

# Estudo da utilização de papel apergaminhado (sulfite) como adsorvente do corante azul de metileno

Alexsandra M. R. Schoenberger

Amanda Caroline Scoz

Clodoaldo Machado

Eduardo Hafemann

Ian Misael Reis

Letícia Pereira

Sarha Beatriz Hernachi

Curso Técnico em Química, Instituto Federal de Santa Catarina, Câmpus Jaraguá do Sul

**Resumo** – Neste estudo foi avaliada a utilização do papel sulfite, obtido como resíduo gerado em grande escala no câmpus do IFSC em Jaraguá do Sul, como adsorvente do corante azul de metileno. Como metodologia foi utilizado o sistema de “batelada”, sob agitação controlada, temperatura de 25°C, 40°C e 55°C, e utilizando um espectrofotômetro UV/Vis para medir a absorvância de acordo com a passagem do tempo. No estudo a 25°C a quantidade máxima de corante que foi adsorvida pelo papel foi de  $8,2 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ ; a 40°C a quantidade máxima adsorvida é de  $7,9 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ ; e a 55°C a quantidade máxima foi de  $6,6 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ . Foi possível averiguar que o aumento na concentração inicial de corante influencia positivamente na quantidade adsorvida. Já a temperatura influencia negativamente a adsorção, diminuindo a quantidade adsorvida com o aumento da temperatura, conseqüentemente acelerando o tempo para atingir o equilíbrio. Notou-se também que a cinética química da reação se apresenta como cinética de pseudosegunda-ordem.

**Palavras-Chave:** Adsorção. Papel. Azul de metileno. Remoção de cor. Tratamento de efluente.

**Abstract** – In this study, the use of bond paper, obtained as waste generated in large-scale in the IFSC's campus in Jaraguá do Sul, was evaluated as adsorbent of methylene blue dye. As methodology, the system "batelada" was used, under controlled agitation, at 25°C, 40°C and 55°C, using a UV/Vis spectrophotometer for measuring the absorbance according with the passage of time. In the study at 25°C the maximum amount of dye which is adsorbed by the paper was  $8,2 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ ; at 40°C the maximum adsorbed amount is  $7,9 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ ; and at 55°C the maximum amount was  $6,6 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ . It was possible to verify that the increase on the initial dye concentration influences positively on the amount absorbed. Although, the temperature influences negatively the adsorption, decreasing the amount adsorbed with the increase on the temperature, thus accelerating the time to reach equilibrium. It was also noted that the chemical kinetics reaction is presented as second-order kinetics.

**Keywords:** Adsorption. Paper. Methylene Blue. Color removal. Effluent/Wastewater treatment.

## 1 Introdução

As indústrias têxteis têm um dos processos industriais mais poluentes e que utilizam uma grande quantidade de água. Essa água após ser descartada, é denominada efluente (Resolução CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente – nº 357) e possui uma grande quantidade de corantes, que são utilizados no processo de tingimento. Se este efluente for descartado inadequadamente pode causar problemas ambientais como alteração em ciclos biológicos (GUARATINI e ZANONI, 2000), criação de subprodutos cancerígenos etc (KUNZ et al., 2001). Portanto, é necessário que haja um tratamento correto desses efluentes antes de serem lançados à natureza. Os corantes utilizados nas indústrias são geralmente tóxicos e muitos possuem metais pesados em sua estrutura, que não são retirados por meio do tratamento de água convencional. Por isso, existem diversos tratamentos com diferentes métodos para remoção da cor do efluente.

Para a escolha de qual tratamento utilizar é necessário levar em conta a qualidade requerida no final do tratamento, a viabilidade, área disponível e tecnologia adequada. Dentre todos esses processos, o que mais tem se mostrado promissor é a adsorção, pelo fato de utilizar materiais biodegradáveis e de baixo custo, ou seja, abundantes na natureza, derivados ou provenientes de um resíduo industrial, e por ser eficiente na remoção da coloração do efluente (FERNANDES et al., 2010). Um destes sistemas de tratamento de efluentes é a adsorção.

O processo de adsorção baseia-se na remoção seletiva de um componente ou impureza em solução, caracterizada pela adesão de partículas de um fluído a uma superfície sólida. Segundo MURANAKA (2010), a adsorção pode ser física, onde há a atuação de forças físicas entre as moléculas, ou química, onde há uma reação química entre uma molécula de adsorvente e uma de adsorbato. Para ser considerado um adsorvente ideal, o material deve apresentar alta porosidade, pois o tamanho dos poros interfere no volume da substância adsorvida e na qualidade da fixação desta no adsorvente. Todo material adsorvente possui uma capacidade máxima de adsorção, dentro das condições onde ocorre o processo e quando este adsorve sua capacidade máxima, fica saturado e entra em equilíbrio. Esse ponto é determinado por uma isoterma, que identifica o valor máximo de adsorção por determinada massa de adsorvente (BALDISSARELI, 2006).

A adsorção e a dessorção (processo inverso da adsorção) dependem, além de outros fatores, da cinética que ocorre no sistema. As equações que podem ser utilizadas para definir a cinética da reação e, conseqüentemente, as etapas determinantes da velocidade são a equação de Lagergren ou pseudoprimeira ordem e a equação de pseudo-segunda ordem.

Segundo pesquisas prévias, um dos materiais que cumpre os pré-requisitos para ser utilizado como adsorvente é o papel, por ser abundante e gerado em grande escala como resíduo em indústrias e comércio.

De acordo com a BRACELPA (Associação Brasileira de Celulose e Papel), em março de 2014, os papéis utilizados para escrita e impressão eram a segunda categoria de papel mais produzida e consumida no Brasil. Possui vários outros subgrupos dentro de sua categoria e o uso de cada tipo depende da sua utilização. O papel apergaminhado, mais conhecido como sulfite, que foi o escolhido para esta pesquisa, é fabricado com celulose branqueada, com a adição de carga mineral. Opaco e liso por igual nas duas faces, este papel é usado normalmente para produzir cadernos escolares, envelopes de correspondências, folhas almaço etc.

Segundo a International Paper Do Brasil Ltda, a composição das matérias-primas utilizadas na produção de papel apergaminhado consiste em fibras de eucalipto, obtidas através do processo Sulfato (Kraft), cinzas (carga mineral), aditivos (cola, alvejante óptico etc), amido de cobertura e umidade relativa (quantidade de água no produto).

Por se encaixar como um possível adsorvente, o papel pode ser utilizado para retirar corantes têxteis de efluentes industriais. Como a espécie de corante que está contido no efluente influencia no processo de adsorção, é de suma importância o conhecimento de suas características.

Um dos corantes encontrados em efluentes têxteis é o corante azul de metileno, que é considerado um poluente orgânico e a maioria das soluções usadas contendo este corante em questão é descartada como efluentes. Seu uso original no setor têxtil envolve o tingimento de tecidos como a seda, lã e algodão, apesar de não apresentarem boa solidez a luz e a lavagem (HUNGER, 2003). O azul de metileno, cuja estrutura química é apresentada na Figura 1, é um composto orgânico, aromático, sendo que este é heterocíclico, sólido verde-escuro, bastante solúvel em água ou em álcool, produz uma solução azul após dissolução e é inodoro (BUKALLAH, 2007).

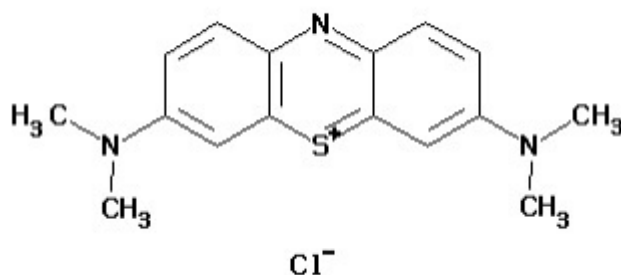


Figura 1: Estrutura molecular do corante azul de metileno.

Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de utilização do papel sulfite, gerado como resíduo no Instituto Federal de Santa Catarina — Câmpus Jaraguá do Sul, como adsorvente do corante azul de metileno, enfatizando os parâmetros cinéticos e de equilíbrio químico.

## 2 Metodologia

### 2.1 Material

O material adsorvente utilizado, papel sulfite, foi recolhido no Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul. Foram testados vários métodos de picotamento, e o que apresentou melhores resultados foi o papel picotado no formato circular, feito com ferramenta de perfuração, tendo o diâmetro aproximado de 4 a 6 mm.

### 2.2 Experimentos

Os testes de adsorção foram realizados em bateladas, a partir de soluções do corante nas concentrações iniciais de:  $5 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  e  $3 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Os experimentos foram realizados à temperatura controlada de 25°C, 40°C e 55°C, sem controle do pH. Para a obtenção das isotermas de adsorção, as soluções (50 mL) foram deixadas em contato com o material adsorvente (1,0 g) sob agitação mecânica. Em intervalos de tempos, alíquotas eram retiradas da solução, diluídas, centrifugadas e, posteriormente, a absorbância era medida em um espectrofotômetro de UV/Vis modelo Cirrus 80, da marca Femto, utilizando comprimento de onda de 665 nm.

### 2.3 Tratamento matemático

Com os valores de absorbância (Abs) registrados pelo espectrofotômetro UV/Vis, e empregando-se a curva de calibração (Eq. 1) (BALDISSARELLI, 2006) deste corante, foi possível calcular a concentração (C) do mesmo na fase líquida em cada intervalo de tempo. A partir destes dados foi possível determinar a quantidade de corante adsorvida na fase sólida, em mol.g<sup>-1</sup>. Estes dados foram gerados em planilha Calc (Microsoft Windows 7®) a fim de determinar os parâmetros necessários para a interpretação gráfica. O software Origin® 9.1 foi utilizado para a construção dos gráficos referentes aos estudos cinéticos e de equilíbrio químico.

$$\text{Abs} = 53.405,7 \cdot C + 0,00361 \quad (R^2=0,999) \quad (\text{Eq. 1})$$

A partir da análise da variação da quantidade do adsorbato no adsorvente em função do tempo, foi possível determinar a quantidade máxima adsorvida para cada concentração inicial. Estes dados foram empregados na construção das isotermas de adsorção. Para os estudos cinéticos foram utilizadas as equações 2 e 3, correspondentes a cinética de pseudoprimeira ordem (Eq. 2) e pseudo-segunda ordem (Eq. 3), respectivamente.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{Eq. 2})$$

Na equação 2,  $Q_e$  (mol.g<sup>-1</sup>) é a concentração do corante no adsorvente no equilíbrio,  $Q_t$  (mol.g<sup>-1</sup>) é a concentração do corante no adsorvente em um determinado tempo,  $t$  (min) é o tempo e  $K_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq. 3})$$

Na equação 3,  $Q_e$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) é a concentração do corante no adsorvente no equilíbrio,  $Q_t$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) é a concentração do corante no adsorvente em um determinado tempo,  $t$  (min) é o tempo e  $K_2$  ( $\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem.

### 3 Resultados e discussões

#### 3.1 Estudos de adsorção a 25°C

##### 3.1.1 Equilíbrio químico

Utilizando os dados de absorbância obtidos no espectrofotômetro e através da curva de calibração referente à equação 1 do corante, calculou-se a concentração da solução durante a adsorção até atingir o equilíbrio e também, a quantidade de corante adsorvida. As Figuras 2 e 3 mostram a variação da quantidade de corante adsorvido ( $Q$ ) em função do tempo, em dois experimentos com concentrações iniciais de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  (Figura 2) e  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  (Figura 3).

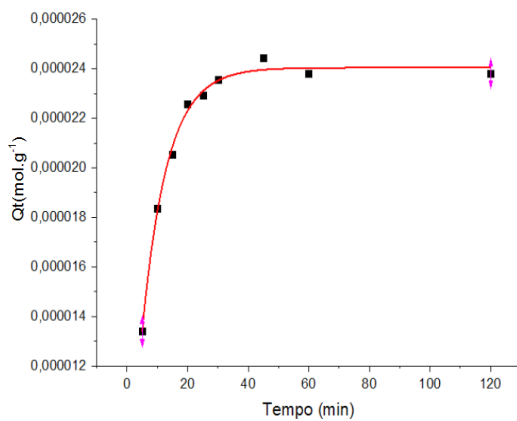


Figura 2: Variação de  $Q$  ( $\text{mol/g}$ ) em função do tempo (min) para a concentração de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  a 25°C.

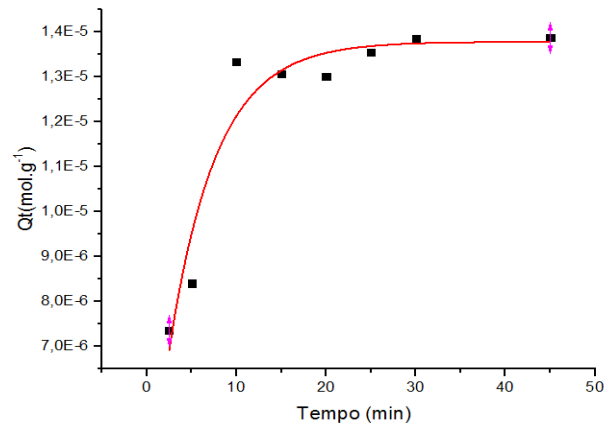


Figura 3: Variação de  $Q$  ( $\text{mol/g}$ ) em função do tempo (min) para a concentração de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  a 25°C.

Conforme observado nas Figuras 2 e 3, a concentração de corante no papel aumenta conforme o tempo, conseqüentemente diminuindo a concentração na solução, caracterizando uma adsorção. A concentração de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ , levou aproximadamente 30 minutos para atingir o equilíbrio. Já na concentração de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  o equilíbrio foi atingido a aproximadamente 25 minutos. As demais concentrações estudadas ( $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) obtiveram um comportamento similar aos gráficos apresentados e pôde-se observar que com o aumento da concentração de corante na solução, o processo de adsorção requer um tempo maior para atingir o equilíbrio químico. Este aumento de tempo deve-se à maior quantidade de moléculas de corante adsorvidas na solução que agregam-se à superfície até a saturação. Em geral, o tempo necessário para as demais concentrações atingirem o equilíbrio foi registrado entre 40 e 60 minutos.

### 3.1.2 Cinética química

A fim de identificar o tipo de cinética ocorrida neste processo de adsorção foram aplicadas as equações de pseudoprimeira ordem (Equação 2) e pseudo-segunda ordem (Equação 3). Utilizando a quantidade de corante no papel ( $Q$ ) em função do tempo ( $t$ ) e quantidade de corante adsorvida no papel no equilíbrio ( $Q_e$ ), foram aplicados as equações 2 e 3. Com os resultados obtidos, foi possível elaborar o gráfico de pseudoprimeira ordem (Figura 4), na qual foi utilizada a equação 2 e o gráfico de pseudo-segunda ordem (Figura 5) na qual foi utilizada a equação 3, possibilitando assim a caracterização da cinética do processo.

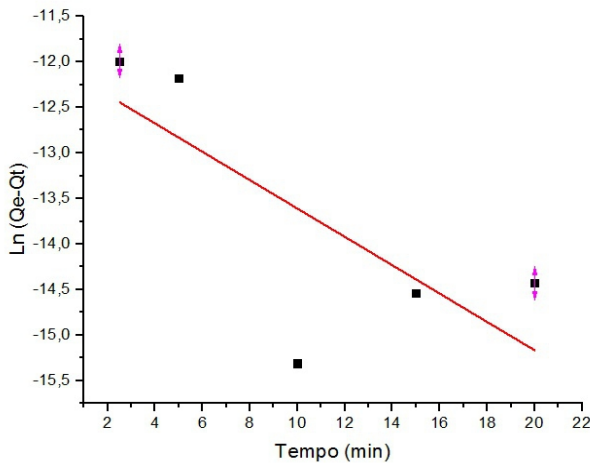


Figura 4: Dados de adsorção segundo o modelo cinético de pseudoprimeira ordem a 25°C, com concentração inicial de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  e  $R^2 = 0,548$ .

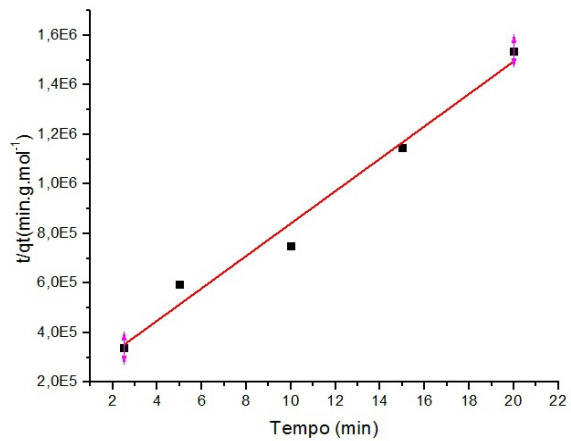


Figura 5: Dados de adsorção segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem a 25°C, com concentração inicial de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  e  $R^2 = 0,970$ .

Como observado, os pontos do gráfico apresentado na Figura 4 estão bastante dispersos, ocasionando uma diminuição da intersecção dos pontos na reta, consequentemente, tendo um desvio de pontos na reta, com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) apresentando um valor menor (0,548). Comparativamente, o coeficiente de correção do gráfico apresentado na Figura 5 é muito maior (0,970), caracterizando assim uma cinética de pseudo-segunda ordem.

A partir da equação da reta de pseudo-segunda ordem (Figura 5) foi possível obter a constante de velocidade ( $K_2$ ), empregando-se o coeficiente linear e o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_e$ ) através do coeficiente angular. Desta forma, a constante de velocidade foi calculada para cada uma das concentrações iniciais empregadas no estudo. A Figura 6 mostra como a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem varia em função da concentração inicial do corante.

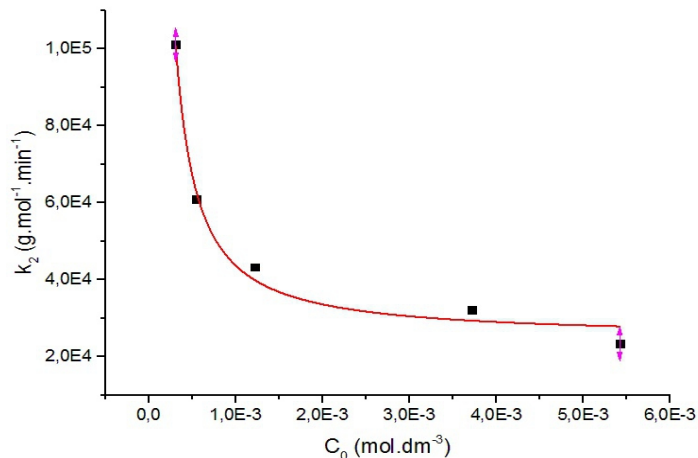


Figura 6: Variação da constante de pseudo-segunda ( $K_2$ ) em função da concentração inicial ( $C_0$ ) do corante, a 25 °C.

Analisando o gráfico da Figura 6, observa-se uma diminuição no valor da constante de velocidade com o aumento da concentração inicial, sendo que a partir de soluções mais concentradas, como a de  $3 \times 10^{-3}$   $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a constante  $K_2$  começa a estabilizar, demonstrando que a cinética do processo não é influenciada pelo aumento da concentração acima de um determinado valor. Em contrapartida, quanto menor a concentração, mais rapidamente é atingido o equilíbrio químico.

### 3.2 Estudos de adsorção a 40°C

#### 3.2.1 Equilíbrio químico

Utilizando os dados de absorbância obtidos e através equação 1, calculou-se a concentração da solução durante o processo de adsorção e a quantidade de corante adsorvida. As Figuras 7 e 8 mostram a variação da quantidade de corante adsorvido ( $Q_t$ ) em função do tempo, em dois experimentos com concentrações iniciais de  $5 \times 10^{-4}$   $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Figura 7) e  $3 \times 10^{-4}$   $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Figura 8) a temperatura de 40°C.

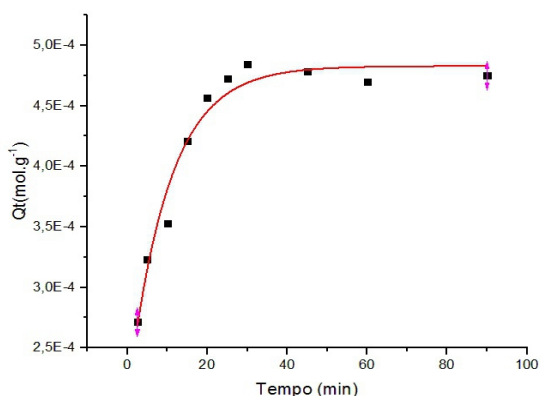


Figura 7: Variação de  $Q_t$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) em função do tempo (min) para a concentração de  $5 \times 10^{-4}$   $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 40°C.

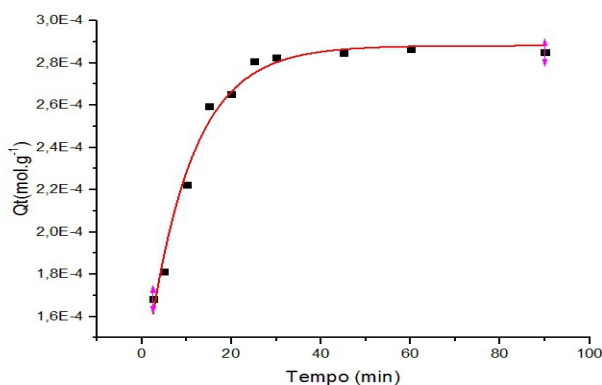


Figura 8: Variação de  $Q_t$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) em função do tempo (min) para a concentração de  $3 \times 10^{-4}$   $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 40°C.

Conforme já observado na temperatura de 25°C, a concentração de corante no papel aumenta com o passar do tempo de contato. A concentração de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ , levou aproximadamente 30 minutos para atingir o equilíbrio químico e a concentração de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  levou aproximadamente 25 minutos. As demais concentrações estudadas obtiveram um comportamento semelhante, porém, com o aumento da temperatura, observou-se uma diminuição do tempo para atingir o equilíbrio químico quando comparado com a temperatura de 25°C. O tempo necessário para atingir o equilíbrio nas demais soluções de corante foi registrado entre 30 e 45 minutos.

### 3.2.2 Cinética química

Assim como a 25°C, foram utilizadas as equações de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordem para identificar qual a cinética do processo de adsorção, resultando nos gráficos apresentados nas Figuras 9 (pseudoprimeira ordem) e Figura 10 (pseudo-segunda ordem).

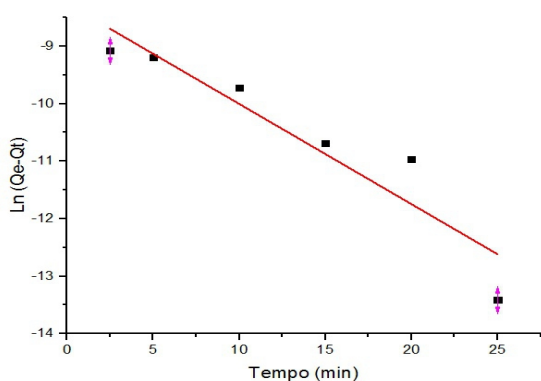


Figura 9: Dados de adsorção segundo o modelo cinético de pseudoprimeira ordem a 40°C, com concentração inicial de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  e  $R^2 = 0,885$ .

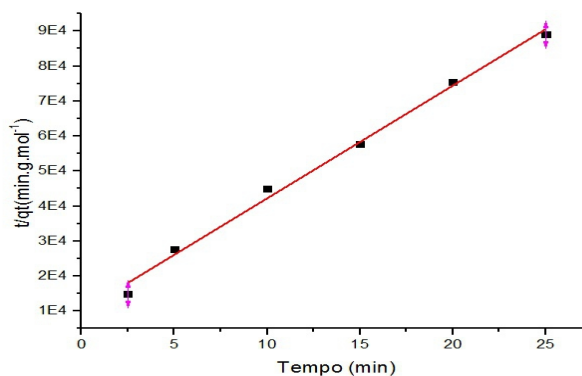


Figura 10: Dados de adsorção segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem a 40°C, com concentração inicial de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  e  $R^2 = 0,994$ .

Novamente, pode ser observado que os pontos correspondentes a cinética de pseudoprimeira ordem estão levemente dispersos, enquanto os pontos correspondentes a análise da cinética de pseudo-segunda ordem apresentam uma melhor adequação a equação, confirmando um processo de pseudo-segunda ordem.

A partir da equação da reta de pseudo-segunda ordem (Figura 10) foi obtida novamente a constante de velocidade ( $K_2$ ), através do coeficiente linear, e o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_e$ ) através do coeficiente angular. Com a análise em diferentes concentrações, foi possível determinar a variação da constante cinética em função da concentração inicial de corante nesta temperatura (Figura 11).

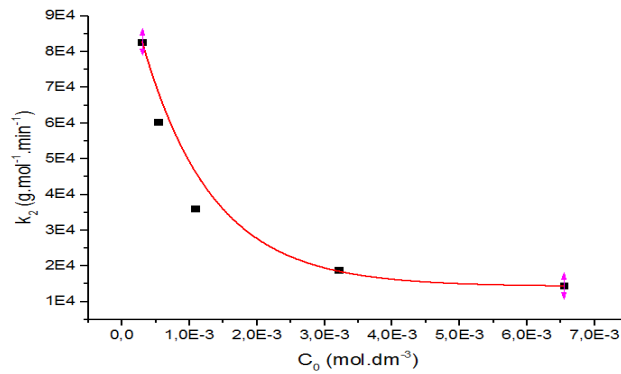


Figura 11: Variação da constante de pseudo-segunda ( $K_2$ ) em função da concentração inicial ( $C_0$ ) do corante, a 40°C.

Analisando a Figura 11 pode-se novamente observar que o valor de  $K_2$  diminui com o aumento da concentração inicial de corante, começando a estabilizar a partir de concentrações mais elevadas. Isto demonstra que a velocidade da reação não é influenciada de forma significativa pelo aumento da concentração da solução de corante a partir do ponto referente à  $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

### 3.3 Estudos de adsorção a 55°C

#### 3.3.1 Equilíbrio químico

Seguindo a metodologia anteriormente descrita, calculou-se a concentração da solução e a quantidade de corante adsorvida durante o processo. As Figuras 12 e 13 demonstram a variação da quantidade de corante adsorvido ( $Q_t$ ) com o passar do tempo de adsorção, em dois experimentos com concentrações iniciais de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Figura 12) e  $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Figura 13) a temperatura de 55°C.

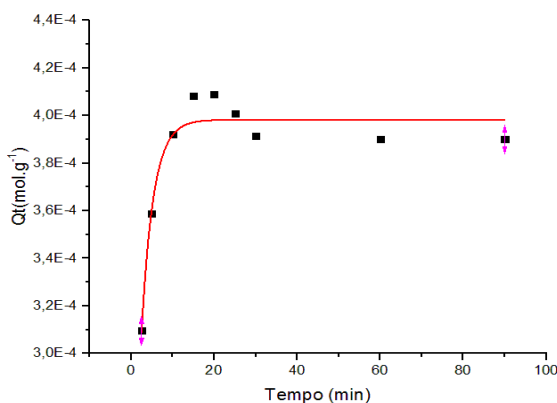


Figura 12: Variação de  $Q_t$  ( $mol/g$ ) em função do tempo (min) para a concentração de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 55°C.

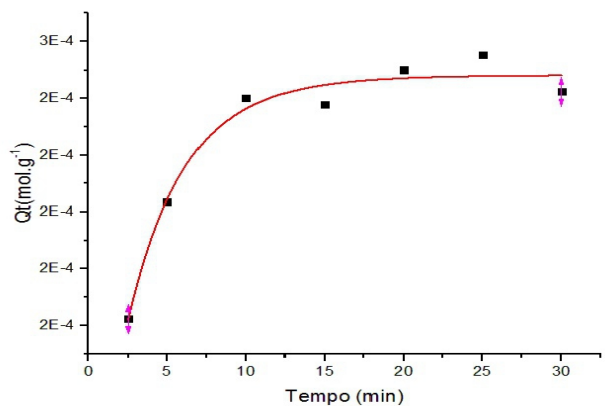


Figura 13: Variação de  $Q_t$  ( $mol/g$ ) em função do tempo (min) para a concentração de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 55°C.

De acordo com as Figuras correspondentes a temperatura de 55°C, o tempo necessário para chegar ao equilíbrio químico foi menor comparado a temperatura de 25°C e à temperatura de 40°C. Ambas as concentrações apresentadas nos gráficos levam aproximadamente 20 minutos para atingir o equilíbrio químico. As demais

concentrações tiveram comportamento semelhante e levaram de 20 à 35 minutos para atingirem o equilíbrio químico.

### 3.3.2 Cinética química

Assim como a 25°C e a 40°C, as equações de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordem foram utilizadas para identificar qual a cinética do processo, resultando nas Figuras 14 (pseudoprimeira ordem) e Figura 15 (pseudo-segunda ordem).

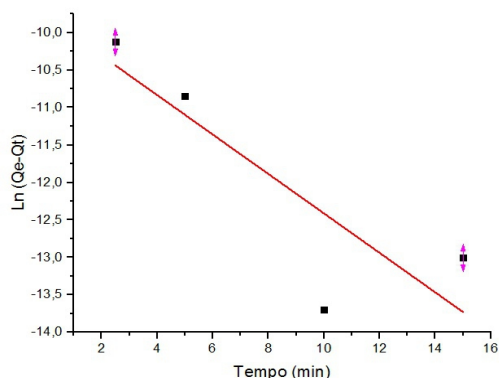


Figura 14: Dados de adsorção segundo o modelo cinético de pseudoprimeira ordem a 55°C, com concentração inicial de  $3 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> e  $R^2 = 0,731$ .

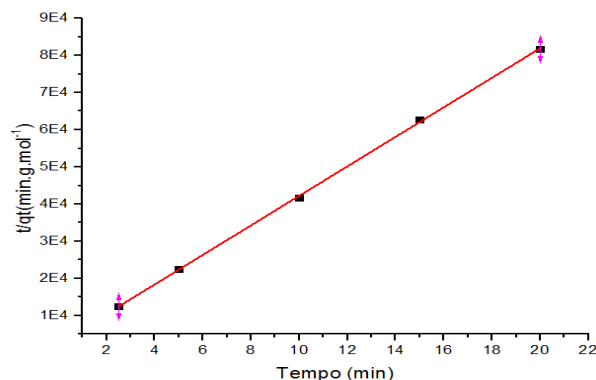


Figura 15: Dados de adsorção segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem a 55°C, com concentração inicial de  $3 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> e  $R^2 = 0,999$ .

Como observado nos estudos anteriores, nas temperaturas de 25°C e 40°C, o processo seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem.

A Figura 16 mostra como a constante de velocidade ( $K_2$ ) varia em função da concentração inicial de corante.

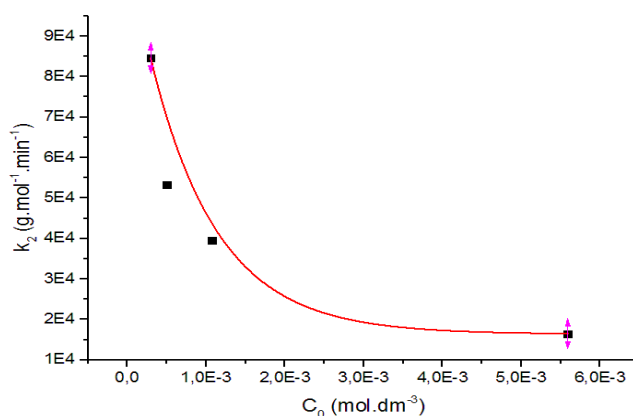


Figura 16: Variação da constante de pseudo-segunda ( $K_2$ ) em função da concentração inicial ( $C_0$ ) do corante, a 55°C.

Mais uma vez, assim como a 25°C e 40°C, pode-se verificar uma diminuição da constante de velocidade em função da concentração inicial de corante, sendo que a partir de soluções mais concentradas, como a de  $2 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>, a constante  $K_2$  não sofre influência da concentração inicial do corante.

### 3.2 Isotermas de adsorção

Através dos experimentos e medidas realizadas no espectrofotômetro foi possível calcular a quantidade máxima de corante que o papel pode adsorver em sua superfície de acordo com a concentração da solução no equilíbrio. Com esses dados, foi possível construir as isotermas de adsorção apresentadas na Figura 17.

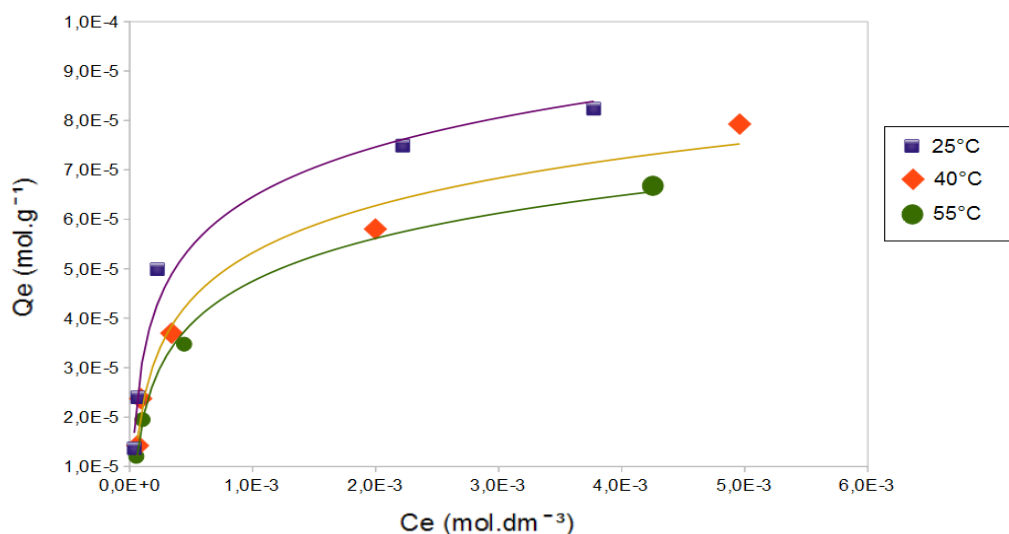


Figura 17: Isoterma de adsorção a 25°C, 40°C e 55°C.

De acordo com as linhas de tendências, quanto maior a concentração no equilíbrio ( $C_e$ ) maior a quantidade de moléculas de corante adsorvidas ( $Q_e$ ). Conforme observado na isoterma, a quantidade máxima de corante a 25°C que pode ser adsorvida neste estudo é de  $8,239 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$  (mols de corante por grama de papel); a 40°C, a quantidade máxima adsorvida é de  $7,927 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ; e em 55°C, a quantidade máxima foi de  $6,678 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Porém, esta quantidade adsorvida não é necessariamente a sua capacidade máxima, mas sim o valor aproximado a partir da análise gráfica.

Como pode ser averiguado na isoterma, ao aumentar a temperatura, a quantidade de moléculas de corante adsorvida ( $Q_e$ ) diminui. Isto acontece devido a uma possível dessorção, que é o processo inverso da adsorção, onde ocorre o desprendimento das moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente. Este processo ocorre simultaneamente a adsorção, até que se atinga o equilíbrio químico. Segundo MURANAKA (2010), o aumento da temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza energia necessária para que ocorra o desprendimento das moléculas adsorvidas.

Ao analisar as concentrações menos elevadas, entre  $1 \times 10^{-3}$  e  $5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pode-se verificar que a temperatura não afeta tão negativamente o sistema de adsorção, pois os pontos na concentração de equilíbrio estão extremamente próximos uns aos outros e com o mesmo valor de quantidade de moléculas adsorvidas ( $Q_e$ ).

### 3.3 Estudo geral de cinética química

A Figura 18 compila os valores da constante de pseudo-segunda ordem em função da concentração inicial de corante nas três temperaturas investigadas.

Um fato que pode justificar a cinética de pseudo-segunda ordem em processos de adsorção de corantes é a probabilidade de ocorrer agregação do corante, com formação de dímeros em solução.

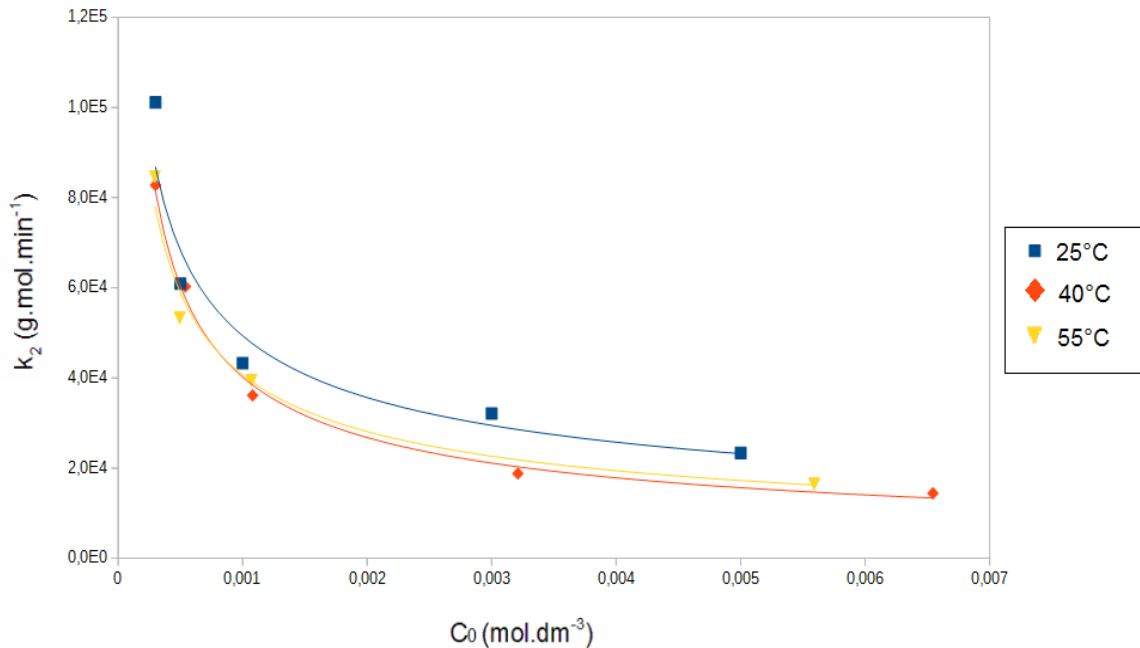


Figura 18: Variação da constante cinética em função da concentração inicial do corante nas três temperaturas estudadas.

Aparentemente, a velocidade da reação é influenciada também negativamente pela temperatura. Em soluções menos concentradas, o efeito da temperatura não é tão significativo, comparado as concentrações maiores.

Nos estudos de equilíbrio, percebeu-se que a temperatura contribuía positivamente para a adsorção, pois o tempo de adsorção era diminuído, fazendo então que chegasse ao equilíbrio químico mais rapidamente. Este fenômeno foi realmente observado, porém, o aumento de velocidade significou uma menor quantidade de corante adsorvida ( $Q_e$ ). A diminuição do tempo para se atingir o equilíbrio químico é justificada pela diminuição do  $Q_e$ .

### 4 Considerações finais

O papel mostrou-se um adsorvente eficaz na remoção de corante azul de metileno de soluções aquosas, como pode ser observado na isoterma e nos gráficos e apresentados acima. Como o papel é um adsorvente de baixo custo e fácil obtenção, torna-se um produto viável para a remoção de corantes em efluentes.

Como pode-se averiguar nos estudos apresentados, quanto maior a concentração da solução de azul de metileno, maior é o tempo necessário para o sistema de adsorção

chegar ao equilíbrio. Ou seja, em concentrações não tão elevadas, o processo ocorre mais rapidamente.

De acordo com os estudos das equações de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordens, a partir da análise dos coeficientes de correção ( $R^2$ ), conclui-se que a reação apresenta cinética de pseudo-segunda ordem.

Segundo as análises dos estudos em diferentes temperaturas, nota-se que ao aumentar a temperatura a velocidade da adsorção diminui e a quantidade de corante adsorvido pelo papel é menor, demonstrando que um aumento da temperatura influencia negativamente no processo de adsorção.

Estudando as isotermas obtidas nos estudos apresentados neste trabalho, pode-se verificar que a quantidade máxima de corante adsorvida a 25°C foi de  $8,2 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ ; a 40°C a quantidade máxima adsorvida foi de  $7,9 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$  e a 55°C a quantidade máxima foi de  $6,6 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ . Este número pode ser comparado com outros adsorventes, testados a 25 °C, presentes na literatura, como por exemplo o pseudocaule de bananeira (MACHADO e VOGEL, 2012), que teve quantidade máxima de adsorção de  $2,8 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ , e o lutito barro branco (ALMEIDA, 2005), que teve quantidade máxima adsorvida de  $8,1 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ .

## 5 Referências

- ALMEIDA, Carlos Alberto Policiano. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 179 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- AZIZIAN, Saeid. **Kinetic Models of Sorption: a Theoretical Analysis**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 276, p. 47-52, 2004.
- BALDISSARELLI, Vanessa Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação de Mestrado em Química para a obtenção do título de Mestre em Química. Universidade Regional de Blumenau, Departamento de Química – Programa de Pós-Graduação em Química. Blumenau/SC, Brasil, 2006.
- BUKALLAH, S.B; RAUF, M.A; ALALU, S.S. **Renoval of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption on sand**. Dyes and Pigments. V. 74 p. 85-87, 2007.
- Conjuntura BRACELPA. **Publicação mensal da Associação Brasileira de Celulose e Papel**. 2014. Disponível em:

<<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/conjuntura/CB-064.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2014.

- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.
- FERNANDES, A. C. P.; CUNHA, D. V. da; CRAVEIRO, I. P. C.; PEREIRA, J. R. Q. R.; GUIMARÃES, T. A. P. S.; SOUSA, V. L. de. **Adsorção de efluentes têxteis: tratamento de têxteis da indústria têxtil por adsorção em materiais de baixo custo.** Relatório de projeto submetido à avaliação parcial da unidade curricular projeto FEUP, FEUP. Outubro de 2010.
- GALDIANO, Guilherme de Paula. **Inventário do ciclo de vida do papel offset produzido no Brasil.** Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Engenharia. São Paulo, 2006.
- GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. B. **Corantes têxteis.** Departamento de Química Analítica – Instituto de Química –UNESP. São Paulo, 1999.
- HUNGER, K (Ed.). **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications.** Germany, VCHP Publishers, 2003.
- KUNZ, Airton et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p.78-82, jun. 2001.
- MACHADO, Clodoaldo; VOGEL, Gustavo. **Avaliação da Utilização do Pseudocaule da Bananeira como Material Adsorvente para a Remoção de Cor de Efluentes.** Seminário de pesquisa, extensão e inovação do IFSC. Jaraguá do Sul, 2013.
- MURANAKA, Cíntia Tiemi. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (poa) para tratamento de efluentes contendo fenol.** Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia. Área de Concentração: Engenharia Química. São Paulo, 2010.

- OZACAS, M.; SENGIL, I.A. **A two stage batch adsorber desing for Methylene Blue removal to minimize contact time.** Journal of Environmental Management. V. 80, p. 372 379, 2006.