



**Karen Melissa Garces Porras**

**Estudo termodinâmico e cinético da adsorção de chumbo  
e cádmio em ácido húmico extraído a partir de carvão  
mineral**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC - Rio.

Orientador: Prof. Eduardo Albuquerque Brocchi

Co-orientadora: Profa. Deborah Pinheiro Dick

Rio de Janeiro

Março de 2015



**Karen Melissa Garces Porras**

**Estudo termodinâmico e cinético da adsorção de chumbo  
e cádmio em ácido húmico extraído a partir de carvão  
mineral**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC - Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Eduardo Albuquerque Brocchi**

Orientador  
Departamento de Engenharia Química e de Materiais  
PUC - Rio

**Profa. Deborah Pinheiro Dick**

Co-orientadora  
Departamento de Engenharia de Materiais  
PUC – Rio

**Profa. Sílvia Cristina Alves França**

Tecnologista Sênior  
CETEM

**Prof. Luís Alberto Cesar Teixeira**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais  
PUC - Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador setorial de Pós-graduação do Centro Técnico Científico da  
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de Março de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Karen Melissa Garces Porras**

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade Nacional San Antônio Abad do Cusco - Perú em 2011.

#### Ficha Catalográfica

Garces Porras, Karen Melissa

Estudo termodinâmico e cinético da adsorção de chumbo e cádmio em ácido húmico extraído a partir de carvão mineral / Karen Melissa Garces Porras; orientador: Eduardo Albuquerque Brocchi; co-orientadora: Deborah Pinheiro Dick. – 2015.

120 f.: il. (color.); 30 cm

Dissertação (mestrado) –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2015.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Extração. 3. Ácido húmico. 4. Adsorção. 5. Isotermas. 6. Cinética. 7. Termodinâmica. 8. Metais pesados. I. Brocchi, Eduardo Albuquerque. II. Dick, Deborah Pinheiro. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

A meus pais, Manuel e Francisca, por seu amor, trabalho e sacrifício em todos estes anos,  
por vocês é conseguido chegar até aqui, é um privilégio ser sua filha, vocês são os  
melhores pais.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por ter me acompanhado e ser minha fortaleza em tempos de fraqueza.

Agradeço ao meu orientador Dr. Eduardo Albuquerque Brocchi pelo apoio e confiança depositada, e aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro – PUC-Rio.

Ao minha co-orientadora Dra. Deborah Pinheiro Dick; pela paciência, ajuda e por ter compartilhado seus conhecimentos em todas as etapas do desenvolvimento de minha dissertação.

Agradeço aos meus pais Manuel e Francisca por todo o seu amor e compreensão ao longo da minha vida. A meus irmãos Elmerth e Fabrício por me apoiar em tudo momento, e por encher minha vida com grandes momentos de felicidade.

A minha roomie: Deysi por fazer o papel de uma família de verdade. Ao Elvis por ser “ele” quando eu precisei. Aos meus queridos amigos Pamela, Jhonatan, Lili, Paul e Roger pelo carinho demonstrado e fazer a minha vida acadêmica uma jornada de experiências que nunca vou esquecer.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Meu agradecimento à Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), ao CNPQ e FAPERJ, pelo apoio financeiro, durante o curso de mestrado.

## Resumo

Porras, Karen Melissa Garces; Brocchi, Eduardo Albuquerque. **Estudo termodinâmico e cinético da adsorção de chumbo e cádmio em ácido húmico extraído a partir de carvão mineral**. Rio de Janeiro, 2015. 120p. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Dentre os contaminantes químicos liberados nos corpos de água, chumbo e cádmio são extremamente prejudiciais para os seres vivos. As substâncias húmicas, devido à sua estrutura molecular complexa, que compreende grupos carboxílicos, fenólicos e éter, são adsorventes eficazes para poluentes orgânicos e metais. Neste contexto, o principal objetivo do presente trabalho foi avaliar o potencial do ácido húmico (AH) como adsorvente para chumbo e cádmio em meio aquoso e determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo. AH foi extraído de uma amostra de carvão, coletada na área de mineração do Estado de Santa Catarina, previamente oxidada com  $\text{HNO}_3$  concentrado em condições de refluxo, conforme a metodologia recomendada pela IHSS. O AH obtido foi caracterizado por técnicas de análise elementar, FTIR, análise termogravimétrica e MEV. Os resultados da caracterização foram similares aos relatados na literatura. Foram realizados ensaios de adsorção para cada cátion, em diferentes níveis de pH da solução, e a partir desta avaliação previa ficou determinado o valor de pH em 5. Os ensaios de adsorção com variação da concentração inicial dos cátions foram realizados separadamente para cada metal em batelada, empregando as seguintes condições: 50 mL de uma solução de cátion (0 a 100  $\text{mg L}^{-1}$ ), 50 mg de AH, agitação mecânica (175 rpm) e temperatura constante (25 °C). Após 24 horas, os sistemas foram centrifugados e a concentração de cada metal no sobrenadante foi determinada por espectrometria de absorção atômica. As isotermas obtidas para Pb e Cd apresentaram uma curva em forma de L, o que indica que os sítios adsorventes disponíveis no AH tendem à saturação. Comparativamente a capacidade de adsorção máxima para o Pb foi mais elevada (77  $\text{mg g}^{-1}$ ) do que aquela apresentada para o Cd (12  $\text{mg g}^{-1}$ ). Tal fato indica uma maior afinidade dos sítios de adsorção do AH para o Pb. Comparativamente, foram feitos ensaios de adsorção com AH de Leonardita (padrão da IHSS) e carvão mineral oxidado. Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, foram realizados ensaios de adsorção em três temperaturas diferentes (15, 25, 35 °C). O

processo de adsorção foi de natureza endotérmico, com um valor de entalpia de  $7,86 \text{ kJ mol}^{-1}$  e um valor de entropia de  $23,11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . A cinética de adsorção segue um modelo cinético de pseudo-segunda ordem com constantes de taxa de  $0,065 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $0,025 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para Pb ( $C_0$   $17,60 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Cd ( $C_0$   $6,41 \text{ mg L}^{-1}$ ), respectivamente. Os resultados obtidos no presente estudo mostram que o AH de carvão mineral pode eventualmente ser empregado para a remoção de metais pesados em meio aquoso, porém estudos sobre otimização de seu potencial devem ser todavia realizados.

### **Palavras chave**

Extração; ácido húmico; adsorção; isotermas; cinética; termodinâmica; metais pesados.

## Abstract

Porras, Karen Melissa Garces; Brocchi, Eduardo Albuquerque (Advisor). **Thermodynamic and Kinetic Studies of the Lead and Cadmium Adsorption in Humic Acid extracted from Coal.** Rio de Janeiro, 2015. 120p. Master dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Among the released chemical contaminants into water bodies, lead and cadmium are extremely harmful to living things. The humic substances, due to their complex molecular structure that comprises both aliphatic and aromatic moieties as well as carboxylic, phenolic and ether groups are effective adsorbents for organic pollutants and metals. In this context, the main objective of this study was to evaluate the potential of humic acid (HA), extracted from previously oxidized coal, as adsorbent for lead and cadmium in aqueous solutions and determine the kinetic and thermodynamic parameters of the process. HA was extracted from a coal sample, collected in the mining area of the State of Santa Catarina, previously oxidized with  $\text{HNO}_3$  concentrated in reflux conditions, according to the methodology recommended by the IHSS. The HA obtained was characterized by elemental analysis techniques, FTIR, thermogravimetric analysis and SEM. The characterization results were similar to those reported in the literature. Adsorption experiments were carried out for each cation in different pH levels, and from this evaluation it was determined the value of pH at 5. The adsorption experiments with a variation of the initial concentration of cations were performed separately for each metal by employing the following conditions: 50 ml of a cation solution (0 to 100 mg L<sup>-1</sup>), 50 mg of HA, mechanical agitation (175 rpm) and constant temperature (25 ° C). After 24 hours, the system was centrifuged and the concentration of each metal in the supernatant was determined by atomic absorption spectrometry (AA). The isotherms obtained for Pb and Cd showed a L-shaped curve, indicating that the available sorptive sites on HA tending to a saturation point. Compared maximum adsorption capacity for Pb was higher (77mg g<sup>-1</sup>) than that shown for Cd (12mg g<sup>-1</sup>). This fact indicates a higher affinity the adsorption sites of HA for Pb. Comparatively, adsorption experiments were performed with HA Leonardite (standard IHSS) and oxidized coal. For the determination of the thermodynamic parameters, adsorption experiments were performed at three different temperatures

(15, 25, 35 ° C). The adsorption process is endothermic nature, with a value of enthalpy of 7.86 kJ mol<sup>-1</sup> and a value of entropy 80.54 mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. The adsorption kinetics follows a kinetic model of the pseudo-second-order with rate constants 0.065 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> and 0.025 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> for Pb (Co 17.60 mg L<sup>-1</sup>) and Cd ( Co 6.41 mg L<sup>-1</sup>), respectively. The results obtained in this study show that the coal HA can optionally be employed for removing heavy metals from aqueous media, but studies for their potential should however be realized.

## **Keywords**

Extraction; Humic acid; adsorption; isotherms; thermodynamics; kinetics; heavy metals.

## Sumário

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	20
2.1. Objetivo geral	20
2.2. Objetivos específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Carvão mineral	21
3.1.1. Oxidação do Carvão	22
3.2. Sustâncias Húmicas	23
3.2.1. Extração de Sustâncias Húmicas	26
3.2.2. Propriedades e caracterização de ácidos húmicos	27
3.3. Poluição ambiental por metais pesados	30
3.3.1. Chumbo e Cadmio	33
3.4. Uso potencial de ácidos húmicos como adsorventes no tratamento de efluentes	35
3.5. Mecanismos de adsorção	38
3.5.1. Isotermas de adsorção	40
3.5.2. Cinética de adsorção	45
3.5.3. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção	50
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1. Material empregado para a extração do AH	53
4.2. Métodos	53
4.2.1. Preparação da amostra de Carvão Bruto	53
4.2.2. Oxidação do Carvão bruto	54
4.2.3. Extração do Ácido Húmico	54

4.2.4. Purificação do Ácidos Húmico	56
4.3. Caracterização do AH obtido	57
4.3.1. Determinação da composição elementar	57
4.3.2. Determinação do teor de acidez do AH	57
4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho	60
4.3.4. Análise termogravimétrica	60
4.3.5. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.4. Ensaio de Adsorção	61
4.4.1. Preparo das soluções	61
4.4.2. Avaliação do efeito do pH	61
4.4.3. Isotermas de Adsorção	62
4.5. Determinação do modelo cinético de adsorção de $Pb^{+2}$ e $Cd^{+2}$ em AH	64
4.6. Determinação dos parâmetros termodinâmicos De adsorção de $Pb^{+2}$ em AH	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1. Rendimento da extração de AH	66
5.2. Características do AH obtido	66
5.2.1. Composição elementar	66
5.2.2. Teor de acidez do AH	68
5.2.3. Grupos funcionais determinados por FTIR	69
5.2.4. Comportamento térmico do AH	72
5.2.5. Micromorfologia determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	74
5.3. Ensaio de adsorção	75
5.3.1. Efeito do pH na capacidade de adsorção	75
5.3.2. Isotermas de adsorção	77
5.4. Cinética de adsorção	90
5.5. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de $Pb^{+2}$ em AH	97
6 CONCLUSÕES	103

7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	105
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

## Lista de figuras

Figura 3.1 - Reservas mundiais de carvão mineral – 2008.	22
Figura 3.2 - Estrutura proposta para o AH.	28
Figura 3.3 - Espectros de FTIR de AH Extraídos de Solo.	29
Figura 3.4 - Curvas TG-DTA em atmosfera de ar de três ácidos húmicos extraídos de turfa.	30
Figura 3.5 - Distribuição das vazões de retirada para diferentes usos consecutivos da água.	31
Figura 3.6 - Sítios reativos com afinidades de ligação de forças fracas e altamente estáveis.	36
Figura 3.7 - Grupos de ligação disponíveis na molécula de AH.	38
Figura 3.8 -Tipos de adsorção.	40
Figura 3.9 - Exemplos de equilíbrio da adsorção em sistemas ambientais naturais e artificiais.	50
Figura 4.1 - Fluxograma das etapas da preparação do Carvão mineral	54
Figura 4.2 - Fluxograma da extração do AH Procedimento batelada IHSS.	55
Figura 4.3 - Fotografia do processo de dialises com água destilada.	56
Figura 4.4 - Fotografia do sistema batelada para a determinação do teor da acidez total e carboxílica.	58
Figura 5.1 - Espectro de infravermelho do AH obtido a partir de carvão mineral.	70
Figura 5.2 - Espectro de infravermelho do AH padrão da Leonardita IHSS.	71

Figura 5.3 - Registro de TGA da amostra de AH.	72
Figura 5.4 - Micrografias obtidas do AH.	74
Figura 5.5 - Capacidade de adsorção do AH em função do pH para o $Pb^{+2}$ .	75
Figura 5.6 - Capacidade de adsorção do AH em função do pH para o $Cd^{+2}$ .	76
Figura 5.7 - Isoterma de adsorção para o $Pb^{+2}$ .	77
Figura 5.8 - Isoterma de adsorção para o $Cd^{+2}$ .	78
Figura 5.9 - Linearização da isoterma de Langmuir - $Pb^{+2}$ .	79
Figura 5.10 - Linearização da isoterma de Freundlich - $Pb^{+2}$ .	79
Figura 5.11 - Linearização da isoterma de Redlich-Peterson - $Pb^{+2}$ .	80
Figura 5.12 - Linearização da isoterma de Langmuir - $Cd^{+2}$ .	80
Figura 5.13 - Linearização da isoterma de Freundlich - $Cd^{+2}$ .	81
Figura 5.14 - Linearização da isoterma de Redlich-Peterson - $Cd^{+2}$ .	81
Figura 5.15 - Comparação de isotermas de adsorção - $Pb^{+2}$ .	84
Figura 5.16 - Comparação de isotermas de adsorção - $Cd^{+2}$ .	85
Figura 5.17 - Mapeamento (a) e espectro (b) por EDS da superfície do AH após adsorção de $Pb^{+2}$ .	87
Figura 5.18 - Mapeamento (a) e espectro (b) por EDS da superfície do AH após adsorção de $Cd^{+2}$ .	87
Figura 5.19 - Espectro FTIR do AH na ausência e na presença de $Pb^{+2}$ (100 mg/l) e $Cd^{+2}$ (40 mg/l).	88
Figura 5.20 - Cinética da adsorção de $Pb^{+2}$ .	90
Figura 5.21 - Cinética da adsorção de $Cd^{+2}$ .	91
Figura 5.22 - Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o de $Pb^{+2}$ .	92
Figura 5.23 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o $Pb^{+2}$ .	92
Figura 5.24 - Representação gráfica do modelo de Langergren (pseudo primeira ordem) para o $Cd^{+2}$ .	93
Figura 5.25 - Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o $Cd^{+2}$ .	94
Figura 5.26 - Cinética da adsorção do $Pb^{+2}$ .	95

Figura 5.27- Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem para o $Pb^{+2}$ .	96
Figura 5.28 - Representação da equação de Arrhenius para o sistema AH-Pb.	96
Figura 5.29 - Representação do efeito da variação da temperatura na isoterma de $Pb^{+2}$ .	97
Figura 5.30 - Determinação dos parâmetros termodinâmicos empregando $K_{ads}$ de Langmuir.	98
Figura 5 31: Determinação dos parâmetros termodinâmicos empregando a constante aparente.	102

## Lista de tabelas

Tabela 3.1 - Questões ambientais que envolvem SH's	25
Tabela 3.2 - Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes.	32
Tabela 3.3 - Limites máximos permissíveis para o lançamento de efluentes industriais.	34
Tabela 3.4 - Comparação entre fisissorção e quimissorção.	39
Tabela 4.1- Características e Composição Elementar do Carvão Mineral.	53
Tabela 4.2 - Padrões empregados nas curvas de calibração de AA.	62
Tabela 4.3 - Condições empregadas na avaliação do pH nos ensaios de adsorção	62
Tabela 4-4 - Condições empregadas nas Isotermas de Adsorção dos cátions de $Pb^{+2}$ e $Cd^{+2}$ .	63
Tabela 4.5 - Condições empregadas na adsorção com AH (IHSS) e carvão bruto oxidado.	64
Tabela 4.6 - Condições empregadas nos ensaios cinéticos para a adsorção dos cátions de $Pb^{+2}$ e $Cd^{+2}$ .	65
Tabela 5.1 - Composição Elementar e razões atômicas do AH de carvão mineral	67
Tabela 5.2 - Tipos de acidez determinada no AH de carvão mineral.	68
Tabela 5.3 - Principais bandas de adsorção na região do IV observadas nos espectros AH	70
Tabela 5.4 - Resultado da Análise termogravimétrica.	73
Tabela 5.5 - Composição elementar do AH obtido pelo método EDS-MEV.	74

Tabela 5.6 - Mudanças do pH da solução após o processo de adsorção.	77
Tabela 5.7 - Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, e Redlich-Peterson para o $Pb^{+2}$ e $Cd^{+2}$ em AH.	82
Tabela 5.8 - Constantes de adsorção de acordo com a equação de Langmuir para a adsorção de $Pb^{+2}$ em três diferentes adsorventes.	84
Tabela 5.9 - Parâmetros de adsorção de acordo com a equação de Langmuir para a adsorção de $Cd^{+2}$ em AH de carvão mineral e Leonardita.	86
Tabela 5.10 - Comparação de capacidade de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ ) de diferentes adsorventes para adsorção de Pb e Cd.	86
Tabela 5.11 - Variação da intensidade relativa do AH após adsorção de Chumbo e Cadmio.	89
Tabela 5.12 - Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo primeira e pseudo segunda ordem para adsorção de $Pb^{+2}$ em AH.	93
Tabela 5.13 - Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo primeira e de pseudo segunda ordem para o $Cd^{+2}$ .	94
Tabela 5.14 - Parâmetros cinéticos de pseudo segunda ordem em função da temperatura para a adsorção de $Pb^{+2}$ em AH.	96
Tabela 5.15 - Determinação da variação da capacidade de adsorção e da constante de Langmuir com a temperatura para o $Pb^{+2}$ .	98
Tabela 5.16 - Parâmetros termodinâmicos para a remoção de $Pb^{+2}$ determinados utilizando o parâmetro $K_{ads}$ .	99
Tabela 5.17 - Determinação da variação da constante de equilíbrio aparente e da energia padrão de Gibbs com a temperatura.	101
Tabela 5.18 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de $Pb^{+2}$ em AH a pH 5 determinados utilizando $K_d$ .	102

## Lista de símbolos

### Caracteres latinos:

**AA** absorção atômica

**AF** ácido fúlvico

**AH** ácido húmico.

**A<sub>carboxílica</sub>** acidez carboxílica, mmol carga g<sup>-1</sup>.

**A<sub>fenólica</sub>** acidez fenólica, mmol carga g<sup>-1</sup>.

**A<sub>total</sub>** acidez total, mmol carga g<sup>-1</sup>.

**A<sub>0</sub>** constante de Arrhenius, g min<sup>-1</sup> mg<sup>-1</sup>.

**C<sub>e</sub>** concentração do cátion remanescente na solução, mg L<sup>-1</sup>.

**h** taxa inicial de adsorção, mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

**IHSS** Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas

**K<sub>ads</sub>** constante de Langmuir, relacionada à energia de adsorção, L mg<sup>-1</sup>

**K<sub>eq</sub>** constante de equilíbrio condicional de adsorção.

**K<sub>f</sub>** constante de Freundlich, relativa à capacidade de adsorção, L g<sup>-1</sup>.

**K<sub>RP</sub>** constante de Redlich-Peterson, relativa à capacidade de adsorção,

**k<sub>1</sub>** taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, min<sup>-1</sup>.

**k<sub>2</sub>** taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem, g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>.

**q<sub>e</sub>** capacidade de adsorção no equilíbrio mg g<sup>-1</sup>.

**q<sub>max</sub>** capacidade de adsorção máxima do o modelo de Langmuir, mg g<sup>-1</sup>.

**q<sub>t</sub>** capacidade de adsorção no tempo t, mg g<sup>-1</sup>.

**R** constante dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

**SH** substâncias húmicas.

**T** temperatura em K.

**1/n** constante de Freundlich, representa a intensidade de adsorção (adimensional).

### Caracteres gregos:

- $a_{iL}$  atividade do componente  $i$ , na fase líquida.
- $a_i$  atividade do componente  $i$ , na interfase.
- $G^\circ$  energia padrão de Gibbs,  $\text{kJ mol}^{-1}$ .
- $H^\circ$  é a variação de entalpia padrão,  $\text{kJ mol}^{-1}$ .
- $S^\circ$  é a variação de entropia padrão,  $\text{J mol K}^{-1}$ .
- $\mu^0_i$  potencial químico padrão do componente  $i$ , na interfase.
- $\mu^{L0}_i$  potencial químico padrão do componente  $i$ , na fase líquida.
- fração relativa a quantidade de sítios ativos do AH ocupados.