágio de evaporação-concentração, um estágio de filtração do percolado é implementado de modo a conseguir uma concentração de sólidos suspensos de menos de 500 mg/L.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o estágio de acidificação é alcançada mediante adição de ácido sulfúrico.

4. Processo como reivindicado na reivindicação 1, caracterizada por o estágio de acidificação ser conseguido pela adição de ácido fosfórico.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por implementar tratamento de purificação das substâncias húmicas em estado bruto mediante lavagem com água possivelmente acidulada até pH<7, de modo a reduzir a

concentração de sais inorgânicos e de quaisquer substâncias orgânicas solúveis em água, para obter substâncias húmicas purificadas.

6. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado por um hidróxido alcalino ser adicionado às substâncias húmicas em estado bruto ou purificado, até que as substâncias húmicas sejam obtidas em solução na forma de sais alcalinos solúveis.

7. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 6, caracterizado por as substâncias húmicas em solução são adicionalmente purificadas mediante a adsorção das substâncias orgânicas, tais como alquilftalatos, alquilfenóis, bisfenol A, alquilbenzenosulfonatos, que podem estar presentes, através do tratamento com sólidos adsorventes, tais como carvão ativo, argilas, caulim.

8. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, caracterizado por submeter as substâncias húmicas em solução a tratamento de secagem para obter um produto na forma em pó.

9. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, caracterizado por adicionar sulfato ferroso às substâncias húmicas em solução a pH neutro para obter humatos de ferro em solução.

10. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, caracterizado por adicionar hidróxido de cálcio e/ou hidróxido de magnésio às substâncias húmicas em solução para obter um precipitado de cálcio e/ou humatos de magnésio que é alimentado a uma subsequente etapa de secagem.

11. Processo, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado por após a extração dos

compostos de amônia e voláteis, a água condensada obtida no estágio de evaporação-concentração é usada no estágio de lavagem durante o tratamento de purificação por água acidulada das substâncias húmicas em estado bruto.

12. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, caracterizadas por serem obtidas através de processo de acordo com uma ou mais das reivindicações de 1 a 11, e substancialmente como aqui ilustrado e descrito.

