



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



JOÃO FELIPE ROCHA SANTIAGO

**Utilização do Carvão de Pneus Inservíveis para Remoção do
Corante Azul de Metileno**

Dissertação de Mestrado

Pato Branco
2020

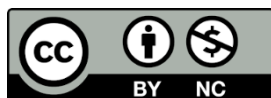
JOÃO FELIPE ROCHA SANTIAGO

Utilização do Carvão de Pneus Inservíveis para Remoção do Corante Azul de Metileno

Use of Waste Tire Coal to Remove Methylene Blue Dye

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Professor Orientador: Dr. Patrícia Teixeira Marques

Pato Branco
2020



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco



JOAO FELIPE ROCHA SANTIAGO

UTILIZAÇÃO DO CARVÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 30 de Outubro de 2020

Prof.a Patricia Teixeira Marques, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Claudia Terezinha Kniess, Doutorado - Universidade Federal de São Paulo (Unifesp)

Prof.a Leila Denise Fiorentin Ferrari, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Prof.a Raquel Dalla Costa Da Rocha, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/10/2020.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e a Nossa Senhora aparecida, que me deram forças para conquistar as metas até atingir meu objetivo. Obrigado pela oportunidade de participar do mestrado e por me acompanhar por todo o caminho. A fé foi um dos principais pilares para a finalização deste trabalho, sem ela os obstáculos não seriam vencidos.

Agradeço aos meus pais Valter Santiago e Juracyne Rocha Santiago, por todo carinho, educação e amor. O apoio de vocês é o combustível para as minhas realizações. Agradeço a minha mana Anna Rita, por sempre me motivar a continuar e continuar tentando, mesmo quando os erros eram consecutivos. A minha vó Catharina, por sempre rezar muito para que meus objetivos fossem atingidos. Minha tia Cida pelos cafezinhos, feitos com enorme carinho, enquanto eu escrevia este trabalho. Também, gostaria de agradecer aos meus primos Everaldo Nascimento e Cristiane Tibes, por me acolherem em sua casa durante o mestrado. Uma família abençoada que me proporcionou carinho, boas risadas e muitos ensinamentos. Vocês (Dudu, Felipe, Cris e Everaldo) foram fundamentais para que o meu projeto fosse realizado.

A minha melhor amiga e namorada, Juliana Argenta, que me incentivou a ingressar no programa do mestrado. Faltam palavras para expressar a sua importância nesta conquista e na minha vida, sem você eu não teria embarcado neste novo desafio. A sua confiança foi fundamental para eu conseguir superar todos os desafios. Te amo muito.

Agradeço a minha orientadora Patrícia Teixeira Marques, por todo o conhecimento transmitido durante o projeto. Obrigado, por ter muita paciência com um mestrando perdido no laboratório. A sua disponibilidade e confiança foram essenciais para o nosso projeto. Agradeço imensamente por sua orientação e acima de tudo a amizade.

Gostaria de agradecer a Professora Dra. Raquel Dalla Costa, por toda a ajuda no meu projeto e os importantes conselhos durante o programa. A sua amizade me proporcionou muitas risadas e aprendizado. Ao Professor Dr. Rodrigo Brackmann, por compartilhar sua paixão pela educação. Muito obrigado por ensinar como deve ser uma aula, a experiência durante o meu estágio docência na sua disciplina foi espetacular. Sou grato, a todos os professores da COQUI por todo o conhecimento

transmitido, em especial: Dr. Vanderlei Aparecido de Lima, Dr. Henrique Emílio Zorel Junior, Dr. Mário Antônio Alves da Cunha.

Sou grato a todos os funcionários da UTFPR, em especial a Dra. Edenes Schroll Loss, Rafael Vaz e Eloisa Zanchet. Também gostaria de agradecer a Neire Almeida e a Cleudenir Calgaroto. Obrigado por toda a contribuição no meu projeto e acima de tudo as suas amizades.

Agradeço a Indústria Pioneiro Ecometais, em especial Roberto Ferronato e Daniel Portto, pela confiança e oportunidade de seguir meus estudo com o material produzido pela empresa.

O mestrado me proporcionou conhecimentos e grandes amizades. Por isso sou grato a todos os meus colegas que tive o prazer de conviver durante o programa. Agradeço a Cintia Andreia Alves e a Anne Raquel Sotiles, por se envolverem em meu projeto realizando algumas análises fora do campus da UTFPR. Desejo todo o sucesso a vocês no doutorado.

Em especial, eu gostaria de agradecer muito a Ana Clara (in memoriam), que hoje é uma estrela no céu. Um ser iluminado que não mediu esforços para ajudar no meu trabalho. A maioria dos resultados passou por suas mãos, obrigado por toda a contribuição e por mostrar como ser uma pessoa incrível.

Também, gostaria de agradecer a Central de Análises (CA) da UTFPR- Pato Branco – PR, por fornecer a estrutura usada para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

SANTIAGO, João Felipe Rocha. **Utilização do Carvão de Pneus Inservíveis para Remoção do Corante Azul de Metileno**. 2020. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Dissertação – Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2020.

O pneu inservível é um resíduo que apresenta uma gama de compostos químicos em sua estrutura, os quais podem ocasionar danos ao meio ambiente e à saúde pública quando não destinados corretamente. O sistema de coleta e destinação de pneus foi estabelecido por leis e decretos, que evidenciaram as responsabilidades dos fabricantes. Assim, a pirólise surgiu como uma alternativa eficiente na logística reversa. Ao final deste processo, cerca de 46% do peso do pneu constitui-se por um carvão. A destinação deste material, aliado à produção de um adsorvente de baixo custo, surge como uma inovação na remediação de efluentes industriais, pois soluciona o problema da disposição de um resíduo poluidor e auxilia na preservação dos corpos hídricos. O carvão de pneus inservíveis foi cedido por uma empresa do ramo que realiza a pirólise completa do pneumático. O preparo do carvão para a adsorção seguiu a padronização do material com um jogo de peneiras, desmineralização ácida (HCl), ativação com vapor d'água, caracterização físico-químicas, espectroscópicas e avaliação do potencial de adsorção: cinética, isothermas e parâmetros termodinâmicos. Para os estudos da adsorção utilizou-se uma solução sintética de azul de metileno (AM), devido a sua grande aplicabilidade na indústria e consecutivamente nos remanescentes dos processos ao qual o mesmo é empregado. Os resultados revelam 80% de carbono para o carvão bruto (CVB) e 85% para o desmineralizado e ativado (CVDA). Verificou-se que a desmineralização eliminou inorgânicos como Fe, Ca, Mg e Na, reduzindo a concentração de Zn (76%), Al (65%), S (46%) e Cu (25%). Os resultados cinéticos e termodinâmicos da adsorção do corante AM com CVDA sugerem um processo rápido e espontâneo, atingindo-se a capacidade de adsorção de equilíbrio q_e igual a $7,57 \text{ mg.g}^{-1}$ em 50 min.

Palavras-chave: Adsorção. Reciclagem. Sustentabilidade. Resíduo. Inovação.

ABSTRAT

SANTIAGO, João Felipe Rocha. **Use of Waste Tire Coal to Remove Methylene Blue Dye**. 2020. 101 f. Dissertation (Master degree in Chemical and Biochemical Processes Technology) - Postgraduate Program in Chemical and Biochemical Processes Technology. Federal Technological University of Paraná, Pato Branco, PR, 2020.

The discarded tire is a waste that presents a range of chemical compounds in its structure, which can cause damage to the environment and public health when not properly disposed. The tire collection and disposal system was established by law, which highlighted the manufacturer's responsibilities. Thus, pyrolysis emerged as an efficient alternative in reverse logistics. At the end of this process, about 46% of the tire's weight consists of coal. The destination of this material, combined with the production of a low-cost adsorbent, emerges as an innovation in the remediation of industrial effluents, as it solves the problem of the disposal of a polluting waste and helps in the preservation of water bodies. The discarded tire coal was provided by a company in the industry that performs the complete pyrolysis of the tire. The preparation of coal for adsorption followed the standardization of the material with a set of sieves, acid demineralization (HCl), activation with water vapor, physico-chemical and spectroscopic characterization and evaluation of the adsorption potential: kinetics, isotherms and thermodynamic parameters. For the studies of adsorption a synthetic solution of methylene blue (AM) was used, due to its great applicability in the industry and consecutively in the remnants of the processes to which it is used. The results reveal 80% carbon for crude coal (CVB) and 85% for demineralized and activated coal (CVDA). It was found that demineralization eliminated inorganics such as Fe, Ca, Mg and Na, reducing the concentration of Zn (76%), Al (65%), S (46%) and Cu (25%). The kinetic and thermodynamic results of the adsorption of the AM dye with CVDA suggest a fast and spontaneous process, reaching the equilibrium adsorption capacity q_e equal to 7.57 mg.g^{-1} in 50 min.

Keywords: Adsorption. Recycling. Sustainability. Residue. Innovation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Pneu	18
3.1.1 História do pneu	18
3.1.2. Fabricação do Pneu	19
3.1.3 Componentes do Pneu	23
3.1.4 Vida Útil do Pneu	24
3.2. Problemas Ambientais	25
3.2.1 Degradação do Pneu no Meio Ambiente	25
3.2.3 Legislação ambiental	26
3.3. Reciclagem de Pneus	27
3.3.1. Pirólise	28
3.3.2. Carvão de Pneus inservíveis	29
3.4. Corante Azul de Metileno (AM)	32
3.5. Adsorção	33
3.5.1. Fatores que Influenciam na Capacidade de Adsorção	35
3.5.2. Equilíbrio de Adsorção	37
3.5.3. Isotermas de Adsorção	38
3.5.4. Cinética de Adsorção	42
3.5.5. Termodinâmica da Adsorção	45
3.5.6. Adsorção com Carvão de Pneus Inservíveis	46
4. MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1 Matéria Prima	49
4.2 Tratamentos Iniciais	49
4.2.1 Ensaio da Granulometria	49
4.2.2 Desmineralização	50
4.3 Caracterizações do Carvão	50
4.3.1 Análise Termogravimétrica	50
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.3.4 Difratomia de Raio X (DRX)	51

4.4 Avaliação Morfológica	51
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	51
4.8 Delineamentos que Precedem a Adsorção	52
4.8.1 Ativação do Carvão	52
4.8.4 Dosagem do Adsorvente	53
4.9 Delineamento da Adsorção	54
4.9.1 Cinética de Adsorção	54
4.9.2 Estudo das Isothermas de Adsorção	55
4.9.3 Parâmetros termodinâmicos	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Ensaio da Granulometria	57
5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	57
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	59
5.4 Análise Termogravimétrica	70
5.5 Difractometria de Raio X (DRX)	73
5.6 Curva de Calibração (AM)	75
5.7 Estudos Preliminares do Adsorvente	76
5.7.1 Ponto de Carga Zero (pH_{PZC})	76
5.7.2 Dosagem do Adsorvente	78
5.8 Cinética de Adsorção a 293 K	80
5.9 Estudos da adsorção	83
5.9.1 Isothermas de Adsorção a 293 K	83
5.9.2 Parâmetros termodinâmicos	85
6. CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXO I - ORIGEM DO MATERIAL	97
ANEXO II - EDS PONTUAL DO CVB, CVDA E CVDAU	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da borracha sintética SBR (estireno – butadieno).....	22
Figura 2 – Estrutura química da borracha natural NR (poliisopreno)	22
Figura 3 - Extração de látex através da sangria	23
Figura 4 - Componentes do pneu.....	24
Figura 5 - Difração de Raios X – Revisão Bibliográfica.....	31
Figura 6 - Estrutura química do azul de metileno (AM).	32
Figura 7 - Modelos geométricos que representam os poros.	36
Figura 8 -Classificação dos poros do adsorvente.....	36
Figura 9 - Classificação BDDT	41
Figura 10 - Estágios da cinética de adsorção.....	42
Figura 11 - Etapas do Procedimento Experimental	48
Figura 12 - Processo de granulometria.	49
Figura 13 - Processo de desmineralização do carvão com HCl.....	50
Figura 14 - Processo de ativação do carvão com pressão.....	52
Figura 15 - Determinação do Ponto de Carga Zero	53
Figura 16 - Processo de construção das isotermas de adsorção.....	56
Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho.....	58
Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CVB.....	61
Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CVDA.	62
Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CVDAU.....	63
Figura 21 - Elementos Presentes no CVB Detectados na Análise geral de EDS.....	65
Figura 22 - Elementos Presentes no CVDA Detectados na Análise geral de EDS. ..	66
Figura 23 - Espectros de EDS pontual da amostra: CVB, CVDA e CVDAU.	68
Figura 24 - EDS pontual do carvão bruto (CVB)	69
FIGURA 25 - Termogramas e análise térmica diferencial, para CVB e CVD	71
Figura 26 - Derivada da Massa (DTG): para CVB e CVD.	72
Figura 27 - Difratogramas: CVB, CVD e CVDA.....	74
Figura 28 – Gráfico da varredura do comprimento de onda da solução com (AM) ..	75
Figura 29 - Gráfico da curva de calibração do azul de metileno (AM).....	76
Figura 30 - Gráfico dos pontos de carga zero (pHPZC): CVB, CVD e CVDA.	77
Figura 31 - Dosagem do carvão de pneus na remoção de AM	79
Figura 32 - Gráfico com ajuste não linear dos modelos cinéticos.	80

Figura 33 - Gráfico do ajuste não linear dos modelos clássicos de isothermas	83
Figura 34 - Ajuste dos dados experimentais com o gráfico de Van't Hoff.	85
Figura 35 - Trituração dos pneus inservíveis.....	97
Figura 36 - Reatores de pirólise	97
Figura 37 - Carvão de pneus inservíveis	98
Figura 38 - Espectros EDS Pontual CVB	99
Figura 39 - Espectros EDS Pontual CVDA.....	100
Figura 40 - Espectros EDS Pontual CVDAU	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição geral do pneu conforme o peso aproximado	21
Tabela 2 - Produção de carvão ativado de pneus inservíveis	30
Tabela 3 - Comparação da capacidade de adsorção de azul de metileno	46
Tabela 4 - Classificação do poro do adsorvente	35
Tabela 5 - Isotermas de Adsorção	40
Tabela 6 - Massas do ensaio de dosagem do adsorvente	54
Tabela 7 - Equações da análise de erro.....	55
Tabela 8 - Resultados do ensaio de granulometria.	57
Tabela 9 - Redução de inorgânicos após o processo de limpeza	67
Tabela 10 - Coeficiente de correlação não linear e parâmetros não linear	81
Tabela 11 - Análise de erro dos modelos cinéticos de adsorção	82
Tabela 12 - Parâmetros e coeficiente de correlação das isotermas (CVDA)	84
Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos	86
Tabela 14 - Elementos presentes no CVB detectados no EDS pontual.....	99
Tabela 15 - Elementos presentes no CVDA detectados no EDS pontual	100
Tabela 16 - Elementos presentes no CVDAU detectados no EDS pontual.....	101

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Capacidade de Adsorção	38
Equação 2 - Isoterma de Langmuir	40
Equação 3 - Isoterma de Freundlich	40
Equação 4 - Isoterma de Redlich-Peterson (R-P)	40
Equação 5 - Isoterma de Sips	40
Equação 6 - Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem	43
Equação 7 - Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem Linearizada	43
Equação 8 - Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem	43
Equação 9 - Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem Linearizada	44
Equação 10 - Modelo Cinético de Weber e Morris	44
Equação 11 - Parâmetros termodinâmicos - Energia de Gibbs (ΔG)	45
Equação 12 - Parâmetros termodinâmicos - Entropia (ΔS) e Entalpia (ΔH)	45
Equação 13 - Porcentagem de Remoção do Adsorvato	54
Equação 14 - Soma dos Quadrados dos Erros (SSE)	55
Equação 15 - Soma dos Erros Absolutos (SAE)	55
Equação 16 - Erro Relativo Médio (ARE)	55
Equação 17 - Teste Qui-quadrado (χ^2)	55

NOMECLATURA

ACS	<i>American Chemical Society</i>
AM:	Azul de metileno
ANIP:	Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos
ASE:	Área Superficial Específica
BDDT:	Classificação de isotermas (Brunauer, Deming, Beming e Teller)
CONAMA:	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVB:	Carvão Bruto
CVD:	Carvão Desmineralizado
CVDA:	Carvão Desmineralizado e Ativado
CVDAU:	Carvão Desmineralizado, ativado e usado na adsorção
DRX:	Difração de raios-X
DTA:	Análise Térmica Diferencial
EDS:	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FTIR:	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IBAMA:	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
IUPAC:	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA:	Ministério do Meio Ambiente
NR:	Borracha Natural
OTR:	<i>Off the Road</i> (Modelo de pneu)
PCZ:	Ponto de Carga Zero
qm:	Capacidade de adsorção
RECILANIP:	Entidade Gestora do Sistema de Logística Reversa de Pneus
RHC:	Composição de hidrocarbonetos de borracha
SBR:	Borracha - estireno-butadieno
SISNAMA:	Sistema Nacional do Meio Ambiente
TG:	Curva de Termogravimetria
USA:	<i>United States of America</i>

1 INTRODUÇÃO

A instabilidade ambiental causada pelo homem desde os primórdios da sua existência acarreta uma série de efeitos no cotidiano da população, como por exemplo, a diminuição das condições necessárias para o desenvolvimento das gerações futuras. Estes efeitos negativos são comumente observados como desaparecimento de espécies e acidentes com alto impacto ambiental.

Após a revolução industrial, instaurou-se um modelo econômico que contribuiu para a expansão da produção devido à grande demanda. Entretanto, com a evolução dos processos industriais os bens de consumo diminuíram o seu ciclo de vida útil, ocasionando uma demanda contínua aliada ao descarte descontrolado. Como consequência, as agressões ambientais ocorreram, e estão presentes, tanto na excessiva extração de recursos naturais, como na disposição de resíduos em aterros sanitários. A reposição espontânea dos recursos naturais não avança na mesma proporção que o crescimento da população. Diante disso, a reciclagem dos produtos ao final da vida útil surge como uma proposta para a preservação do meio ambiente.

Dentre os resíduos com grande impacto para o meio ambiente estão os pneus inservíveis. Quando descartados de forma incorreta, devido aos elementos da sua estrutura, levam cerca de 600 anos para decompor. Além disso, acarreta um grande problema para a saúde pública sendo ambiente para a proliferação de insetos transmissores de doenças. A resolução CONAMA 416/2009 trouxe a obrigatoriedade para os fabricantes de pneus realizarem a logística reversa, sendo responsáveis por seu produto ao final da vida útil. Esta resolução teve maior seriedade com a publicação da Lei Federal nº 12.305/2010, que deu ênfase na responsabilidade compartilhada na gestão e destinação de resíduos sólidos. Buscando atender as normas, a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP) desenvolveu o programa de coleta e destinação de pneus inservíveis, conhecida como REICLANIP. Segundo a ANIP, em 2019 foram destinadas 471 toneladas de pneumáticos. Os registros entre 1999 a 2019 apontam que mais de 5,23 milhões de toneladas foram recolhidos e reaproveitados, o que equivalente a 1,04 bilhão de pneus de carros de passeio.

Uma das formas mais utilizadas para a destinação dos pneus inservíveis é o uso do seu potencial energético em alguns modelos de forno. Contudo, a forma mais

eficiente no reaproveitamento de seus compostos é na degradação térmica na ausência de oxigênio, também conhecida como pirólise. Os elementos obtidos neste processo são divididos em frações sólidas, óleo e gás combustível. O carvão da pirólise (fração sólida) apresenta sua composição expressa por 80% carbono (MARTÍNEZ *et al.*, 2013), o que viabiliza a sua reutilização em várias aplicações, como na produção de borracha de menor resistência, plásticos, pigmento para tintas e adsorventes para tratamento de efluentes.

O carvão de pneus inservíveis tem obtido resultados satisfatórios na remoção de poluentes industriais, como os corantes azul de metileno e alaranjado de metila. Segundo Saleh *et al.* (2014), o carvão obteve um bom potencial para remoção de alaranjado de metila, com o tempo de equilíbrio da adsorção ocorrendo de forma rápida e exotérmica. Da mesma forma, os trabalhos de Lin e Wang (2017) e Mohd Shaid *et al.* (2019) apresentaram uma cinética de reação da adsorção do azul de metileno ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem. Mohd Shaid *et al.* (2019) e Saleh e Danmaliki (2016) utilizaram as partes laterais do pneu para a realização da pirólise. Com isso, buscavam eliminar alguns compostos estruturais trabalhando com um material mais uniforme. Contudo, segundo Nunes *et al.* (2011) usar a banda de rodagem (ponto de contato com o solo) é mais favorável para obtenção do adsorvente. Esta parte é composta por uma grande quantidade de negro de fumo, o qual funciona como aditivo estrutural rico em carbono. A presença deste elemento químico no carvão da pirólise proporciona excelentes propriedades adsorptivas, como por exemplo, a porosidade do material. Os exemplos da literatura apresentam o produto da pirólise das bandas laterais do pneu ou da banda de rodagem. No entanto, conhecer os aspectos morfológicos e físico-químicos do material produzido pela pirólise de todas as partes do pneu, é importante para aperfeiçoar o processo de reciclagem. Este material corresponde ao carvão fornecido para esse estudo.

A destinação do carvão da pirólise de pneu aliado à produção de um adsorvente de baixo custo é uma alternativa para o tratamento de efluentes. Desta forma, o presente trabalho visa caracterizar e avaliar o carvão como adsorvente de corantes residuais comumente gerados por indústrias. Utilizou-se uma solução sintética de azul de metileno (AM), como corante modelo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento do carvão, proveniente da degradação térmica de pneus inservíveis, na remoção de corantes remanescentes no meio aquoso das industriais. Para isso realizou-se uma série de caracterizações, como as físico-químicas e espectroscópicas. Utilizou-se como corante uma solução sintética de azul de metileno.

2.2 Objetivos Específicos

- Padronizar com peneiras a granulometria do carvão obtido da pirólise de pneus inservíveis fornecido por uma indústria do segmento;
- Realizar a limpeza dos minerais inorgânicos na superfície do material por meio da desmineralização ácida;
- Avaliar por meio do comportamento termogravimétrico, as diferenças entre o carvão bruto(CVB) e o desmineralizado (CVD);
- Efetuar a ativação do CVD em vapor d'água sob pressão com um sistema adaptado;
- Caracterizar as amostras (CVB, CVD, CVDA) e avaliar as diferenças entre os processos por meio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difractometria de Raios X (DRX);
- Efetuar a avaliação morfológica do carvão bruto (CVB), tratado (CVDA) e do utilizado no processo de adsorção (CVDAU), por meio da microscopia eletrônica de Varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Determinar a carga superficial do CVDA através da medida do ponto de carga zero;
- Avaliar através da construção das isotermas de adsorção em batelada e os parâmetros termodinâmicos, se o corante azul de metileno é passível de ser removido por este carvão(CVDA) de pneus inservíveis.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pneu

3.1.1 História do pneu

Por volta de 1839, Charles Goodyear confirmou por meio de experimentos, que em altas temperaturas a borracha cozida com enxofre e chumbo branco preservava as condições de elasticidade em situações de frio ou calor. Além disso, fornecia condições flexíveis para ajustar o material em diferentes formas. Surgia assim, a vulcanização da borracha. A descoberta de Goodyear serviu como referência para o desenvolvimento dos pneus, quebrando barreiras enfrentadas por outros pesquisadores (ACS, 1998).

A concretização da invenção do pneu ocorreu em meados de 1845, quando o engenheiro escocês Robert Thomson obteve a primeira patente. A sua invenção gerou um pneu de borracha maciça com ar comprimido, considerado o primeiro pneumático. No entanto, mesmo atingindo as expectativas, o pneu tinha custos elevados, o que foi predominante para o seu fracasso. Quase meio século após a primeira patente, em 1888, John Boyd Dunlop inventou um pneumático com uma câmara de ar no interior da borracha maciça. Posteriormente, o produto tornou-se um sucesso, sendo amplamente utilizado em bicicletas e devido a sua demanda impulsionou a primeira produção em larga escala (BELLIS, 2018).

Os primeiros pneus para automóveis foram desenvolvidos somente sete anos após o sucesso obtido por Dunlop. Os irmãos Michelin o desenvolveram, mas infelizmente não alcançaram a durabilidade necessária que o mercado exigia. Assim, o primeiro pneu automotivo produzido com sucesso foi o inventado por Philip Strauss, que combinou o pneu com um tubo de ar no seu interior, alcançando a durabilidade necessária e a aceitação do mercado que permaneceu por um longo período (AUGUSTYN et al., 2016).

Com o decorrer do tempo novas tecnologias foram sendo empregadas para aumentar a resistência e a durabilidade dos pneus. Um componente fundamental no auxílio destas características é o negro de fumo. Em 1910 foi acrescentado à borracha aumentando significativamente a vida útil do pneu. Além disso, contribuiu para as características estruturais, ampliando a sua utilização em outros meios de transporte (ANIP, 2018b).

3.1.2. Fabricação do Pneu

O pneu é a principal interface de contato entre o automóvel e o solo. Assim, sua produção deve ser precisa para garantir a segurança, visto que sofre diferentes esforços durante as acelerações e frenagens (PINHEIRO, 2001). Para suportar a carga exercida a produção dos pneus é constituída por vários elementos essenciais. Segundo Bradley et al (2000) é possível admitir o processo de fabricação em algumas etapas:

- **Mistura:** abrange a combinação de ingredientes fundamentais para a obtenção do composto homogêneo de borracha. Neste processo são adicionadas borrachas naturais e sintéticas, negro de fumo, óleo, enxofre, óxido de zinco, entre outros produtos químicos. Após esta etapa, a mistura homogênea é descarregada em um laminador.
- **Processamento:** gera folhas flexíveis do composto com uma temperatura alta, que posteriormente são resfriadas e envolvidas em solução antiaderente. Assim, as folhas são cortadas de acordo com aplicação seguinte (flancos, piso, entre outros).
- **Talão:** envolve a criação de grânulos responsáveis por uma vedação apropriada entre o aro da roda e o pneu, para que não ocorra o esvaziamento após sua montagem. No processo, feixes de aço são adicionados a uma matriz de extrusão, que com a adição da borracha são enrolados no formato do aro.
- **Calandragem:** abrange revestimentos de fibras de tecido (Nylon) ou aço com um composto de borracha. Após, ocorre um tratamento em um forno de irradiação. Nesta etapa o chanfre ajusta as dimensões desejadas alinhando a largura e o ângulo.
- **Extrusão:** é a passagem forçada do composto de borracha através de uma matriz, a qual produz o material em várias formas de acordo com projeto.

- **Cimentação e marcação:** são procedimentos que estão presentes em muitas etapas no decorrer de todo o processo de construção dos pneus. Os cimentos são fundamentais para melhorar a junção de diferentes componentes durante os métodos. Geralmente trata-se de adesivos ou solventes, mas seu uso sofre variação de acordo com o tipo de pneu produzido. Já as tintas de marcação são utilizadas para contribuir no reconhecimento dos componentes que estão sendo fabricados, auxiliando na qualidade da produção.
- **Construção dos pneus:** envolve dois métodos principais, conhecidos como tambor de construção da carcaça e o tambor de aplicação do piso. Estes equipamentos são responsáveis pela montagem das lonas, correias de carcaça, parede lateral e das esferas extrudadas.
- **Lubrificação:** abrange a preparação do pneu para o processo de cura. O pneumático é lubrificado por um pulverizador para assegurar que não fique grudado ao molde no final do processo, facilitando a sua retirada. O processo de lubrificação ocorre no interior do equipamento de cura.
- **Cura:** é método que envolve um sistema de prensa automática, que moldam o pneu verde sob pressão e temperaturas elevadas. O processo que ocorre neste método é a vulcanização, que converte a borracha ligando os vários componentes obtidos em procedimentos anteriores em uma unidade singular.
- **Acabamento:** geralmente envolve alguns processos como: corte, polimento, esmerilhamento da parede lateral, balanceamento, pintura e várias etapas de controle de qualidade. Em algumas plantas de produção também utilizam um vedante de perfuração.

A tecnologia da produção e a composição química e estrutural do pneu sofrem variações de acordo com sua localização geográfica, ou seja, em cada região existe uma necessidade que retrata o estilo de como se dirige e a conservação das estradas. Por exemplo, para os europeus os pneus devem ser desenvolvidos para alcançar altas velocidades sem comprometer a integridade.

Assim, sua estrutura deve incluir compostos com resistência a tração e temperatura. Por outro lado, os americanos prezam por modelos com uma alta superfície de contato que proporcionam um aumento na estabilidade. A variação da tecnologia e composição dos processos de produção dos pneus estão diretamente ligados a duração e os métodos de reciclagem (COSTA, 2001).

A composição do pneu para diferentes tipos de veículos engloba diversos componentes empregados na borracha. Geralmente os pneus de veículos leves tendem a ser constituído em sua maioria pela borracha sintética de estireno-butadieno (SBR). Contudo, quando se trata de pneus de caminhão, por exemplo, a mistura de borracha é geralmente representada por metade de SBR e a outra metade de borracha natural (NR). Quando é necessária uma resistência maior, como nos modelos OTR utilizados em máquinas pesadas, aumenta a aplicação da borracha natural para alcançar as propriedades necessárias. A tabela 1 apresenta a composição geral do pneu com base em seu peso (ROUSE, 2010).

Tabela 1- Composição geral do pneu conforme o peso aproximado

Componentes	Peso aproximado (%)
Composição de hidrocarbonetos de borracha (RHC)	48
Negro de fumo e Sílica	22
Reforços de metal	15
Óleo, antidegradantes, cera, ácido esteárico, etc.	8
Tecido	5
Óxido de zinco (ZnO)	1
Agentes de cura (Peróxidos Orgânicos)	1
Total	100

Fonte: ROUSE (2010).

Os polímeros utilizados no processo de fabricação dos pneus são constituídos de borracha sintética e natural. A borracha SBR (sintética) teve seu desenvolvimento na década de 1930 na Alemanha e posteriormente nos USA, sendo um importante composto durante a Segunda Guerra Mundial. As matérias primas para obtenção de SBR são butadieno e estireno. Cerca de 55% de todo butadieno obtido em petroquímicas são destinados à produção de borracha sintética; enquanto apenas 5% da produção mundial de estireno segue para formação do SBR. Isso ocorre

devido à grande aplicação deste composto na produção de termoplásticos para fabricação de embalagens (GARBIM, 2014).

A figura 1 apresenta a estrutura química do copolímero de butadieno e estireno, onde estes monômeros podem estar presentes em diferentes proporções na cadeia gerando diferentes características à borracha, como por exemplo, ser mais termoplástico conforme o teor de estireno na composição.

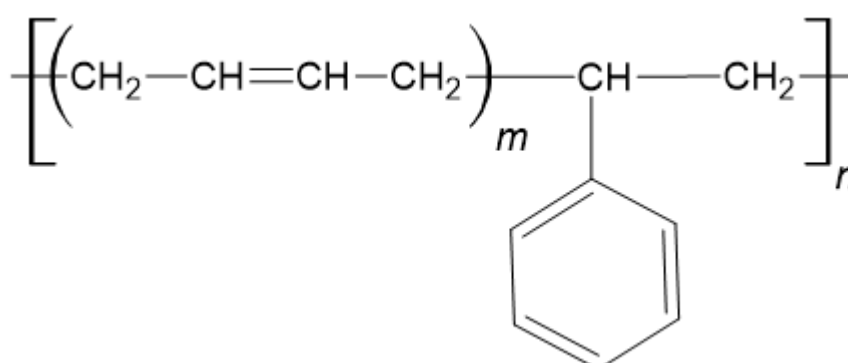


Figura 1 - Estrutura química da borracha sintética SBR (estireno – butadieno)
 Fonte: O autor (2020).

Registros mostram que a descoberta da borracha natural já havia ocorrido em 1496, quando Cristóvão Colombo em sua segunda viagem para a América do Sul, avistou nativos brincando com bolas confeccionadas com uma seiva de cor branca extraída de árvores. Este composto ficou conhecido como látex, sendo constituído por mais de 90% de hidrocarbonetos de borracha. A figura 2 apresenta a formação estrutural da borracha natural.

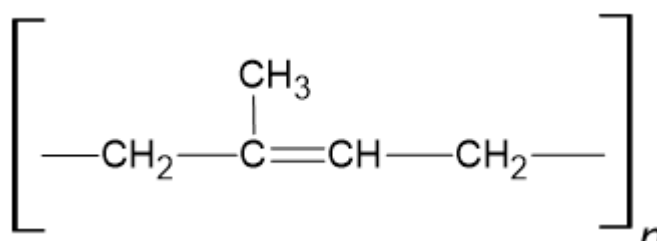


Figura 2 – Estrutura química da borracha natural NR (poliisopreno)
 Fonte: O autor (2020).

A extração do látex, composto de onde se extrai a borracha, é retirada através do método de sangria. São realizados cortes inclinados na casca do tronco das seringueiras (*Hevea brasiliensis*), criando um canal de escoamento do material para seu armazenado em recipientes na parte inferior, como pode ser observado na

figura 3. Após quatro horas do processo de sangria, o material é transferido para um tanque móvel, no qual ocorre uma mistura com amônia em pequenas proporções (0,05%) para evitar que sofra a coagulação (GARBIM, 2014).



Figura 3 - Extração de látex através da sangria
Fonte: MOBENSANI (2019).

Segundo Shulman (2019), juntando a produção global da borracha natural (NR) e a sintética (SBR), é observado um aumento anual de 33.106 t. Cerca de 75% deste montante são destinados para as indústrias automotivas, o qual 60% é usado para a produção de pneus (automóveis, utilitários e caminhões). A porcentagem restante (15%) é utilizada em outras aplicações que incluem correias, acabamentos, vedações, anéis, mangueiras, caixas e molduras. A parcela final de 25% do total produzido é aplicada em diversas áreas de consumo, como na construção civil, indústrias, mineração e agricultura.

3.1.3 Componentes do Pneu

Os componentes do pneu são elementos que fornecem um reforço estrutural, prolongando a sua durabilidade e aumentando sua estabilidade. Para conseguir absorver a pressão exercida pelo peso e a carga do veículo, o pneumático dispõe em sua estrutura uma carcaça, geralmente produzida por nylon, poliéster ou aço. Na figura 4, os elementos que representam a carcaça podem ser observados nas cintas

de aço, camada radiais e reforços de nylon. A carcaça é de fundamental importância para uma dirigibilidade segura (BRIDGESTONE, 2018).

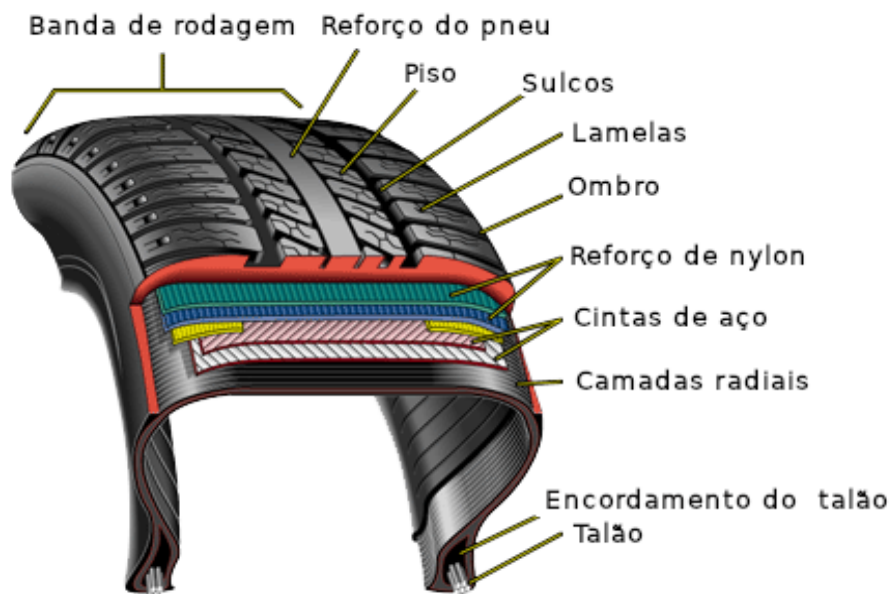


Figura 4 - Componentes do pneu
 Fonte: Hwa Shin Special Textile Filter Co

O talão e o encordoamento são itens responsáveis para o ajuste correto do pneu e a roda, para que mesmo quando sofrer esforços não desprenda do aro. Sua constituição são fios de aço recobertos por elastômeros. O ombro é responsável pela junção entre a banda de rodagem e a lateral.

A banda de rodagem é a parte em contato com o solo que transforma a força criada pelo motor em tração. É constituída de borrachas que garantem a segurança no seu desempenho. Por se tratar do contato com o solo, este item deve ser desenvolvido de tal modo que ele possa rodar em diferentes tipos de terreno, com isso, em sua estrutura existem outros compostos que visam proporcionar esta estabilidade. Os sulcos e as lamelas, por exemplo, são essenciais no escoamento da água, prevenção de deslizamentos laterais, geração de tração e refrigeração do pneu (SINDIPNEUS, 2012).

3.1.4 Vida Útil do Pneu

Os pneus em média têm sua vida útil com base em sua quilometragem, que geralmente sugere a troca quando atingido 60.000 km. Todavia, isso varia muito da

intensidade do seu uso e dos cuidados que prolongam a durabilidade, não permitindo que se estipule um número exato. Fatores como, rodar com a pressão baixa nos pneus, rodas desbalanceadas ou desalinhadas, diminuem a sua durabilidade. Além disso, a forma de condução aliado ao terreno pode contribuir tanto para um prolongamento da vida útil como uma redução (REVISTAS DOS PNEUS, 2016).

Mesmo os pneus que não estão sendo utilizados sofrem efeito da degradação temporal. Com isso, no decorrer do tempo os compostos e misturas irão reduzir as suas propriedades de estruturação, diminuindo assim a segurança de sua utilização. Não existe uma data de validade destacada nos pneus, contudo, na lateral dos mesmos existe uma marcação do controle de qualidade com uma série de 11 dígitos, os quais incluem números e letras. Os últimos quatro dígitos representam a semana e o ano de fabricação. Desta maneira, quando atingir aproximadamente cinco anos, os compostos começam a sofrer com a degradação (CARMO; OLIVEIRA; ANDRADE, 2019).

3.2. Problemas Ambientais

Os pneus são compostos que promovem a poluição no meio ambiente durante o seu uso e após o fim da sua vida útil. Durante sua utilização a poluição é causada por fragmentos lançados ao ar que ocasionam alergias. Já o material no final do seu ciclo, quando destinados incorretamente, causam grandes impactos no solo, ar e água. Quando o pneu é jogado no meio ambiente leva cerca de 600 anos para decompor, isso ocorre por não serem biodegradáveis visto que em sua estrutura são adicionados elementos para aumentar sua durabilidade (PARRA; NASCIMENTO; FERREIRA, 2010).

3.2.1 Degradação do Pneu no Meio Ambiente

Os pneumáticos inservíveis são considerados resíduos indesejáveis para o meio ambiente, visto que causam degradação ambiental e impactos para sociedade. Quando descartados em lixões a céu aberto, propiciam a proliferação de insetos transmissores de doenças como dengue e cólera. O descarte em corpos d'água contribui para o assoreamento, ocasionando assim enchentes pluviais e degradação

da bacia hidrográfica. Uma solução para acabar com os grandes volumes de pneus em depósitos, foi a queima deste composto em fornos industriais. Contudo, esta prática acabou sendo proibida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), quando descoberto que durante a combustão ocorria emissão de gases poluentes de elevada toxicidade, como por exemplo, a presença de furanos e dioxinas (MMA; MEC; IDEC, 2005). Outra tentativa de destinar a elevada quantidade de pneus, foi o descarte em aterros sanitários. Todavia, esta prática também não era apropriada, devido a sua composição e forma que reduziam a vida útil do aterro (PARRA; NASCIMENTO; FERREIRA, 2010).

3.2.3 Legislação ambiental

Segundo a Lei Federal nº 12.305, de 02/08/2010, os pneus se enquadram na obrigatoriedade da implementação de sistemas de logística reversa. A Política Nacional de Resíduos Sólidos determina que, ao final da vida útil do composto, os fabricantes ou importadores devem se responsabilizar com destinação correta do pneu, independente do sistema de serviços públicos de limpeza urbana ou manejo de resíduos. O consumidor tem o dever de acondicionar adequadamente os resíduos e disponibilizar para sua coleta ou devolução. Aqueles que descumprem as suas obrigações estão em desacordo com o decreto 7.404/2010, e com isso estarão sujeitos a advertências e multas (BRASIL, 2012).

Contudo, o CONAMA publicou a resolução nº 416 em 30 de setembro de 2009, a qual já tratava de maneira mais direcionada a prevenção da degradação ambiental causada pelo descarte incorreto dos pneus. Também, dispõe as formas adequadas para destinação ao final da vida útil. O Art. 15 da referida lei, possui as metodologias de descartes que não são apropriadas, portanto, são vedadas. Assim é proibido por lei, o abandono dos pneumáticos em terrenos baldios ou alagadiços, lançamento em corpos hídricos, queima ao ar livre e descarte em aterros sanitários. Esta resolução revoga a nº 258/1999 e a nº 301/2002, as quais foram as primordiais no contexto da reciclagem de pneus (BRASIL, 2009).

Com o aumento das obrigatoriedades para os fabricantes e exportadores de pneus, a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP), lançou em 2007 o programa de coleta e destinação de pneus ao fim da vida útil. A REICLANIP foi desenvolvida para atender todas as obrigações ditadas pela resolução CONAMA

416/2009. Desde a sua criação, o plano de logística reversa tem recebido premiações pelo sucesso de sua atuação. Segundo o relatório da ANIP referente a 2019, a coleta de pneus atingiu 471 toneladas, alcançando a meta estabelecida pelo IBAMA (ANIP, 2019).

3.3. Reciclagem de Pneus

Atualmente existem diversas formas de destinar os pneus ao final de sua vida útil. Pode-se destacar: reciclagem de energia (combustão), materiais (granulação, trituração etc.) e a química (gaseificação, pirólise etc.) (RYMS et al., 2013). Contudo, com o avanço da tecnologia de fabricação e processos de melhoria contínua, os pneus tornaram-se peças complexas, tanto em termos de materiais como em estrutura. Desta forma, os processos de reciclagem tornam-se cada vez mais difíceis, instigando a pesquisa de novas metodologias com baixo custo e boa eficiência (DOBROTĂ; DOBROTĂ; DOBRESCU, 2020).

Uma das aplicações dos pneumáticos na reciclagem de energia é como combustível sólido na indústria de cimentos, que reduz o uso de carvão mineral. A energia liberada pela queima controlada de pneus auxilia na conservação dos combustíveis fósseis, diminuindo o uso deste durante o processo. Quando exposto a altas temperaturas em um forno de cimento, a degradação dos pneus ocorre em um sistema fechado, sem a emissão de fumaça ou pó no ambiente (MARQUES, 1999; FREITAS; NÓBREGA, 2014).

Quando se trata da reciclagem de materiais, os pneumáticos que foram submetidos a trituração e a fragmentação, podem dar origem a novos produtos, como artigos para parques infantis, para-choques, canteiros, entre outros. As aplicações mais comuns dos grânulos gerados, são o uso como um aditivo ao asfalto e a produção de borracha que não exija muita resistência (RYMS et al., 2013).

Para a reciclagem química, os substratos presentes no produto final são recuperados, permitindo assim a sua reutilização. A pirólise é um dos métodos com grande eficiência na reciclagem química. O seu processo baseia-se na degradação térmica dos compostos orgânicos, com ausência de oxigênio (RYMS et al., 2013).

3.3.1. Pirólise

Os primeiros registros de práticas com a pirólise surgiram em 1926, quando o cientista alemão Winkler realizou a degradação térmica com lixo para gerar gás combustível. Na época, a sua descoberta foi importante para seu país, que utilizou o gás para movimentar suas frotas durante a Segunda Guerra Mundial. A aplicação da pirólise, utilizando pneus como matéria prima, surgiu em 1929, quando a mineradora *US Bureau of Mines*, localizada no USA, desenvolveu um protótipo de um reator pirolítico para a carbonização do carvão. Com os resultados, foi possível utilizar outros compostos orgânicos, dentre eles os pneus (NALINI, 2001).

Segundo Martínez et al. (2013) a pirólise é um processo de decomposição térmica, que causa o rompimento da estrutura molecular dos compostos orgânicos em uma atmosfera anaeróbica. Com a elevação da temperatura, em um reator abastecido com pneus, as ligações (sulfureto) são quebradas e os produtos começam a ser gerados. Os principais componentes gerados durante o processo de pirólise são: gás metano (e outros hidrocarbonetos) que representam 10% em peso do pneu, óleo (semelhante ao de petróleo) com 44% e a parte dos sólidos com 46% (RYMS et al., 2013).

Segundo Leblanc et al. (1996), a fração líquida gerada corresponde aos aditivos orgânicos na formulação dos pneus. O óleo da pirólise possui características potenciais para a sua utilização como combustível, que pode chegar a 44 MJ kg^{-1} . Para a geração térmica, a queima do óleo obtido da pirólise possui poder calorífico superior ao da queima direta do pneu.

O gás proveniente da pirólise de pneumáticos representa na formulação as parafinas e as olefinas que não ultrapassam cinco carbonos em sua estrutura. Os principais gases presentes na pirólise são: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), etano (C₂H₆), eteno (C₂H₄), propeno (C₃H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀), buteno (C₄H₈) e butadieno (C₄H₆). Também estão presentes em menor concentração compostos como enxofre e nitrogênio (ZHANG et al., 2008). O poder calorífico do gás varia com as condições que ocorre o processo, como temperatura e pressão. Galvagno et al., (2002), analisou esta variação trabalhando com duas temperaturas, 550°C e 680°C, em que a primeira temperatura obteve 22 MJ.kg^{-1} e a segunda 29 MJ.kg^{-1} .

Ao final do processo de pirólise, a matéria orgânica restante é transformada em um sólido composto em maior parte por carbono. As características do carvão, assim como o restante dos produtos gerados, dependem das condições de operação do reator. Em um processo com temperaturas até 500 °C, a porcentagem de carvão em relação ao peso do pneu é cerca de 40%, em que estão presentes carbono fixo, cinzas e outros materiais carbonáceos que são obtidos da repolimerização (MURILLO et al., 2006).

O carvão obtido na pirólise é semelhante ao negro de fumo comercial. No entanto, quando não realizado um processo posterior de desmineralização, as cinzas presentes no composto reciclado comprometem sua aplicação. Isso ocorre por conta da redução da resistência, desta forma, inviabiliza a sua utilização na produção de plásticos, borrachas e revestimento (MARTÍNEZ et al., 2019). Segundo Darmstadt et al. (1995) e Lee et al., (1999), o carvão ainda pode ser empregado como base de tintas para impressão. Contudo, aplicação mais simples do resíduo sólido, é a sua utilização como combustível, por conta do seu poder calorífico que fica entre de 25 a 34 MJ.kg⁻¹, com sua composição expressa por 80% carbono (MARTÍNEZ; MURILLO; GARCÍA, 2013). Entretanto, o uso como combustível não se aplica a todos os seguimentos, pois o carvão apresenta uma cinética de oxidação lenta, que só ocorre com tempos longos de combustão e temperaturas elevadas (AYLÓN et al., 2007).

Considerando as características morfológicas com elevada porcentagem de carbono presente no carvão, estudos foram desenvolvidos sobre o potencial de adsorção (MUI; KO; MCKAY, 2004). Sob certas condições de operação e ativação foi possível atingir áreas superficiais do carvão ativado acima de 1000 m².g⁻¹. Tratamentos como a desmineralização antes da ativação foram fundamentais para o aumento da área de superfície.

3.3.2. Carvão de Pneus inservíveis

Segundo Mui et al. (2004) o carvão da pirólise pode se comportar como um carvão ativado. Em seu estudo de revisão, observou que as características do adsorvente estão intrínsecas aos processos de ativação. O carvão quando ativado com vapor d'água obteve uma área superficial próxima de 737 m².g⁻¹ (BET). Contudo, este resultado foi melhorado com um tratamento ácido (HCl) antes da

ativação, alcançando uma área de superfície de $1119 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Ariyadejwanich, et al., 2002). O carvão ativado com CO_2 , obteve uma área de superfície de $832 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ nos resultados encontrados por Hamadi et al. (2001). Já os estudos realizados por Lin e Wang (2017), o material com tratamento ácido (HCl) e posteriormente ativado com dióxido de carbono, atingiu uma área superficial de $1048 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A tabela 2 mostra resultados de áreas superficiais alcançadas por alguns autores, com ativação de vapor d'água, CO_2 , N_2 e KOH.

Tabela 2 — Produção de carvão ativado de pneus inservíveis em diferentes condições

Referências	Carbonização	Ativação	Ativador	BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Ariyadejwanich, et al, (2003)	500°C 1 h	850°C 4 h	Vapor D'água	1119 737
San Miguel et al. (2003)	700°C	925 °C 10 h	Vapor D'água CO_2	1070 1022
Hamadi et al. (2001)	900°C 2 h	900°C 2 h	CO_2	832
Lin e Wang (2017)	800°C 2 h	900°C 4 h	CO_2	1048
Saleh et al. (2014)	800 6 h	900 2 h	N_2	465
Teng et al. (2000)	600 – 900°C 2 h	700°C	KOH/ N_2	474

Fonte: adaptado de MUI; KO; MCKAY (2004).

De acordo com Martínez et al.(2019), o tratamento ácido também chamado de desmineralização, enriquece a propriedade do carvão da pirólise, visto que, reduz em 67% as cinzas e aumenta de $72,4 \text{ (m}^2.\text{g}^{-1}\text{)}$ para $76,3 \text{ (m}^2.\text{g}^{-1}\text{)}$ a área superficial. Um aumento da área superficial também foi encontrado por Ariyadejwanich et al. (2003), obtendo em seus estudos um aumento de $75,4 \text{ (m}^2.\text{g}^{-1}\text{)}$ para $81,8 \text{ (m}^2.\text{g}^{-1}\text{)}$. Tanto Martínez et al. (2019) como Ariyadejwanich et al. (2002), demonstram que com a desmineralização com HCl ocorre um aumento das propriedades adsorptivas do carvão, melhorando tanto mesoporosidade quanto microporosidade.

Segundo Lin e Wang (2017), a análise térmica é importante para determinar as medidas de volatilização, quantificando e qualificando as perdas de massa que ocorrem em uma faixa de temperatura. Assim, aplicaram a TGA sob gás hélio com

uma faixa de temperatura de 50 a 800 °C. Como resultado, constatou-se que além de auxiliar na identificação dos compostos nas etapas de perda de massa, o tratamento térmico ajuda varrer a parte incompleta do processo da pirólise. Conforme Saleh et al. (2014), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a morfologia e microestrutura do carvão da pirólise, verificando estruturas uniformes com microporos e mesoporos. Já em sua análise de espectroscopia de infravermelho, comprovou a presença de grupos carboxila e hidroxila no carvão em várias bandas, a cerca de 1710, 1650, 1580 1300-1000 e 700 cm^{-1} .

Segundo Lin & Wang (2017), a difração de raio-X (DRX) apresentou um comportamento muito semelhante ao encontrado no negro de fumo comercial (N339), indicando que o material é rico em carbono. Ainda de acordo com o autor, na análise de DRX é possível verificar que compostos com óxidos, sílica e zinco, foram retirados do carvão com o tratamento químico (HCl). Na figura (5), observam-se as análises de DRX da comparação do negro de fumo comercial e o carvão obtido dos pneus (LIN; WANG, 2017).

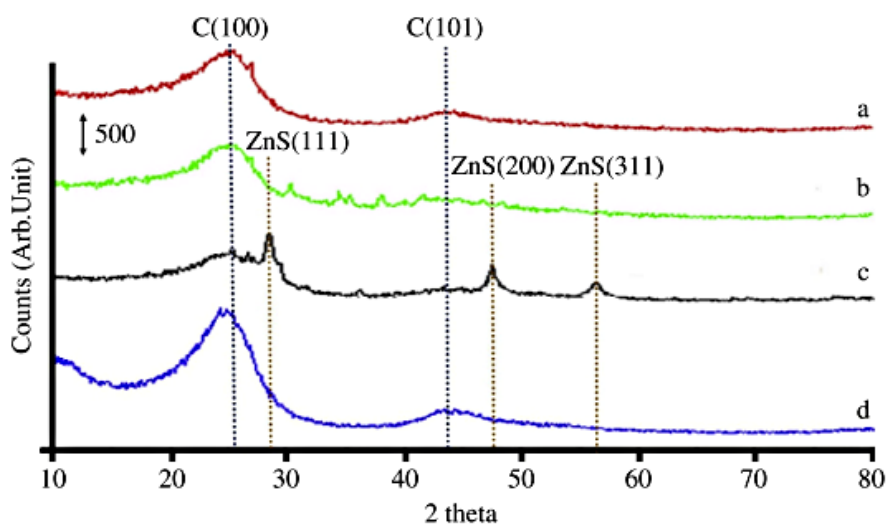


Figura 5 - Difração de Raios X - A letra “a” representa o padrão da difração do negro de fumo comercial (N339), o “b” trata-se do carvão de sucata de pneus, “c” é o carvão de sucata com tratamento ácido de HCl e “d” carvão da pirólise com o tratamento químico (HCl) e térmico. Fonte: LIN; WANG (2017).

3.4. Corante Azul de Metileno (AM)

O azul de metileno (AM) tem sido muito utilizado como um modelo para a adsorção, por ser um corante que possui fortes interações sobre as superfícies sólidas (VARGAS et al., 2011). Entretanto, o uso do corante catiônico, também pode ser explicado pelo seu volume no meio ambiente, visto que é comumente aplicado na indústria em produtos de cabelo, roupas e papel. Estudos da sua remoção tem ganhado interesse público, buscando a preservação e remediação dos corpos hídricos. Apesar de possuir uma baixa toxicidade, o AM em maiores concentrações pode causar queimaduras oculares, irritação de pele e cianose. Já a ingestão direta pode causar um aumento da frequência cardíaca, dor de cabeça, náuseas e danos no trato gastrointestinal (DAHLAN; NG; PUSHPAMALAR, 2017).

O corante possui uma estrutura molecular aromática complexa, como observa-se na figura (6), o que dificulta a sua biodegradação em corpos hídricos. Muitos métodos de tratamento de efluentes coloridos já são uma realidade, tais como precipitação, coagulação, floculação, troca iônica, oxidação avançada, ozonização, osmose reversa e adsorção (CRINI, 2006). Porém de todos os métodos citados, a adsorção torna-se a mais efetiva, visto que é de fácil operação, baixo custo e não gera resíduos tóxicos ao final do processo (RAFATULLAH et al., 2010). Segundo Dahlan et al. (2017), é crucial o desenvolvimento de sistemas de adsorção mais eficientes e de baixo custo, para produzir efluentes tratados com maior qualidade.

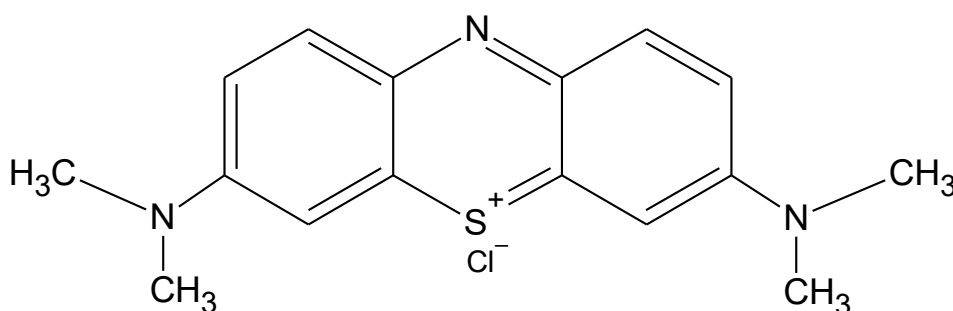


Figura 6 - Estrutura química do azul de metileno (AM), 3,7-bis (dimetilamino) fenotiazina.
Fonte: O autor, 2020

A temperatura não tem influência significativa na adsorção do AM, entre tanto, por ser um corante catiônico é altamente influenciado pela solução de pH (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007). Os resultados obtidos por Lin e Wang (2017), relatam que a

maior faixa de adsorção ocorre quando o pH da solução é mais elevado, isso segundo o autor, mostra que o azul de metileno é guiado pelas propriedades da superfície do carvão.

3.5. Adsorção

Há mais de um século, a utilização de sólidos porosos para a retirada de contaminantes de soluções líquida ou gasosas, já eram conhecidas. Entretanto, a compreensão do fenômeno conhecida como adsorção, foi entendido somente no início do século XX, originando a tecnologia de separação e purificação de gases e líquidos. Assevera-se que a metodologia avançou com novas aplicações em paralelo as outras tecnologias de processos, como absorção e destilação. Com o intuito de entender como a adsorção conseguia remover a cor e odor, análises quantitativas começaram a ser colocadas em prática. Deste modo, era medida a concentração dos componentes adsorvíveis no fluido antes e depois do tratamento (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Vários cientistas considerados como clássicos desenvolveram estudos sobre o assunto no início do século XX, incluindo Emmett e Teller, Brunauer, Langmuir, McBain e Bakr, e um pouco mais tarde Barrer. Como resultados desses estudos surgiram importantes contribuições, como as teorias quantitativas de adsorção. Também, evidenciou-se que os sólidos porosos são mais efetivos na adsorção, isso porque ocorre forças interativas com atração física entre a molécula da substância e a superfície do sólido poroso. Com isso, conseguiu-se estabelecer a principal distinção entre adsorção e absorção, uma vez que a primeira se concentra na superfície do sólido e a segunda acumula-se no interior do mesmo. O uso de adsorventes tornou-se uma prática comum na indústria, utilizando o carvão para descoloração de líquidos. O primeiro uso em maior escala foi observado na Segunda Guerra Mundial (1914-1918), em filtros de máscaras para proteção dos militares contra gases venenosos (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A adsorção é definida como um fenômeno de superfície no qual ocorre o contato entre um sólido e um fluido ocasionando uma transferência de massa entre as fases. Assim, as substâncias presentes na fase líquida ou gasosa em contato com o adsorvente, possibilitam a separação de certos compostos do fluido. No

decorrer da adsorção, o material que vai se acumulando na interface é chamado de adsorvato ou adsorbato, enquanto o sólido que retém este material é conhecido como adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Tanto o fluido como o sólido estão sujeitos as forças de atração normais ao plano da superfície, e estas são responsáveis pelo fenômeno de adsorção (FAUST; ALY, 1987).

A adsorção é fundamentada em três pilares distintos, conhecidos como mecanismos de equilíbrio, cinéticos e estérico. Quando se trata do mecanismo de equilíbrio, têm-se as aptidões dos diferentes tipos de adsorventes em acomodar em sua superfície os diferentes adsorvatos. O cinético está relacionado com a difusividade das variadas espécies nos poros adsorventes. Trata-se de uma taxa que determina a remoção do adsorvato na fase fluida em relação a tempo. A cinética da adsorção pode ocorrer por diferentes processos, como transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície. Para o mecanismo estérico, tem-se a determinação das dimensões dos poros, que são responsáveis pela seleção das moléculas que podem entrar, desconsiderando as demais (NASCIMENTO et al., 2014).

O fenômeno da adsorção ocorre de forma espontânea, uma vez que as moléculas do fluido adsorvidas perdem graus de liberdade diminuindo assim a entropia. Existem dois tipos de adsorção, a física e a química. A primeira envolve apenas ligações intermoleculares fracas (forças de Van der Waalls), enquanto a quimissorção envolve uma ligação química entre o adsorvente e o adsorbato, resultando na troca ou na partilha de elétrons (FAUST; ALY, 1987).

De uma forma mais abrangente a adsorção física pode ser diferenciada da química por alguns critérios. O compartilhamento ou transferência de elétrons não ocorrem na adsorção física e a composição química entre o adsorvente e adsorbato é mantida. Entretanto, pode ocorrer a deformação por conta das forças de superfícies. As interações ocorrem de forma reversível o que permitem a ocorrência da dessorção em uma mesma temperatura, mas o processo pode ser mais lento devido à difusão. Já quando se trata da adsorção química as interações são irreversíveis. Para a adsorção física os sítios não são específicos e as moléculas são livres para adsorver cobrindo toda a superfície. Em contrapartida, na quimissorção os sítios são específicos, ou seja, as moléculas são fixadas em locais determinados. Outra forma distinta entre os fenômenos é o calor da adsorção, que é considerado baixo na adsorção física quando comparado com a adsorção química. A limitação

superior para adsorção física não pode ultrapassar 20 Kcal.mol^{-1} , com adsorventes de poros estreitos. Quando se trata da adsorção química geralmente fica acima de $100 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ (FAUST; ALY, 1987).

3.5.1. Fatores que Influenciam na Capacidade de Adsorção

Existem alguns fatores que influenciam na capacidade de adsorção, isso ocorre pela combinação de forças físicas e químicas presentes no fenômeno. Os principais fatores são a área superficial, propriedades do adsorvente e adsorvato, natureza do solvente, pH do meio e temperatura. As características principais do adsorvente contêm o tamanho do poro, densidade, grupos funcionais e área de superfície. Já o adsorvato é dependente do tamanho da molécula, polaridade, solubilidade e acidez ou basicidade (NASCIMENTO et al., 2014).

Segundo Leofanti et al.(1998), dependendo do tamanho do poro do adsorvente pode-se conhecer algumas características que influenciam na adsorção. Desta forma, é possível organizá-los em diferentes classes como observado na tabela 4.

Tabela 3 - Classificação do poro do adsorvente

Tipo	Classe	Tamanho do Poro (nm)
1	microporos	tamanho <2
2	ultramicroporos	tamanho <0,7
3	mesoporos	2 <tamanho <50
4	macroporos	tamanho > 50

Fonte: Adaptado de LEOFANTI et al. (1998).

Os poros do sólido adsorvente podem apresentar formas regulares, mas geralmente é encontrado com a forma irregular. Para representar as formas dos poros utiliza-se a figuras geométricas que se aproximam ao material. Sendo assim, podemos destacar: Cilindros (diâmetro do tamanho), fendas (relação da distância, tamanho e a parede), e vazios entre esferas sólidas conectadas (Distância entre as esferas). Os cilindros são encontrados em alguns óxidos como a magnésia e alumina, já as fendas são poros comuns em carbono e argilas ativadas. A geometria de esferas interligadas com vazio entre elas é encontrada geralmente em sílicas e diversos sólidos obtidos de géis (LEOFANTI et al., 1998).

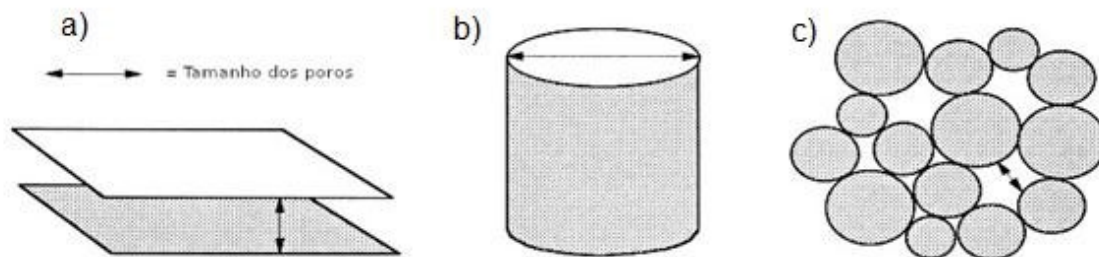


Figura 7 - Modelos geométricos que representam os poros: a) fendas, b) cilindros e c) vazios entre esferas sólidas.

Fonte: LEOFANTI et al., (1998).

Os modelos geométricos de cilindros e fendas são os mais adotados, porém quando utilizados como modelos dos poros considera-se um tamanho uniforme por todo seu comprimento, que na maioria dos casos não ocorre. Pois muitas vezes os poros têm características semelhantes a um funil ou um frasco de tinta. Os poros ainda podem ser classificados como: cegos, fechados e contínuo. O cego é o poro que é aberto apenas em uma de suas extremidades, já o fechado não tem acesso a partir da superfície externa e o contínuo possui abertura nas duas extremidades. Por fim, os poros ainda podem ser conectados com diferentes tipos, formando uma rede, ou ocorrer de forma isolada (LEOFANTI et al., 1998).

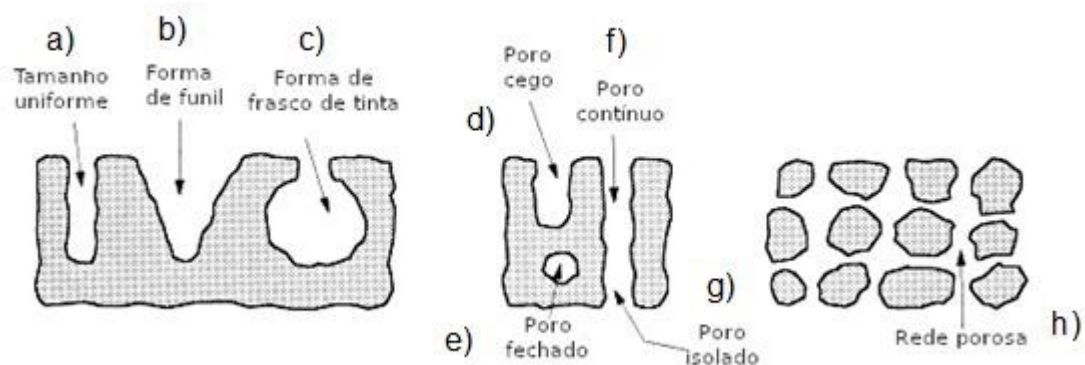


Figura 8 - Classificação dos poros do adsorvente: a) tamanho uniforme, b) forma de funil, c) forma de frasco de tinta, d) poro cego, e) poro fechado, f) poro contínuo, g) poro isolado e h) rede porosa.

Fonte: LEOFANTI et al., (1998).

O pH influencia na adsorção quando determina a distribuição das moléculas do adsorvato sobre a superfície do sólido. Desta maneira, a intensidade deste efeito ocorre de acordo com as características da superfície do adsorvente. Assim, deve-se

conhecer a tendência de a superfície ser carregada negativamente ou positivamente de acordo com o pH, para que seja possível atingir uma carga líquida do adsorvente nula, também conhecido como ponto de carga zero (pH_{PZC}). Segundo Mohd et al. (2019), este ponto é atingido quando a carga superficial é igual a zero, assim determina-se o pH no qual a adsorção ocorrerá de forma favorável. Um pH_{PZC} alto remete a grupos de caráter básicos, em contrapartida um valor baixo apresenta grupos ácidos. Quando o pH da solução é superior ao pH_{PZC} a adsorção de cátions é favorecida, pois a superfície estará carregada negativamente. Se o pH for inferior ao pH_{PZC} , a superfície estará carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions. A explicação da metodologia de determinação do ponto de carga zero reconhece que os agrupamentos hidroxílicos (OH^-) e os cátions (H^+) estabelecem íons fundamentais em potencial (NASCIMENTO et al., 2014; ČEROVIĆ et al., 2007).

No processo de adsorção a temperatura influencia principalmente a constante de velocidade, que por sua vez causa um aumento na mobilidade dos elementos químicos presentes do adsorvato. Quando ocorre um aumento da temperatura amplia-se a taxa de difusão na camada limite, isso ocorre por conta da redução da viscosidade do fluido. Outro fator recorrente é a alteração do estado de equilíbrio da adsorção, pois a elevação da temperatura ocasiona um aumento dos poros do adsorvente, permitindo a captura de moléculas do adsorvato com maior tamanho (DOĞAN et al., 2006). O estudo da adsorção em função do tempo com diferentes temperaturas fornece as constantes de velocidades de adsorção, resultados importantes para análise termodinâmica (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5.2. Equilíbrio de Adsorção

Com o decorrer do tempo no processo de adsorção, o material adsorvido vai se acumulando sobre a superfície do adsorvente. Desta maneira, em um determinado momento o processo de adsorção ocorre na mesma grandeza que a dessorção e a transferência dos íons ou moléculas torna-se constante, atingindo o equilíbrio. Esta é uma propriedade fundamental para conhecer o potencial da separação, visto que é neste estágio que é possível determinar a capacidade de adsorção de um adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014; FAUST; ALY, 1987). Segundo Freundlich (1907), a velocidade com que ocorre o equilíbrio da adsorção fornece informações para analisar as substâncias adsorvidas que sofrem alterações químicas na superfície do sólido. Com isso há uma diminuição rápida na

concentração do adsorvato inicialmente seguida por uma mais lenta, ou seja, a velocidade da adsorção ocorre mais acelerada nos momentos iniciais tendendo diminuir até atingir o equilíbrio (FREUNDLICH, 1907).

3.5.3. Isotermas de Adsorção

Para a determinação e análise de quais isotermas o modelo experimental se aproxima, é necessário encontrar a capacidade de adsorção(q) (equação 1) para as concentrações em estudo. Desta forma, uma quantidade de massa de adsorvente colocado em um determinado volume repetido em diferentes concentrações iniciais (C_o), fornecem os dados necessários para calcular a capacidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

(1)

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m}$$

Em que:

q = Capacidade de Adsorção;

C_o = Concentração Inicial;

C_e = Concentração de Equilíbrio;

V = Volume da solução;

m = Massa do Adsorvente.

A demonstração da quantidade de soluto presente nos sítios do adsorvente em equilíbrio, em certa temperatura, pode ser determinada por isotermas de adsorção. Esta fornece informações qualitativas da cobertura da área de superfície do adsorvente (FAUST, ALY, 1987; TIEN, 2019). Os modelos de Langmuir e Freundlich são os modelos mais empregados na literatura, e também foram os modelos com melhor ajuste da adsorção do carvão proveniente de pneus inservíveis neste trabalho (LIN, WANG, 2017; QUEK, VIJAYARAGHAVAN, BALASUBRAMANIAN, 2011).

O modelo de Langmuir é considerado a isoterma mais simples em relação as demais. A base de sua fundamentação parte de três critérios básicos: o fenômeno de adsorção deve ocorrer em monocamada com superfície homogênea; a ocupação do sítio deve ser independente; os sítios do adsorvente devem ser equivalentes

(ATKINS, 2008). Quando se trata de um modelo baseado em adsorção em multicamadas, a modelagem de Brunauer-Emmett-Teller (BET) possui um bom ajuste. Para este modelo considera-se a isoterma de Langmuir em cada camada. Para a adsorção de solução com concentrações baixas, o modelo desenvolvido por Herbert F. Freundlich geralmente possui melhor significância física. Considerada uma equação empírica, o modelo desenvolvido por Freundlich é muito utilizado para compreender o equilíbrio de adsorção. Para uma adsorção considerada favorável para o modelo de Freundlich, a constante (n) deve conter um valor entre o intervalo de 1 e 10. Sendo que quanto maior o valor da constante (n) implica em uma interação forte entre o soluto e o adsorvente, já quanto mais próximo a 1, a reação é dita como linear, tendo a energia igual em toda a superfície (GAUTAM, CHATTOPADHYAYA, 2016).

Muitas vezes os modelos empíricos não refletem a realidade obtida com os dados experimentais, ou seja, não fornecem uma interpretação com significado físico para adsorção. Deste modo, geralmente mais de um modelo é aplicado para compreender a adsorção. As equações podem ter dois parâmetros de ajuste ou mais. São exemplos de modelos com dois parâmetros: Temkin (1940), Dubinin-Raduskevich (1960) e Flory-Huggins (FOO; HAMEED, 2010). Já para os com mais de dois parâmetros pode-se citar: Sips (1948) e Redlich – Paterson (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016). A tabela (5) descreve os principais modelos de isotermas.

Tabela 4 - Isotermas de Adsorção

Isotermas	Forma Funcional	Forma Linear	Características
Langmuir	(2) $q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot q_m$	Segue a lei de Henry, quando tem-se um soluto em baixas concentrações, com enorme variedade de concentração e um finito limite de saturação
Freundlich	(3) $q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$	Possui uma expressão simples aliado a um parâmetro de heterogeneidade para a superfície
Redlich Peterson (R-P)	(4) $q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^\beta}$	$\ln\left[\left(\frac{k_{RP} \cdot C_e}{q_e}\right) - 1\right] = \ln a_{RP} + \beta \cdot \ln C_e$	Segue o modelo de Freundlich em altas concentrações
Sips	(5) $q_e = \frac{q_m \cdot (k_S \cdot C_e)^n}{1 + (k_S \cdot C_e)^n}$	$\ln\left(\frac{q_e}{q_m - q_e}\right) = \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) + \frac{1}{n} \cdot \ln(b)$	Possui as características de Freundlich em concentrações baixas, já em altas presume uma adsorção em mono camadas, como no modelo de Langmuir.

Fonte: Adaptado de GAUTAM; CHATTOPADHYAYA (2016), SIPS(1948).

Como observado na tabela (5) acima, existem várias metodologias de isotermas de adsorção. Porém, todas as isotermas podem ser classificadas pelo método desenvolvido em 1940 por Brunauer, Deming, Bering e Teller (classificação BDDT). Esta classificação passou a ser adotada como padrão da IUPAC.

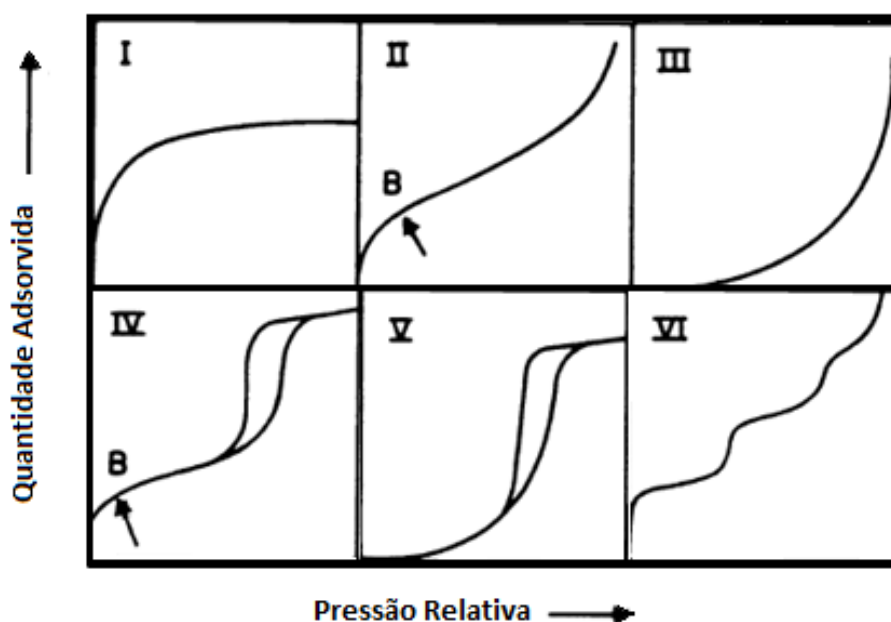


Figura 9 - Classificação BDDT
Fonte: FRIBORSKY e VIKLICKY (1963).

As isotermas com características do tipo (I) representam o modelo de Langmuir e possuem propriedades da adsorção química. Porém, quando ocorre em sólidos microporosos, possui características da adsorção física. A isoterma reversível do tipo (II) constitui uma adsorção sem restrição de multicamadas e monocamadas. O ponto B, que apresenta no início da seção uma característica quase linear, é o local onde se completa a cobertura em monocamadas dando início a cobertura em multicamadas. A do tipo (III) é convexa ao longo do eixo da pressão relativa e não são muito comuns. As características do tipo (IV) estão relacionadas a etapa de histerese, a qual é relacionada a captação com limitação em uma faixa de pressão relativa alta, paralelo a condensação nos mesoporos. As isotermas do tipo IV são encontradas com frequência em adsorventes mesoporosos industriais. A isoterma do tipo (V) está relacionada a do tipo (III), pois a interação entre o adsorvente e o adsorvido é considerada fraca, porém ocorre com alguns sólidos porosos. O modelo do tipo (VI) é dependente do sistema e da temperatura para

fornecer resultados com nitidez. Geralmente representa a cobertura em multicamadas em superfícies não porosas uniformes. A altura do degrau do modelo mostra a eficácia da cobertura de monocamada em cada fase. O tipo VI é encontrado em materiais como argônio e negro de fumo (FRIBORSKY; VIKLICKY, 1963).

3.5.4. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção avalia a quantidade de adsorvato que foi removido do fluido observando a escala de tempo. Em outras palavras, é o tempo que envolve a transferência de massa dos componentes. A forma como ocorre a transferência de massa no adsorvente pode ocorrer em três processos distintos: (a) transferência de massa externa: uma camada do fluido envolve a superfície externa do adsorvente; (b) difusão no poro: o adsorvato presente no fluido é difundido no interior dos poros do adsorvente; (c) Difusão na superfície: ocorre a difusão das moléculas por toda extensão da superfície do poro. A figura 10 demonstra as diferentes etapas da cinética de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

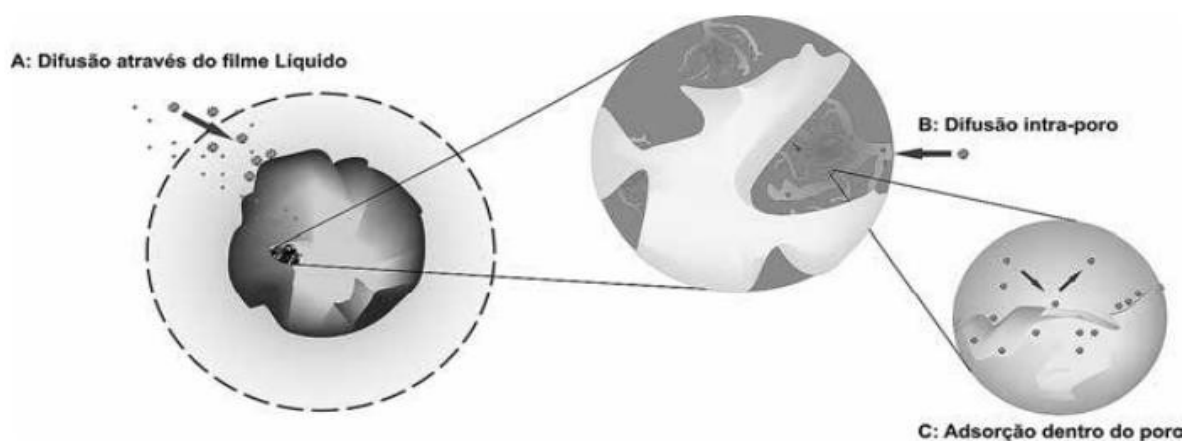


Figura 10 - Estágios da cinética de adsorção: A- difusão através do filme do líquido, B- difusão intra-poro e C- adsorção dentro do poro.

Fonte: (NASCIMENTO et al., (2014).

Para compreender os mecanismos da cinética de adsorção e a limitação da taxa, foram estabelecidos alguns modelos cinéticos. Fazem parte destes modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris. Os modelos mais utilizados na adsorção de poluentes como corantes são os de pseudo-primeira e segunda ordem e difusão

intrapartícula (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016). Estes modelos de cinética de adsorção estão descritos nos itens a seguir.

3.5.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de primeira ordem desenvolvido por Lagergren em 1898 pode ser expresso da seguinte maneira:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

(6)

Onde q_t e q_e representam a capacidade de adsorção (mg.g^{-1}) no tempo t (min) e no equilíbrio, respectivamente; k_1 é a constante da taxa de adsorção (L.min^{-1}). Integrando a equação (7) com as condições de contorno $t = 0, q = 0$ e $t = t, q = q$; obtemos a equação linearizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$$

(7)

A constante da taxa de adsorção k_1 pode ser obtida da inclinação da curva do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

3.5.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é obtido da capacidade de adsorção da fase sólida, assim pode ser expressa de acordo com a equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

(8)

Onde k_2 representa a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g} \cdot (\text{mg.min})^{-1}$). As demais variáveis são similares às do modelo de primeira ordem.

Integrando a equação (9) e utilizando as condições de contorno do modelo anterior, obtém-se a forma linear de pseudo-segunda ordem:

(9)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

O modelo de segunda ordem apresenta um processo de quimisorção superior ao modelo anterior (primeira ordem), pois apresenta a interação do adsorvente e das moléculas adsorvidas com base em suas forças de valência (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016).

3.5.4.3 Modelo de Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris publicado em 1963 assume que a difusão intrapartícula é diretamente proporcional a velocidade. Desta maneira, a remoção do composto adsorvido muda de acordo com a raiz quadrada do tempo (NASCIMENTO et al., 2014). O modelo também pode ser apresentado como Difusão Intrapartícula, uma vez que estuda a influência na cinética ocasionada pela adsorção na superfície interna e difusão dos poros (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016). O modelo pode ser representado por:

(10)

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5} + C$$

Onde q_t (mg.g^{-1}) representa a capacidade de adsorção no tempo t (min); k_d o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$); C uma constante que representa a resistência à difusão (mg.g^{-1}). As variáveis k_d e C podem ser obtidas da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$, sendo k_d retirado da inclinação e C da intersecção. A constante de resistência (C) está relacionada com a espessura da camada limite, assim quanto mais elevado o valor de C , maior é o efeito na camada limite (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5.5. Termodinâmica da Adsorção

Os pilares que caracterizam o estado de movimento são a energia e a matéria, sendo assim, as transformações (química ou física) estão agregadas as variações energéticas. Para compreender melhor estas variações, aprofunda-se na parte da ciência física com grande conhecimento e aplicação, a termodinâmica (NASCIMENTO et al., 2014). As variáveis como: entalpia (ΔH), entropia (ΔS), energia livre de Gibbs (ΔG); são parâmetros termodinâmicos fundamentais na avaliação da adsorção. Com a energia livre de Gibbs é possível determinar a espontaneidade do processo, que representa fluxo de energia entre o sistema e vizinhança. Um ΔG negativo representa um sistema espontâneo (exergônico), já para um ΔG positivo o sistema é não espontâneo (endergônico). A variação da entalpia mostra a natureza da adsorção. Um ΔH negativo apresenta uma reação exotérmica, enquanto isso, o ΔH positivo indica uma reação endotérmica. Para um valor da variação de entropia (ΔS) positivo, presume-se uma distribuição aleatória maior na superfície do adsorvente do que na solução (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016).

Os parâmetros mais utilizados para o estudo da adsorção são: a variação da energia de Gibbs (ΔG), constante de equilíbrio (k), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS). As equações 11 e 12 relacionam os parâmetros termodinâmicos. A equação 11 associa a energia da adsorção com o equilíbrio de Langmuir e a equação 12 relaciona a variação de entropia e entalpia (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016).

(11)

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln k_L$$

(12)

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Onde $T(K)$ representa a temperatura termodinâmica e R a Constante universal dos gases perfeitos. Os demais parâmetros podem ser estabelecidos pelos resultados das isotermas ou do equilíbrio da adsorção, contudo, somente se forem

em temperaturas diferentes, com no mínimo três pontos distintos (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016).

3.5.6. Adsorção com Carvão de Pneus Inservíveis

O carvão de pneus inservíveis tem obtido resultados satisfatórios na remoção de poluentes industriais, como os corantes azul de metileno e alaranjado de metila. Segundo Saleh et. al. (2014), o carvão preparado por processo termoquímico obteve bom potencial para remoção de soluções aromáticas do alaranjado de metila com tempo de equilíbrio da adsorção ocorrendo de forma rápida e exotérmica. Alguns trabalhos como o de Makrigianni et al. (2015) e Mohd Shaid et al. (2019), trabalharam com adsorção de azul de metileno e fenol no carvão de sucata de pneus. Os resultados apontaram para uma reação endotérmica com curto tempo de adsorção para atingir o equilíbrio, na remoção do corante. Além disso, os dois autores encontraram um processo espontâneo representado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A remoção de fenol também atingiu resultados satisfatórios, ocorrendo também de forma espontânea, contudo em uma reação exotérmica para ambos trabalhos. Os estudos da adsorção de azul de metileno no carvão da pirólise podem ser verificados na Tabela (3), a qual mostra alguns trabalhos que já utilizaram o corante como modelo de avaliação.

Tabela 5 -Comparação da capacidade de adsorção de azul de metileno

Referências	Temperatura (K)	qm (mg.g⁻¹)
Lin e Wang (2017)	303	323
Teng e Lin(2002)	303	227
Mui et al. 2010)	303	130
Mui et al. (2010)	303	351
Quek et al.(2011)	297	104
Song et al. (2012)	298	260

Fonte: Lin e Wang (2017)

Segundo Lin e Wang (2017), a metodologia das isotermas de adsorção teve melhor ajuste ao modelo matemático de Langmuir em comparação ao modelo de Freundlich. O potencial de adsorção do carvão de pneus do corante azul de metileno

foi de 323 mg.g^{-1} , com uma cinética de reação bem esclarecida por um modelo de pseudo-segunda ordem. Contudo, de acordo com Quek et al. (2011), os dois modelos de isotermas obtiveram um ajuste razoável na adsorção, mas com o modelo de Freundlich alcançando maior eficiência. Porém, a capacidade de adsorção (q_{max}) do carvão para o azul de metileno, foi de aproximadamente 104 mg.g^{-1} , ficando abaixo do resultado alcançado por Lin e Wang (2017). A diferença pode ter ocorrido porque não foram realizadas etapas de desmineralização em meio ácido, somente foi realizado a ativação por oxigenação, ou seja, o carvão pós pirólise foi oxigenado sem utilização de calor. O carvão produzido por Mui et al. (2010) atingiu a melhor capacidade de adsorção de AM (351 mg.g^{-1}). A área de superfície atingida era constituída, em sua maior parte, por microporos e mesoporos, o que contribui para adsorção.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho pode ser esquematizado em três etapas que estão descritas no fluxograma da figura 11.

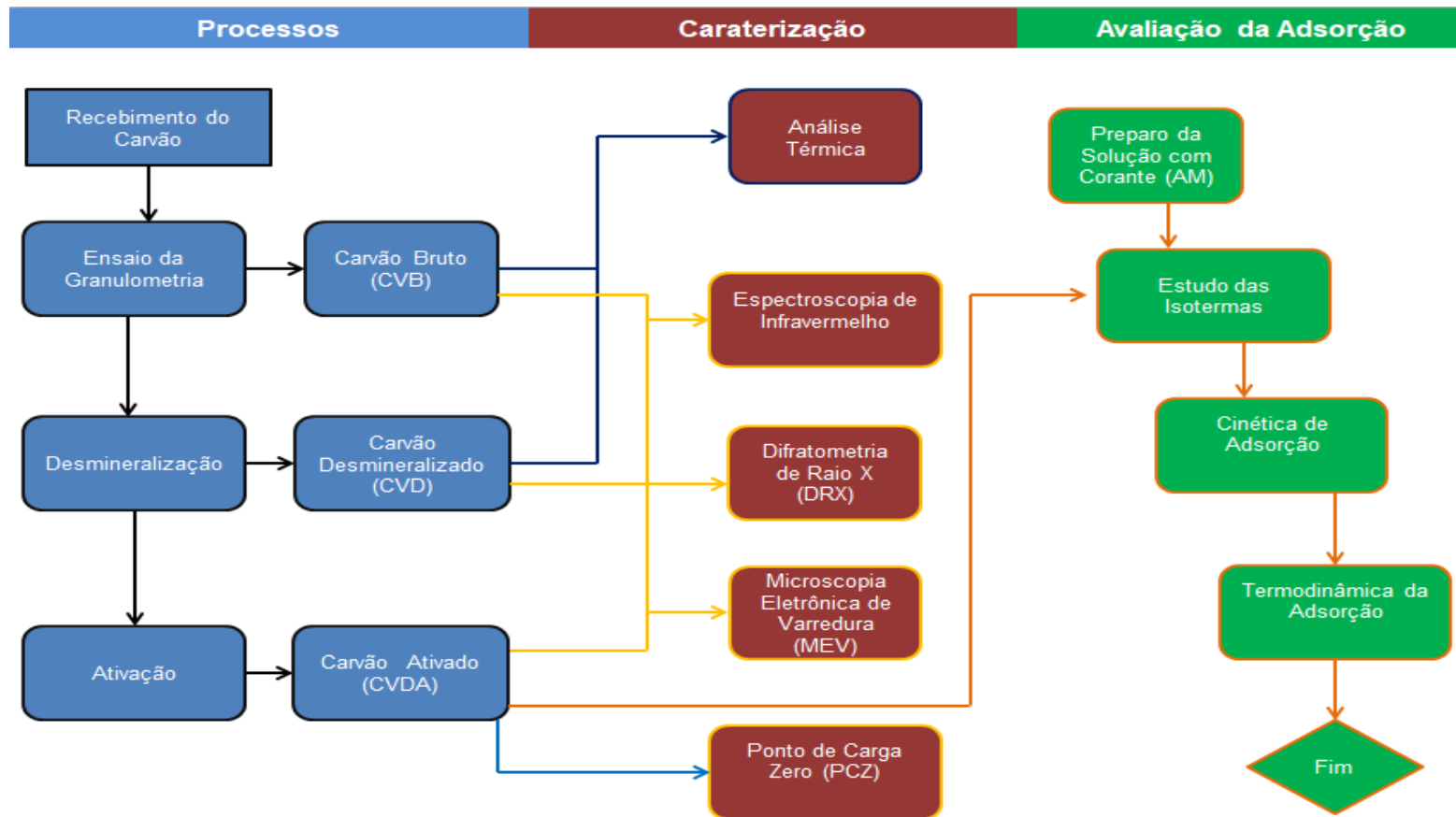


Figura 11 - Etapas do Procedimento Experimental
Fonte: Elaboração do autor (2020).

4.1 Matéria Prima

O carvão produzido durante a degradação térmica dos pneus foi fornecido por uma indústria localizada no município de Água Doce- SC. A planta da pirólise opera com seis reatores, nos quais o processo ocorre em temperaturas acima dos 600 °C com pressão controlada. Ao final da corrida do reator e do tempo de resfriamento, parte dos metais é retirada com uma esteira (magnética) vibratória. As imagens do anexo 1 mostram a origem do material.

4.2 Tratamentos Iniciais

4.2.1 Ensaio da Granulometria

A metodologia aplicada é baseada na norma técnica (NBR 7217, 1987). As amostras foram classificadas em um jogo de peneiras com um sistema vibratório por um período de 15 minutos. Após cada etapa, o material retido nas peneiras foi pesado e sua porcentagem em massa em cada malha determinada. As malhas presentes no ensaio foram de abertura 850, 600, 300 e 150 μm .

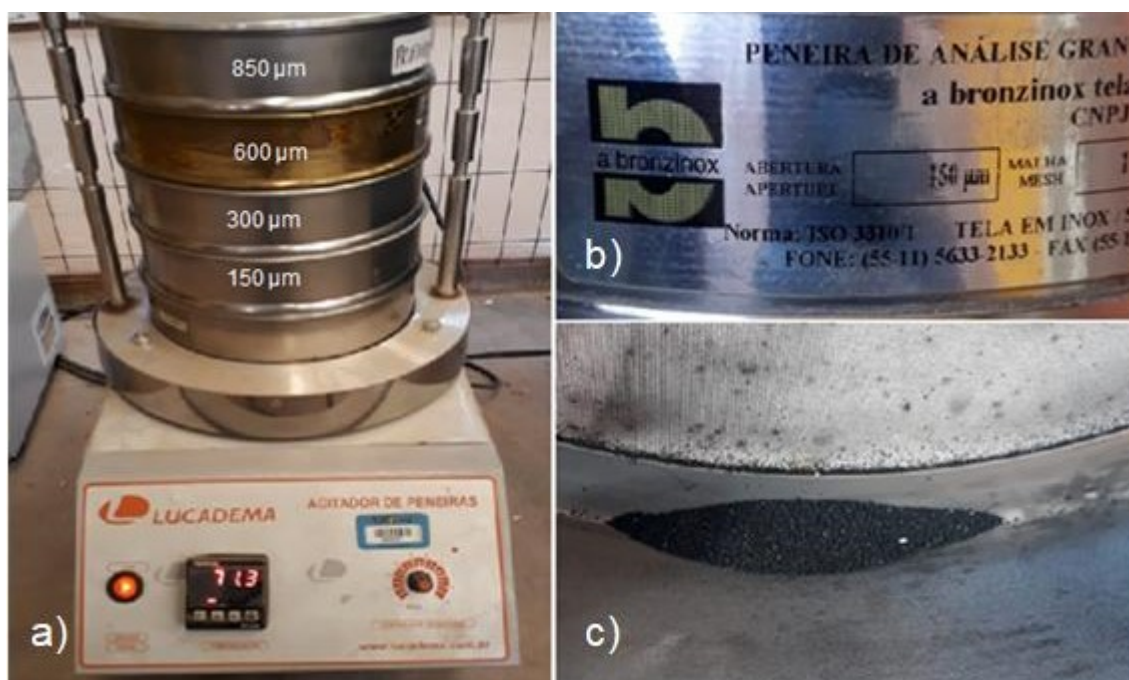


Figura 12 - Processo de granulometria: a) Sistema vibratório de peneiras; b) Peneira de 150 μm ; c) Carvão retido na peneira de 150 μm .
Fonte: o autor (2020).

4.2.2 Desmineralização

A metodologia de desmineralização do carvão foi desenvolvida por Ariyadejwanich et al.(2003). Assim, foi utilizado uma proporção de 2 g de carvão imerso em 100 ml de HCl (1 mol.L^{-1}), com uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas. A solução contendo ácido e carvão foi colocada em um agitador magnético. Após este procedimento o carvão foi lavado com água destilada até atingir uma faixa de pH constante e seco em um forno a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas. O carvão desmineralizado (CVD) foi acondicionado em um dessecador com sílica aguardando as etapas posteriores.



Figura 13 - Processo de desmineralização do carvão com HCl
Fonte: o autor (2020).

4.3 Caracterizações do Carvão

4.3.1 Análise Termogravimétrica

Os comportamentos térmicos das amostras foram avaliados em um analisador térmico TA *Instruments*, modelo SDT Q-600. Realizaram-se as técnicas de análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA). A metodologia adotada foi feita com base no estudo realizado por Pinho et al. (2018), que utilizaram hélio como gás de arraste com um fluxo de 100 mL.min^{-1} . O intervalo da temperatura estudada foi de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento 20

°C.min⁻¹. Porém, para este trabalho o término da TG foi em 1200 °C com o nitrogênio como gás de arraste. Esta análise foi aplicada no carvão bruto (CVB) e no carvão desmineralizado (CVD).

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização do material foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho de modelo Frontier e marca Perkin Elmer. A metodologia adotada foi desenvolvida por Saleh et al. (2014), que utilizou pastilhas de KBr em uma faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. As pastilhas foram constituídas por cerca de 1 mg de amostra e aproximadamente 300 mg de KBr, misturados e pressionado com 1,23 kgf.m⁻² durante 5 minutos.

4.3.4 Difractometria de Raio X (DRX)

O carvão foi submetido à análise por difratometria de raio-X, baseada na lei de Bragg. Utilizou-se o equipamento de modelo Miniflex 600 da marca Rigaku, o qual possui uma fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 15 mA e tensão de 40 kV. A faixa de varredura ocorreu com passo de 0,060 em um tempo de coleta 1 segundo por passo. O ângulo da faixa de leitura foi de 0° a 90° (2 θ). Esta metodologia foi aplicada para o carvão bruto (CVB), carvão desmineralizado (CVD) e o carvão desmineralizado ativado (CVDA).

4.4 Avaliação Morfológica

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Para determinar a morfologia do carvão, o material foi submetido a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). O equipamento utilizado para obter as imagens foi microscópio Tescan modelo VEGA 3 LMU. O EDS foi obtido com detector tipo SSD de 80 mm² e o software AZ Tech. As amostras foram inseridas em uma fita de carbono dupla

face. A análise foi realizada no carvão bruto (CVB), carvão desmineralizado ativado (CVDA) e o material saturado no processo de adsorção do corante(CVAU). As análises foram submetidas em duplicata no EDS geral e o pontual observou 5 pontos distintos das amostras.

4.8 Delineamentos que Precedem a Adsorção

4.8.1 Ativação do Carvão

Para melhorar as características do carvão, como constatado nos trabalhos de Ariyadejwanich et al. (2003) e San Miguel et al. (2003), o material foi ativado com vapor d'água. A metodologia adotada foi adaptada dos procedimentos realizados por Ariyadejwanich et al. (2003). Utilizou-se uma peneira de 60 μm fixa na parte superior de uma panela de pressão com volume de 3 L (Figura 14). Assim, o carvão (CVDA) espalhado sobre a peneira, que retém o material, é permeado pelo vapor d'água. Como fonte de calor utilizou-se um bico de Bunsen, para atingir a temperatura de ebulição. Para a ativação, 1,5 L de água foi usado para aproximadamente 40 g de carvão, sendo realizadas 5 pausas durante o processo para reabastecer a panela com água em um intervalo de aproximadamente 40 minutos. Posteriormente, o carvão foi seco a 110 °C durante 24 horas.

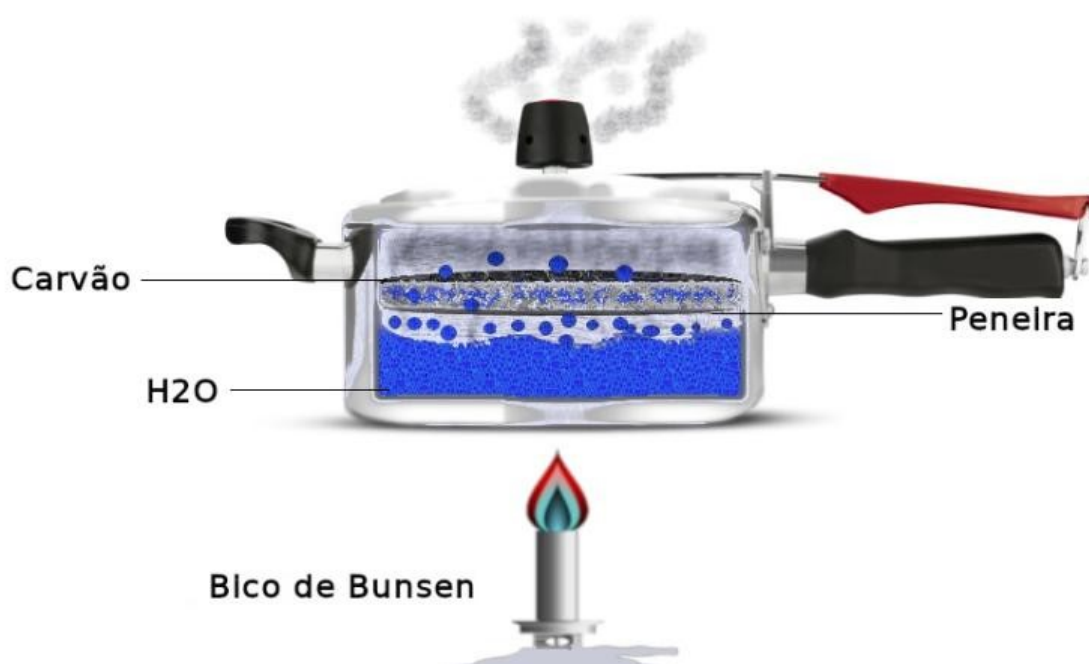


Figura 14 - Processo de ativação do carvão com pressão
Fonte: O autor (2020).

4.8.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A metodologia utilizada para desenvolver as análises do ponto de carga zero foi adaptada do estudo de Regalbuto e Robles (2004). Assim, preparou-se uma solução salina de NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), a qual usou-se uma proporção de 50 mL para 50 mg de carvão (CVDA). Variou-se os valores de pH de 1 a 12, utilizando para ajustar os valores NaOH e HCl ambos com as mesmas concentrações ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Os frascos Erlenmeyers com a solução ajustada e o carvão foram colocados em uma incubadora tipo Shaker com agitação de 180 rpm, por um período de 24 horas em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente, o valor do pH final de cada ensaio e duplicata foram medidos com o auxílio de um pHmetro de bancada.

A partir dos dados obtidos pela metodologia, foi construído um gráfico para um melhor tratamento dos resultados. O gráfico trata-se da ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) versus o valor do $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

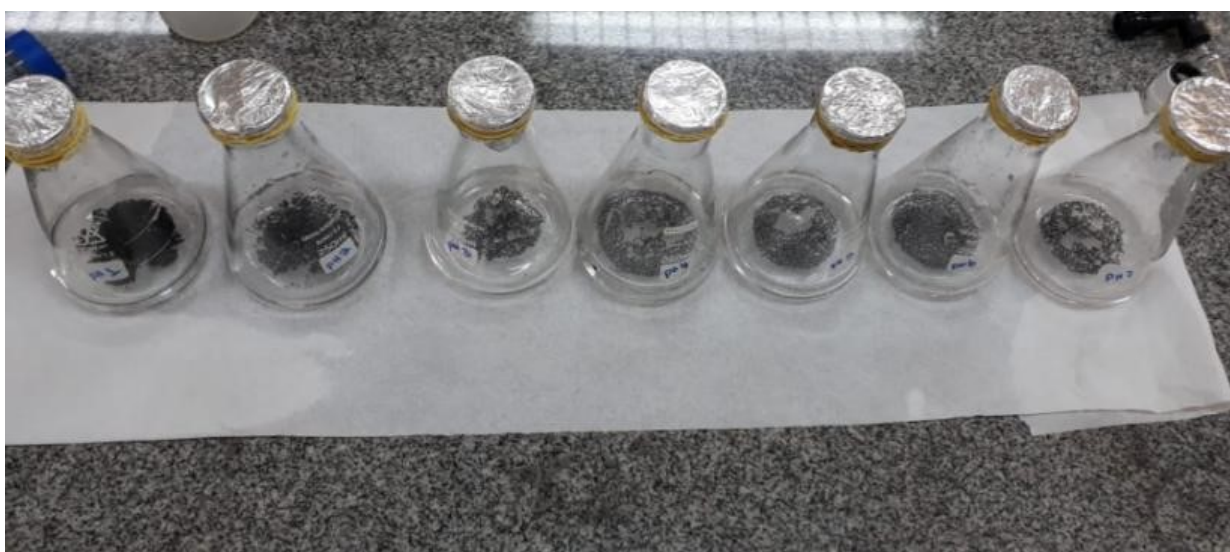


Figura 15 - Determinação do Ponto de Carga Zero: Frascos Erlenmeyers com o pH ajustado e 50 mg de carvão.

Fonte: O autor (2019).

4.8.4 Dosagem do Adsorvente

Para avaliar a proporção de massa do adsorvente a ser utilizado, realizou-se um teste de dosagem. A metodologia foi adaptada do trabalho desenvolvido por Mohd et al. (2019). Assim, foram preparadas cinco dosagens (tabela 6) de carvão (CVDA) colocadas em contato com 50 ml de uma solução de 6 mg.L^{-1} de azul de metileno.

Tabela 6 - Massas do ensaio de dosagem do adsorvente

Ensaio	Massa (g)
1	0,03
2	0,05
3	0,08
4	0,1
5	0,2

Fonte: O autor (2020).

Os frascos Erlenmeyers foram colocados em uma incubadora do tipo Shaker com agitação de 160 rpm, por um período de 2 horas em temperatura ambiente (25 °C). Após finalizado o tempo de agitação, as absorbâncias dos ensaios foram determinadas em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 664 nm. Para conhecer a porcentagem de remoção proporcionada pelas diferentes massas de adsorvente, utilizou-se a seguinte equação:

(13)

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

Onde: C_0 (mg.L⁻¹) representa a concentração inicial e C_e (mg.L⁻¹) a concentração no equilíbrio.

4.9 Delineamento da Adsorção

4.9.1 Cinética de Adsorção

Adotou-se 50 mL de solução de azul de metileno com uma concentração de 20 mg.L⁻¹ com 0,1 g de carvão (CVDA). A solução preparada foi mantida sob agitação em uma incubadora tipo Shaker a 160 rpm por um período de 1 hora a temperatura ambiente. Os tempos de retirada de alíquotas foram de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 min. Depois de alcançado o tempo programado para retirada, o material foi filtrado com um filtro quantitativo faixa azul (9 cm) e sua absorbância aferida em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 664 nm. Os resultados foram

organizados e ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem e difusão intrapartícula, conforme as equações 6, 8 e 10, respectivamente.

4.9.1.1 Análise de Erro

A metodologia utilizada foi a mesma observado no trabalho de Makrigianni et al. (2015). Desta forma, empregaram-se as funções de erro (tabela 7): soma dos quadrados dos erros (SSE); soma dos erros absolutos (SAE); erro relativo médio (ARE) e teste Qui-quadrado (χ^2).

Tabela 7 - Equações da análise de erro

Funções de erro	Equações
(14) - Soma dos Quadrados dos Erros (SSE)	$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,calc.} - q_{e,exp.})^2_i$
(15) - Soma dos Erros Absolutos (SAE)	$SAE = \sum_{i=1}^n (q_{e,calc.} - q_{e,exp.})_i$
(16) - Erro Relativo Médio (ARE)	$ARE = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,calc.} - q_{e,exp.}}{q_{e,exp.}} \right)_i$
(17) - Teste Qui-quadrado (χ^2).	$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp.} - q_{e,calc.})^2}{q_{e,exp.}}$

Fonte: o autor (2020).

4.9.2 Estudo das Isotermas de Adsorção

Nos estudos referentes à adsorção foi utilizado o azul de metileno como solução. Para determinar o potencial de adsorção adotaram-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, as quais foram retratadas na tabela 5 presente na fundamentação teórica. A concentração para análise foram de 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 20 mg.L⁻¹ de azul de metileno. Destas soluções, 50 mL serão tratadas com 0,1 g de carvão (CVDA) sob uma agitação de

160 rpm, em um período de 2 h com temperatura ambiente. Posteriormente, ao atingir o equilíbrio, o carvão foi filtrado. A absorbância das soluções foi determinada e um espectrofotômetro em um comprimento de onda de 664 nm. A figura 16 apresenta o processo de construção das isothermas.

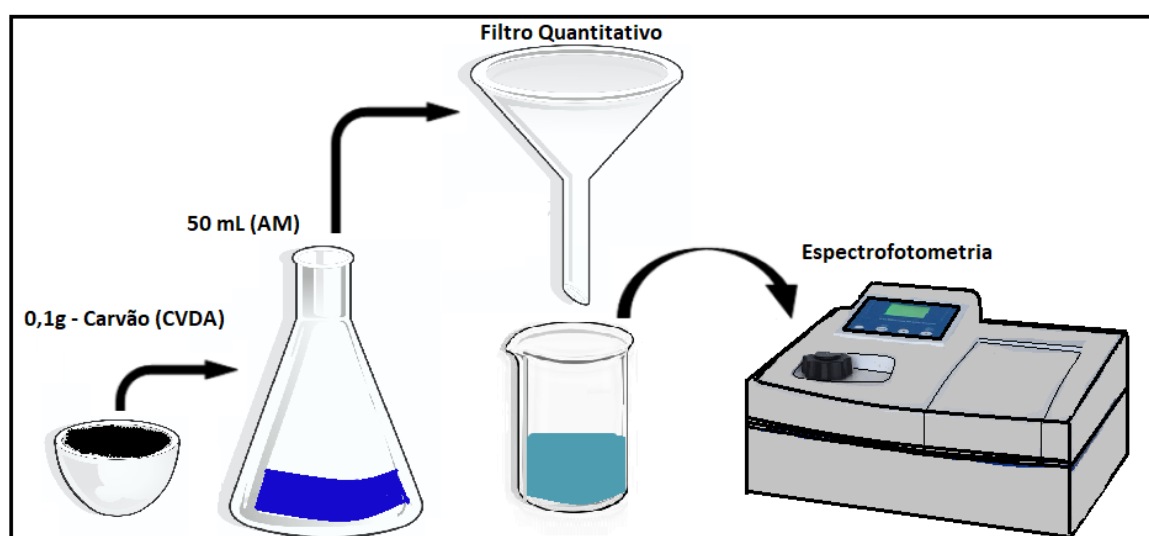


Figura 16 - Processo de construção das isothermas de adsorção.

Fonte: autor (2020).

4.9.3 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos calculados neste estudo foram variação de entropia (ΔS°), variação de entalpia (ΔH°) e a variação de energia livre de Gibbs (ΔG°). Para obter estes parâmetros foram observados os comportamentos da adsorção em diferentes temperaturas. Deste modo, utilizou-se as concentrações de 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 20 mg.L^{-1} de azul de metileno em contato com 0,1 g de carvão (CVDA) em temperaturas de 20, 25, 30, 40, 45 $^\circ\text{C}$. Assim como no método das isothermas, os frascos Erlenmeyers foram dispostos em uma incubadora tipo Shaker a 160 rpm com temperatura controlada por um período de 2 horas. Posteriormente, a solução foi filtrada e sua absorbância aferida em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 664 nm. Os parâmetros termodinâmicos são encontrados a partir da constante de equilíbrio (K_{ads}) em cada temperatura, podendo estes ser utilizados em um gráfico $\ln K_{\text{ads}}$ versus T^{-1} conforme apresenta a equação 15 do Item 5.4.5 da fundamentação teórica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio da Granulometria

O ensaio de granulometria mostrou que o tamanho de partículas do carvão foi menor que 150 μm , em que 87% passaram pela peneira com este diâmetro. A Tabela 8 apresenta os resultados do percentual de carvão retido nas peneiras, o que passou através da mesma e a respectiva abertura da malha da peneira.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de granulometria: diâmetro da malha das peneiras, percentual retido e percentual que passou através das peneiras.

Abertura Malha (μm)	Percentual Retido (%)	Percentual Passante (%)
50,0	0,36	99,64
600,0	1,91	97,73
300,0	5,26	92,47
150,0	4,66	87,81
Fundo	87,81	0,00

Fonte: o autor (2020).

Segundo a classificação de Gomide (1980), o carvão proveniente de pneus inservíveis é considerado um pó, visto que o tamanho de partícula ficou entre 1 μm a 500 μm . Os adsorventes com partículas pequenas podem enfrentar um problema na separação da solução, porém com a granulometria menor aumenta-se a área superficial de contato, assim, ocorre uma maior interação entre o adsorvente e adsorvato. No estudo de Cherifi et al. (2013), conclui-se que a remoção de azul de metileno, corante também proposto neste trabalho, aumentou com a diminuição do tamanho da partícula, segundo o autor o tamanho do carvão de pneus inservíveis foi menor que 150 μm .

5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi realizada nas três amostras de carvão: bruto (CVB); desmineralizado (CVD) e o desmineralizado ativado (CVDA). A Figura 17 apresenta o comportamento espectroscópico das amostras, no qual se destaca oito bandas

nesta análise. Estas bandas estão representadas por letras e o comprimento de onda expresso no gráfico desta Figura.

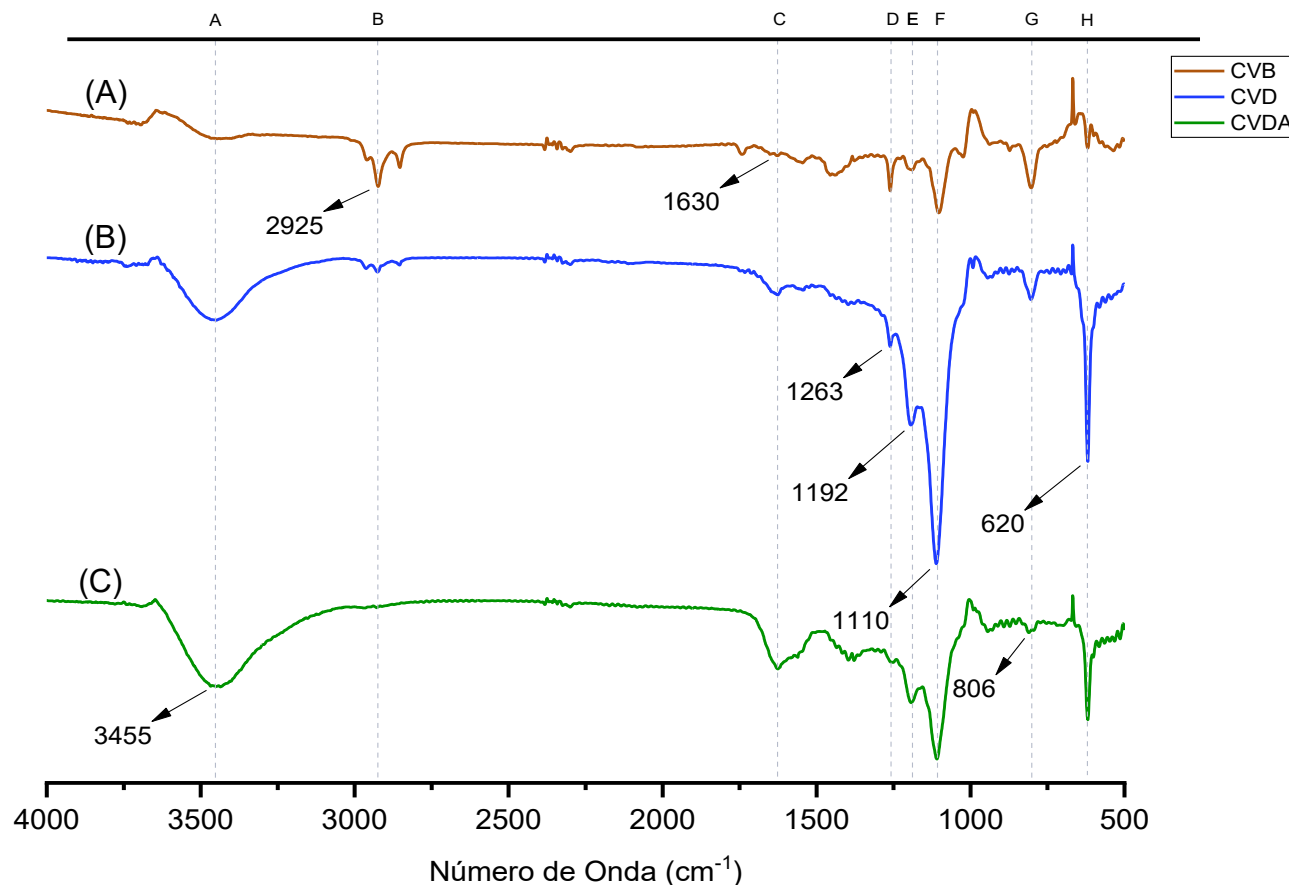


Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho: Carvão Bruto (CVB) - A; Carvão Desmineralizado (CVD) - B; Carvão Desmineralizado Ativado (CVDA) - C.
 Fonte: o autor (2020).

Comumente, as bandas identificadas no carvão de pneus obtido por pirólise são atribuídas a uma grande gama de grupos funcionais como ácido carboxílico, éter, éster entre outros (COLOM et al., 2016). A banda em “A” a 3455 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de O-H, presumindo assim a presença de grupos hidroxilas, como fenol, álcool e ácido carboxílico (MOHD AZANI et al., 2019). Para Mogolodi (2018), a presença do grupo hidroxila também pode ser encontrado geralmente quando a água é usada no processo, o que também faz sentido visto que a ativação foi realizada com vapor d’água e a desmineralização em meio aquoso. Outros trabalhos como o de Zhang et al. (2018) e Mashile et al. (2020), também encontraram este resultado nesta faixa para o carvão proveniente de pneus. As bandas a 2925 cm^{-1} representada por “B” e a “C” (1630 cm^{-1}), estão atribuídas a

vibrações de alongamento -CH alifático (grupos CH₂) e C=N respectivamente (ZHANG et al., 2018; LOLOIE et al., 2017). Segundo Nunes et al. (2011), a banda “C” (1630 cm⁻¹) pode representar água (O-H) assim como a banda em “A” a 3455 (cm⁻¹). As bandas localizadas em “D” e “E” na região de 1263 e 1192 (cm⁻¹) representam respectivamente a presença de grupos como S=O e -CH₃. A banda mais intensa, identificada na região de 1110 cm⁻¹ (F), pode ser atribuída ao alongamento de grupos funcionais oxigenados, C=O, que possivelmente está relacionado a carbonila de um éster (MOGOLODI DIMPE; MPUPA; NOMNGONGO, 2018). Por fim, os picos “G” e “H” representados nas bandas 806 e 620 (cm⁻¹) podem ser atribuídos ao estiramento (C-H) de grupos aromáticos (LOLOIE et al., 2017). Observa-se que os espectros “A” (3455 cm⁻¹), “D” (1263 cm⁻¹), “F” (1110 cm⁻¹), “G” (806 cm⁻¹) e “H” (cm⁻¹) confirmam a presença de grupos funcionais na superfície do cravão de pneus inservíveis.

Nos três materiais estudados no espectro, CVB; CVD e CVDA, é possível verificar o desaparecimento de algumas bandas, assim como o surgimento de outras. As bandas em “B”, “D” e “G” obtiveram uma redução durante a desmineralização, já para o carvão ativado estas bandas não aparecem. A diminuição e o desaparecimento das bandas em “B” e “D” podem estar associadas, respectivamente, a degradação dos alcanos e dissolução das cinzas, incluído a sílica (WANG et al., 2019). O crescimento das bandas em 3435 (cm⁻¹) e 1630 (cm⁻¹) ao logo dos processos de limpeza (CVD) e ativação (CVDA) é atribuído a presença dos grupos OH, que pode ser justificado pelos processos utilizados de desmineralização e ativação por pressão, que ocorreram em meio aquoso. A intensidade das bandas diminui de CVD para CVDA, indicando que o processo de limpeza ou arraste de inorgânicos esteja de fato ocorrendo na ativação, segundo Mohd Azani et al. (2019), os voláteis e grupos funcionais que estavam obstruindo os poros deixam de existir na superfície do material. Contudo, também se nota a importância da desmineralização ácida para a redução dos minerais presentes.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Para a análise da morfologia foram estudados o Carvão Bruto (CVB), Carvão Desmineralizado Ativado (CVDA) e este último após ter sido aplicado na adsorção

do corante azul de metileno (CVDAU). As imagens de microscopia estão representadas nas figuras 18 (“A”, “B” e “C”), 19 (“D”, “E” e “F”) e 20 (“G”, “H” e “I”), respectivamente. As microscopias do carvão proveniente de pneus inservíveis mostraram características morfológicas esféricas e elipsoidais (Fig.18-C; Fig.19-F; Fig.20- I). Aparentemente são agregadas ou empilhadas lembrando cachos de uva (Fig.18-B e C), esta conclusão também foi observada por Zhang et al. (2018).

Aparentemente a microscopia do carvão bruto (Fig.18) pode apresentar característica microporosa mesmo sem tratamento, mostrando que o material já possui um bom potencial para adsorção. A fig.18(C) demonstra a microscopia com a aproximação de magnitude 50 kx, a qual possui uma escala de 1 μm . Desta forma, aparentemente os poros ou espaços vazios, possuem diâmetros menores do que esta escala. De acordo com classificação (Tabela 4) de Leofanti et al. (1998), Seção 3.5.1 da fundamentação teórica, pode-se estimar a classe em que o material se encontra, com isso, o carvão (CVB) tende a ser classificado como microporoso e mesoporoso. Estas classificações também foram observadas nos trabalhos desenvolvidos por Loloie et al. (2017), Mohd Shaid et al. (2019) e Saleh e Danmaliki (2016). Estes últimos trabalhos citados, obtiveram por meio da análise BET, a confirmação que o carvão proveniente de pneus inservíveis apresenta uma característica predominantemente mesoporosa.

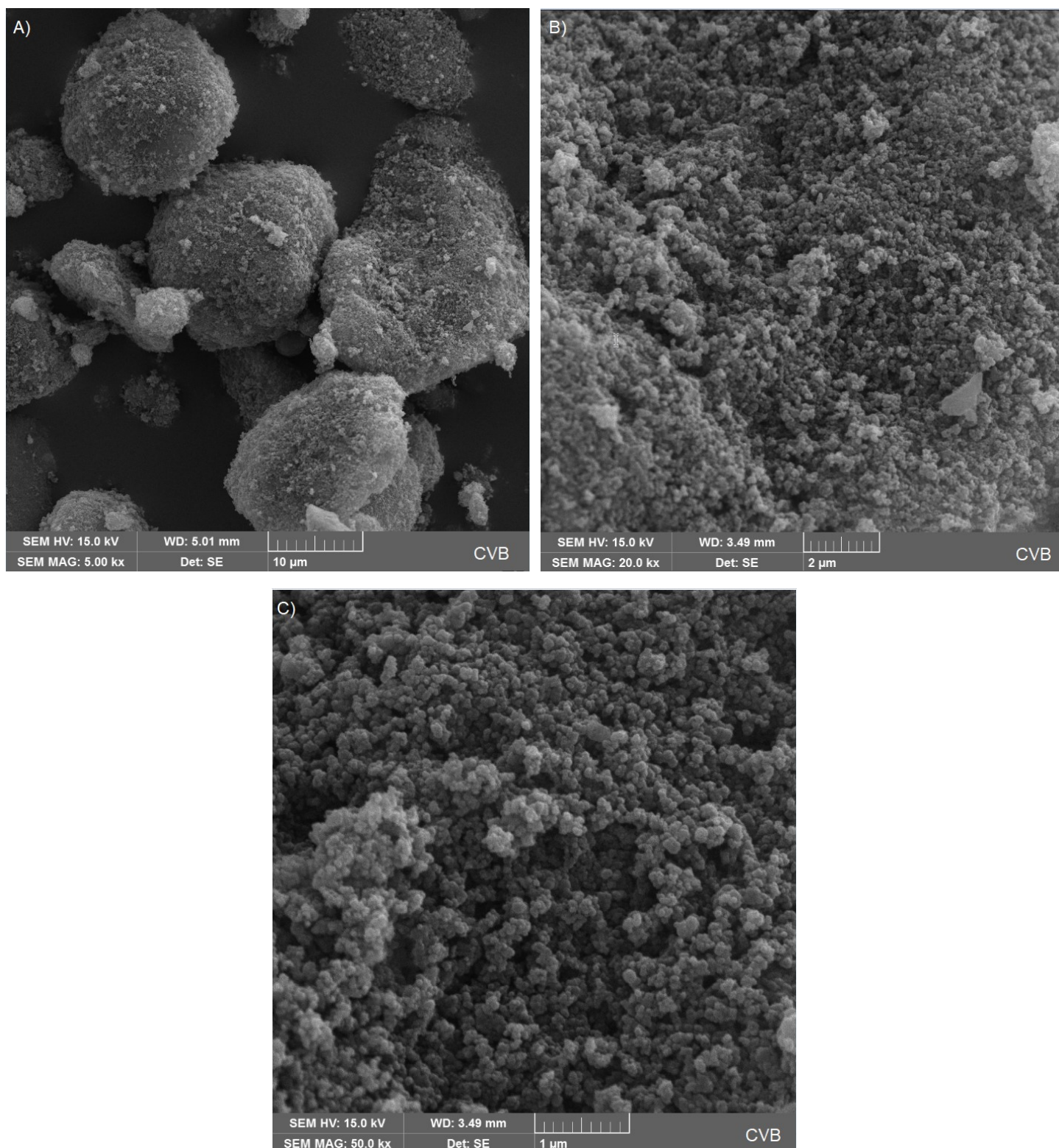


Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Carvão Bruto (CVB): A) magnificação de 5 kx; B) magnificação de 20 kx e C) magnificação de 50 kx.

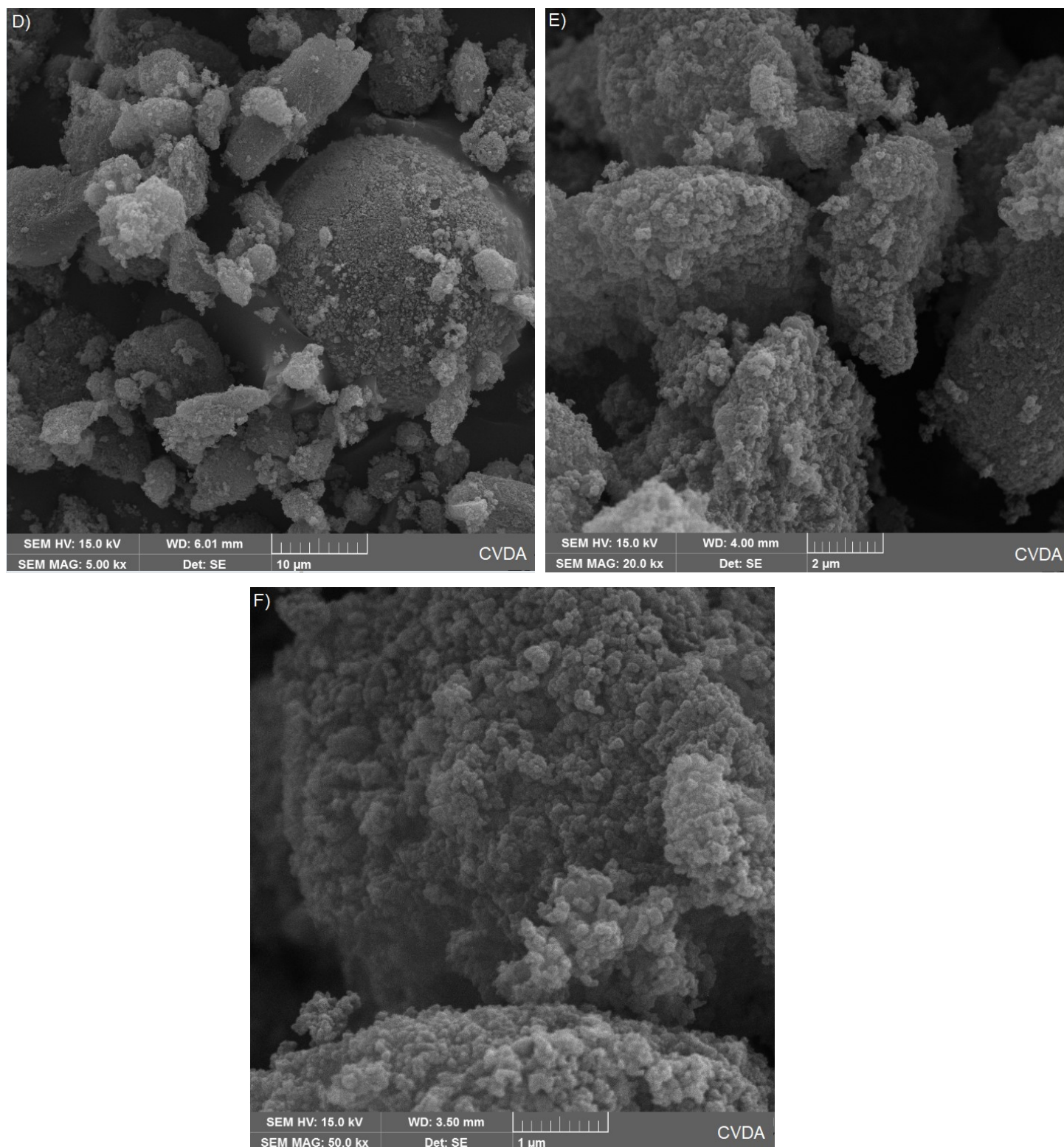


Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Carvão Desmineralizado e Ativado (CVDA): D) magnificação de 5 kx; E) magnificação de 20 kx e F) magnificação de 50 kx.

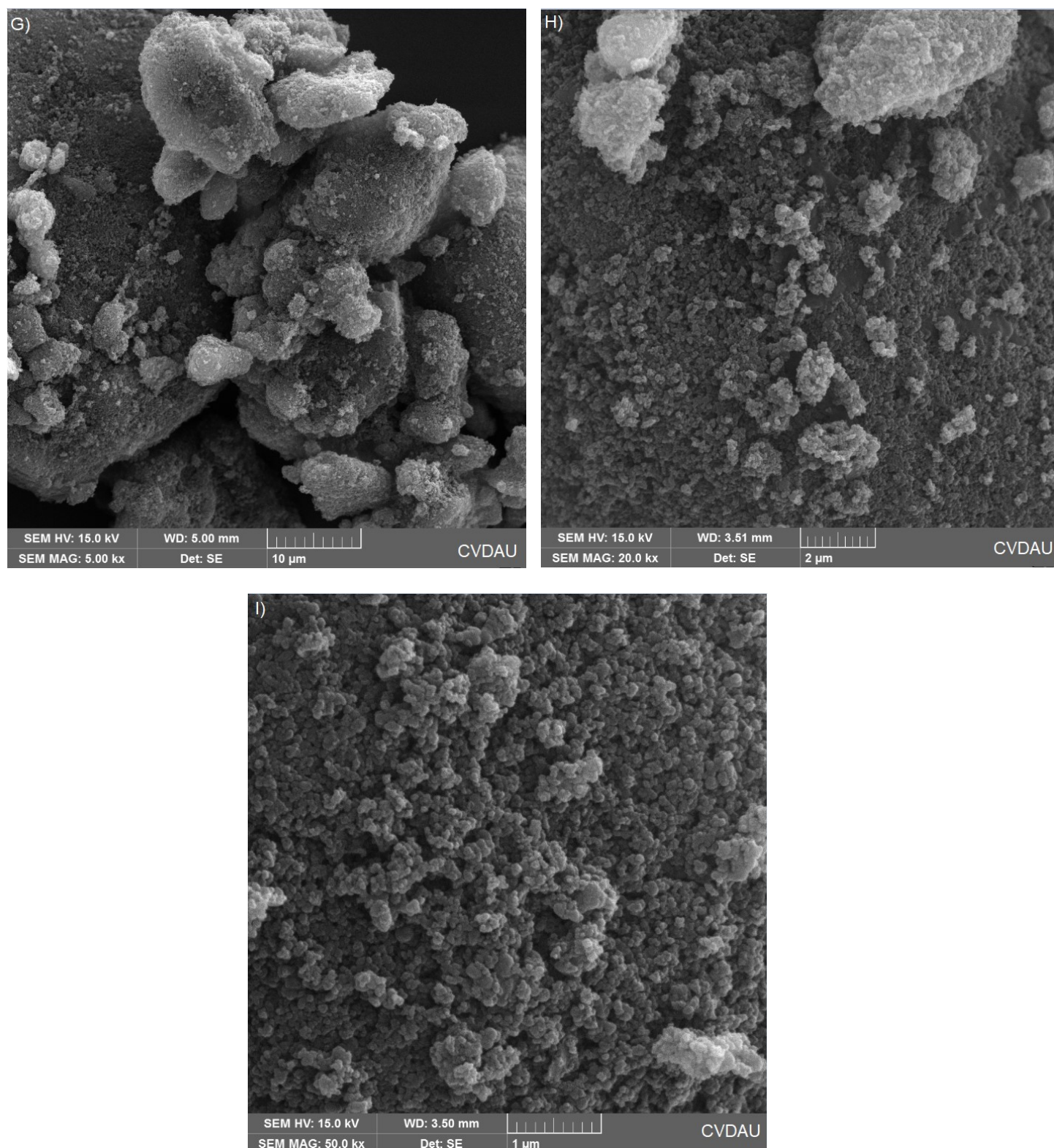


Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Carvão Desmineralizado e Ativado Usado na Adsorção (CVDAU): G) magnificação de 5 kx; H) magnificação de 20 kx e I) magnificação de 50 kx.

Comparando-se a microscopia do carvão bruto da figura 18 “A” com a do carvão tratado da figura 19 “D”, constata-se que ocorreram modificações. Deste modo, durante os processos de desmineralização ácida (HCl) e ativação na pressão (vapor d’água), o carvão foi fragmentado gerando novos agregados. A microscopia da figura 18 “B” e figura 19 “E”, ambas com magnitude de 20 kx, mostram que os tratamentos realizaram uma limpeza na superfície do material, visto que os possíveis poros ou espaços vazios, aparecem mais aparentemente mais destacados. A comparação entre a microscopia da figura 18 “C” e da figura 19 “F”, demonstra que alguns poros foram desobstruídos e expandidos durante a ativação com pressão. Contudo, era esperado que este fenômeno ocorresse de forma mais acentuada, como foi observado por Ariyadejwanich et al. (2003) e Trubetskaya et al. (2019).

As microscopias do carvão bruto (figura 18 “C”) e do carvão tratado (figura 19 “F”) são semelhantes às encontradas por Loloie et al. (2017) e Seng-eiad et al. (2016). Contudo, apesar de semelhantes e provenientes do mesmo resíduo, as características morfológicas do material apresentam poros menores e uma menor cobertura superficial, pois os carvões produzidos nestes estudos não foram obtidos da pirólise completa de pneus inservíveis, como o material fornecido para este trabalho.

Comparando-se o carvão tratado (figura 19 “E”) com o carvão utilizado na adsorção (figura 20 “H”), observa-se que alguns poros foram preenchidos, não aparecendo no carvão que passou pelo corante, isso pode representar a adsorção do mesmo no adsorvente. A comparação do EDS geral entre o CVDA (figura 22) e CVDAU (tabela 16 no anexo II), mostra um aumento de 3,4% de carbono no material saturado com o corante, que pode estar associado a este fenômeno. Além disso, também fica evidente na microscopia com magnitude de 50 kx (figura 19 “F” e figura 20 “I”), a qual nota-se a cobertura da área superficial. Contudo, a heterogeneidade do material pode estar associada a esta diferença.

Para conhecer a quantidade em massa aproximada dos elementos presentes no carvão, realizou-se uma análise geral de EDS em cada uma das amostras. Assim, constatou-se que o CVB (figura 21) apresenta em sua composição mais de 80% de massa de carbono. Este resultado também foi encontrado por Wang et al. (2019) e Zhang et al. (2018). Assim, a composição aproximada do material não tratado, corresponde a: 83,04% de C; 10,38% de O; 1,98% de Zn; 1,87% de S;

1,39% de Si e 1,34% de outros elementos em menor quantidade (Al, Ca, Cu, Fe, Na, Mg).

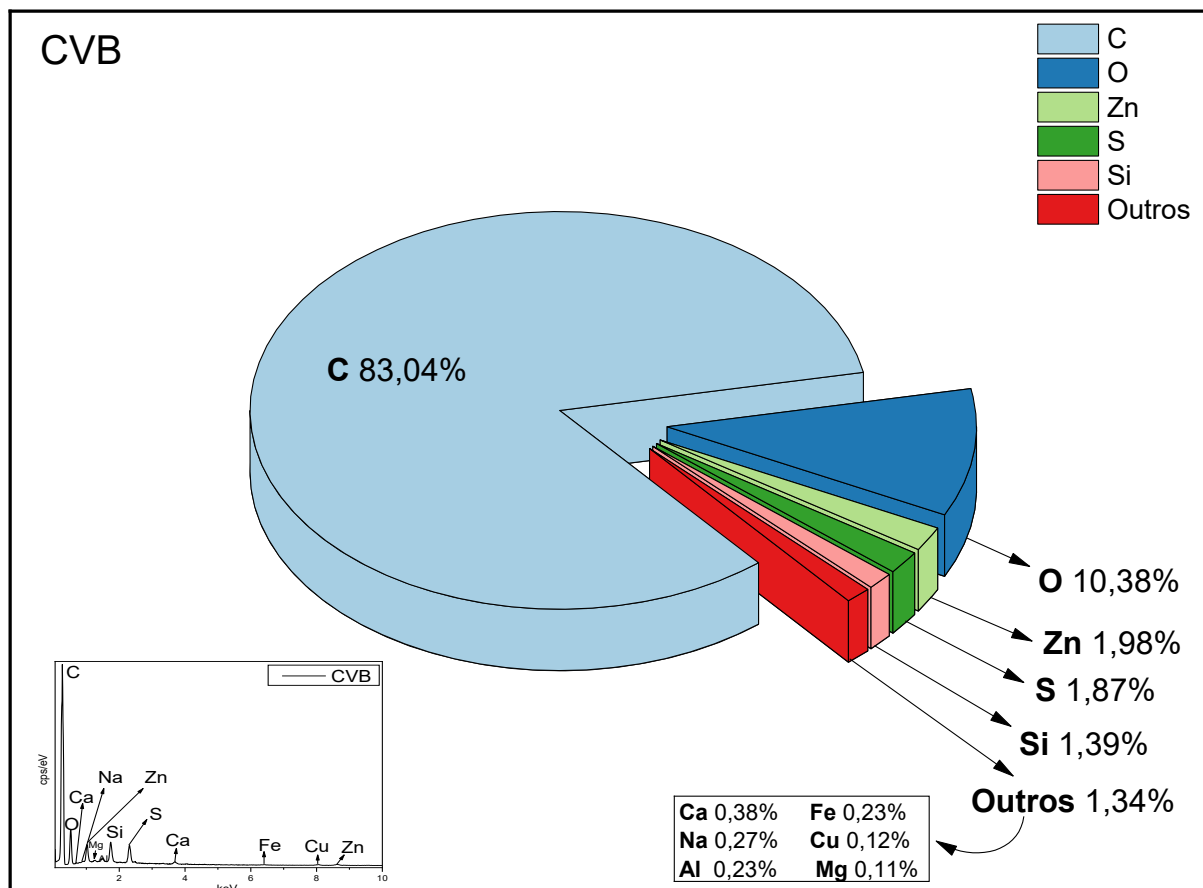


Figura 21 - Composição Aproximada dos Elementos Presentes no CVB Detectados na Análise geral de EDS.
 Fonte: o autor (2020).

A quantidade de inorgânicos presentes no material pode ser decorrente da pirólise completa do pneu. Segundo Wang et al. (2019), a produção do carvão com as bandas laterais da estrutura do pneu diminui a quantidade destes elementos, ocasionando um acréscimo da porcentagem de carbono. Contudo, o material deste estudo foi cedido por uma indústria de reciclagem, a qual deve reaproveitar todo o pneu, sendo assim, realizou-se uma etapa de limpeza (desmineralização ácida) visando diminuir os elementos inorgânicos no material.

Com o processo de desmineralização ácida e a ativação sob pressão, comparando-se o material tratado (figura 22) com o bruto (figura 21), verifica-se a eliminação de algumas espécies inorgânicas como Fe, Ca, Mg e Na. Segundo López et al. (2013), a eliminação destes elementos é resultado do sucesso da

desmineralização ácida, que no seu estudo conseguiu eliminar Zn, Fe, Al, K, Mg, Na, Si e P. Ainda, segundo os mesmos autores, houve uma redução das cinzas em 6,2%, no seu melhor tratamento, junto com uma redução de S de 63%. Contudo, no presente trabalho a desmineralização não atingiu a eliminação completa de alguns inorgânicos tornando a redução de cinzas abaixo deste valor de 6,2% encontrado pelos autores Lopes et al. (2013).

As características aproximadas para o carvão tratado (CVDA) mostra uma composição com: 85,03% de C; 11,56% de O; 1,49 de Si; 1,01% de S, 0,44% de Zn e 0,47% de outros com menores quantidades (Ag, Al, Cu). A composição aproximada do CVDA pode ser observada na figura 22, a qual apresenta um gráfico de setores.

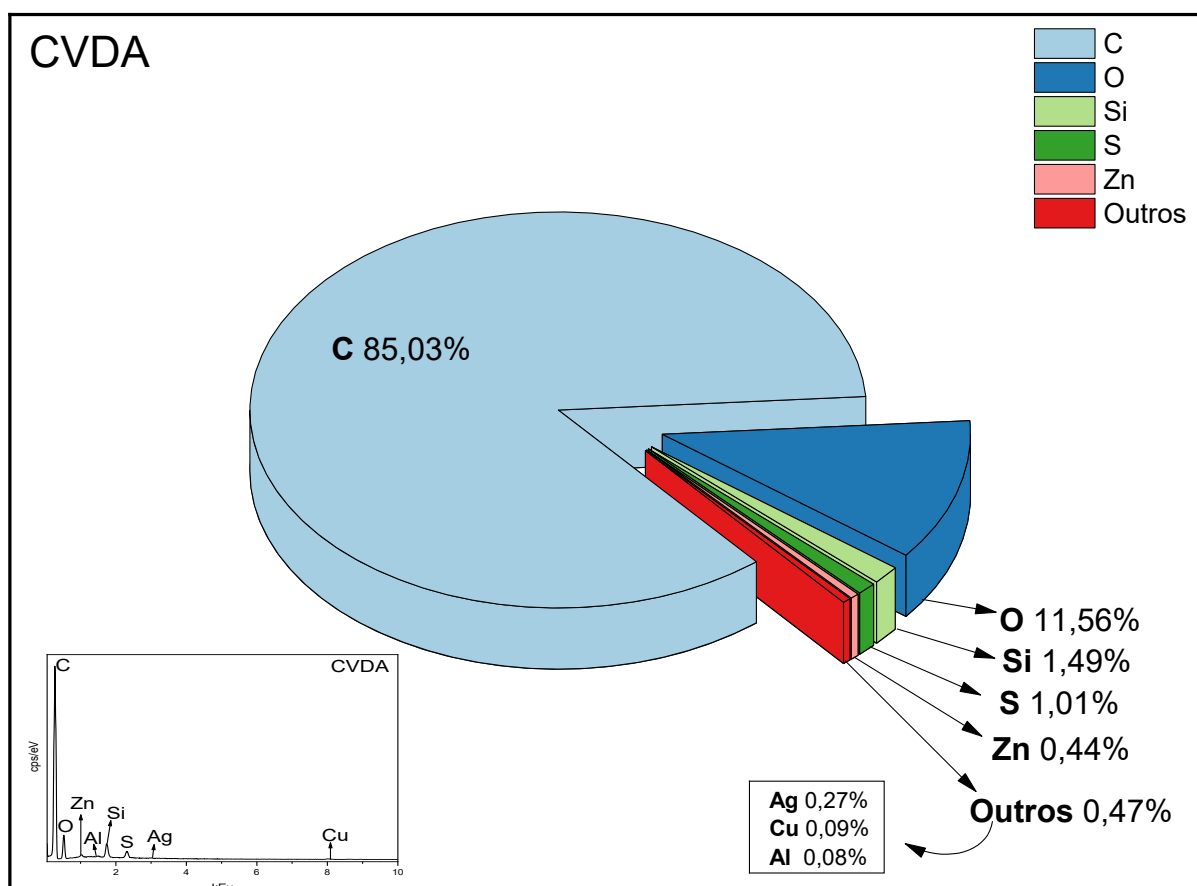


Figura 22 - Composição Aproximada dos Elementos Presentes no CVDA Detectados na Análise geral de EDS.
Fonte: o autor (2020)

Os elementos que não foram eliminados sofreram uma redução de porcentagem em massa do CVB (figura 21) para CVDA (figura 22). Sendo assim, a tabela 9 apresenta a redução ocasionada pelo processo de limpeza.

Tabela 9 - Redução de Inorgânicos Após o Processo de Limpeza

Elementos Inorgânicos	Redução (%)
Zn	76
Al	65
S	46
Cu	25

Fonte: o autor (2020)

A redução alcançada e a eliminação das espécies inorgânicas aumentam a eficiência da adsorção, visto que aumenta a área superficial anteriormente coberta por estes elementos. Contudo, o processo de limpeza ocasionou um aumento de 7% de Si, enquanto era esperada uma redução ou eliminação, como no trabalho desenvolvido por López et al. (2013). Segundo Wang et al. (2019), o silício (Si) é adicionado ao pneu na forma de óxido de silício (SiO_2) para aumentar a resistência e evitar rupturas, desta forma é improvável que este material tenha sido gerado durante os procedimentos de desmineralização e ativação. Isso pode estar relacionado com a morfologia desigual do material, visto que com a pirólise do pneu inteiro, ocorre uma mistura desordenada dos compostos utilizados nas partes que necessitam maior resistência e outras que não é necessário este desempenho. Desta forma, pode ocorrer variação na detecção de certos inorgânicos dependendo da amostragem. Contudo, o material quando cedido pela empresa para o estudo, foi misturado buscando eliminar o efeito da não homogeneidade de sua composição. Porém, diante dos resultados de EDS pontual no CVB (figura 24) é possível perceber que esta etapa não foi suficiente, pois o resultado confirma a não uniformidade do material.

Além do aumento da porcentagem de silício, ocorreu o surgimento de 0,27% prata (Ag) que foi detectado no CVDA (figura 22), contudo, não encontrava-se no CVB (figura 21). Este material não era esperado, pois não é um dos compostos usado na produção dos pneumáticos. Desta forma, é possível que tenha ocorrido uma contaminação por este elemento durante o processo. Compara-se o EDS pontual do carvão bruto, o carvão tratado e o carvão tratado saturado na adsorção, como uma forma de analisar se isso ocorreu de fato. Desta forma, é possível determinar se o material foi contaminado no processo ou o elemento já estava no

lote fornecido pela indústria. A figura 23, mostra os espectros de EDS pontual das amostras CVB(A), CVDA (B) e CVDAU (C).

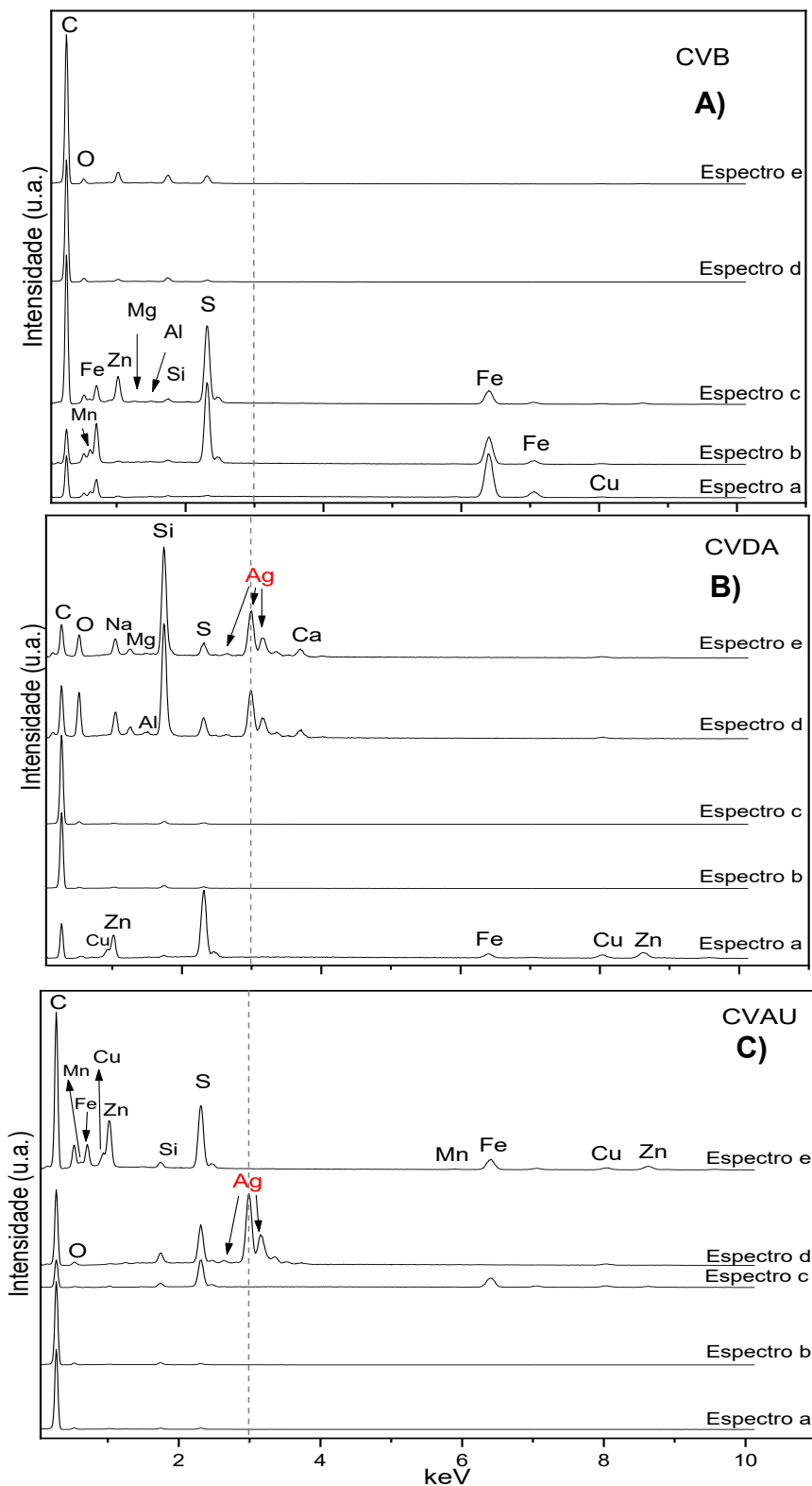


Figura 23 - Espectros de EDS pontual da amostra: A) CVB, B) CVDA e C) CVDAU.
Fonte: o autor (2020)

Observa-se na comparação do EDS pontual (Figura 23) dos materiais CVB (A), CVDA(B) e CVDAU(C), o carvão foi contaminado com Ag durante o processo de desmineralização ou ativação. Com a análise dos espectros pontuais também pode-se afirmar que o material de fato não é uniforme.

A figura 24 apresenta o gráfico de colunas da porcentagem de massa aproximada obtida no EDS pontual do carvão bruto (CVB).

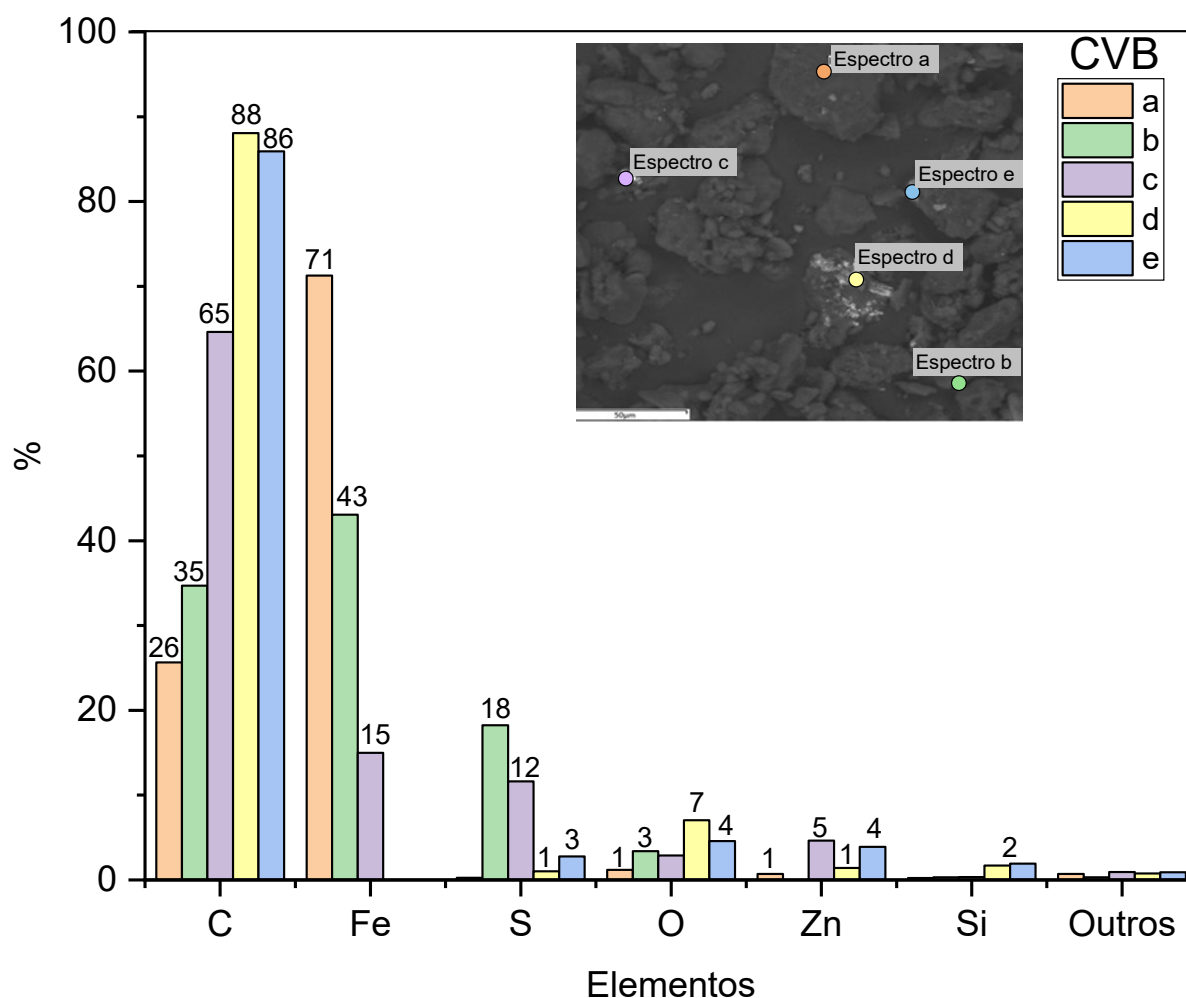


Figura 24 - EDS pontual do carvão bruto (CVB)
 Fonte: o autor (2020)

O material apresentou uma variação de porcentagem de massa para todos os elementos. Quando compara-se o ponto mínimo e máximo obtidos do C, Fe e S (figura 24), verifica-se que a variação sofrida é maior que o dobro. Apesar da composição desigual, o C é o material com maior % em massa seguida do ferro, uma vez que este último foi parcialmente eliminado com os tratamentos.

5.4 Análise Termogravimétrica

A análise do carvão bruto (CVB) apresentou cinco estágios de perdas de massa totalizando aproximadamente 15%, que pode ser observado na figura 25 (A). A primeira perda de massa de 0,45% ocorre entre as temperaturas de 33 a 146 °C, com um pico de caráter exotérmico identificado pela DTG a 101 °C, relacionado com a dessorção da água. Observou-se no FTIR (figura 17 - A), um estiramento de O-H em 3455 cm^{-1} , ligado à presença de água no adsorvente. A intensidade da banda corresponde a redução de massa, visto que é pequena assim como a porcentagem de perda detectada pela TGA. Ao analisar os gráficos da figura 25 A e B percebe-se que o material com tratamento ácido tem uma perda de massa ligeiramente maior (0,66%) em relação ao material não tratado, no intervalo de 33 a 149 °C. Possivelmente o aumento da quantidade de água no carvão tratado esteja relacionado ao processo de desmineralização, e a presença de uma banda mais intensa em 3455 cm^{-1} no espectro de infravermelho (figura 17 B) evidencia essa hipótese.

A segunda perda de massa, 1,41%, do carvão bruto (figura 25 - A), ocorre na faixa de 391 a 534 °C, com um pico exotérmico a 449 °C identificado na DTG. Pode estar associado a decomposição de grupos como lactol ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$), lactona ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$) e carboxil ($-\text{COOH}$ ou CO_2), liberando CO_2 . A terceira perda de massa, 1,72% ocorre entre 534 e 667 °C com um pico exotérmico em 583 °C. Pode estar relacionada a decomposição de grupos éter (R-O-R), carbonil / quinonas e fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), formando o gás CO.

A quarta perda de massa, 7,6%, ocorre entre 740 a 1076 °C com um pico de caráter exotérmico detectado pela DTG em 1007 °C. Esta etapa pode estar ligada ao início da decomposição do composto negro de fumo, com eliminação dos resíduos minerais inorgânicos. A quinta e última perda de massa no material bruto representa 2,9% e inicia em 1102 °C, com pico exotérmico, identificado pela DTG, em 1178 °C. Contudo, a temperatura final ultrapassou os limites do equipamento, e não pode ser observada.

Outras literaturas apresentam a perda de massa e identificação de compostos semelhantes ao adsorvente (CVB) deste trabalho, como Gómez et al. (2019), Zhang et al. (2018), Márquez et al. (2017) e Saleh e Danmaliki (2016). Porém em

temperaturas distintas visto que o modo da produção do adsorvente pode mudar suas características.

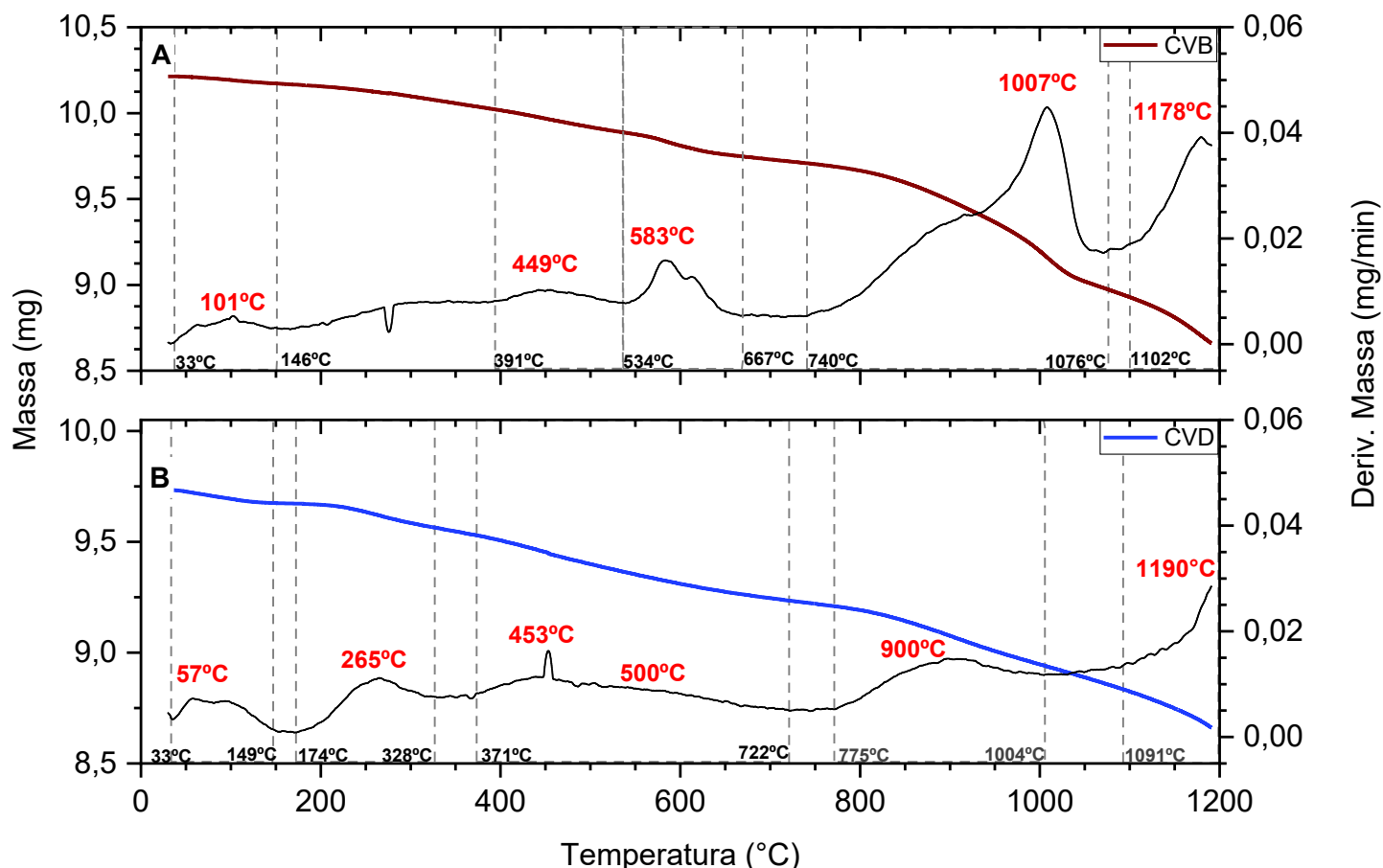


Figura 25 - Termogramas e análise térmica diferencial, para o carvão bruto (CVB)- A e carvão desmineralizado (CVD) –B
 Fonte: o autor (2020)

O termograma do material desmineralizado (CVD) apresentado na figura 25–B, também apresenta cinco perdas de massa assim como o material bruto. Contudo, o tratamento com ácido (HCl), pode ter enfraquecido as ligações de alguns compostos tornando possível a decomposição com menos energia térmica, ou seja, a menores temperaturas. As perdas de massa durante a análise representam um total de 11%. A primeira ocorre entre 33 a 149 °C com pico exotérmico identificado a 57 °C (figura 25 - B) e pode estar associada a evaporação da água. A segunda redução de massa representa 1,20%, e é observada entre 174 e 328 °C com um pico de caráter exotérmico em 265 °C (figura 25 - B). A terceira etapa de perda de massa, 3%, ocorre entre 371 a 722 °C, com um pico exotérmico a 453 °C. A quarta redução de massa de 2,75%, ocorre entre 775 °C e 1004 °C com um pico exotérmico a 900 °C. A quinta e última perda de massa não pode ser observada,

pois ultrapassa o limite de detecção do equipamento. No intervalo de temperatura entre 1091 e 1200 °C, ocorre a perda de 2,43% de massa. Para o CVD, os mesmos compostos formados pela decomposição, CO₂ e CO, podem ser associados aqui também.

O gráfico apresentado na Figura 26 mostra apenas a DTG, para comparar melhor o efeito do tratamento nas temperaturas de decomposição. Quando o carvão é submetido a desmineralização (CVD) há uma redução no pico da temperatura, isto pode estar associado com a quebra de algumas ligações ocasionadas pela interação ácida e o enfraquecimento de outras ligações químicas.

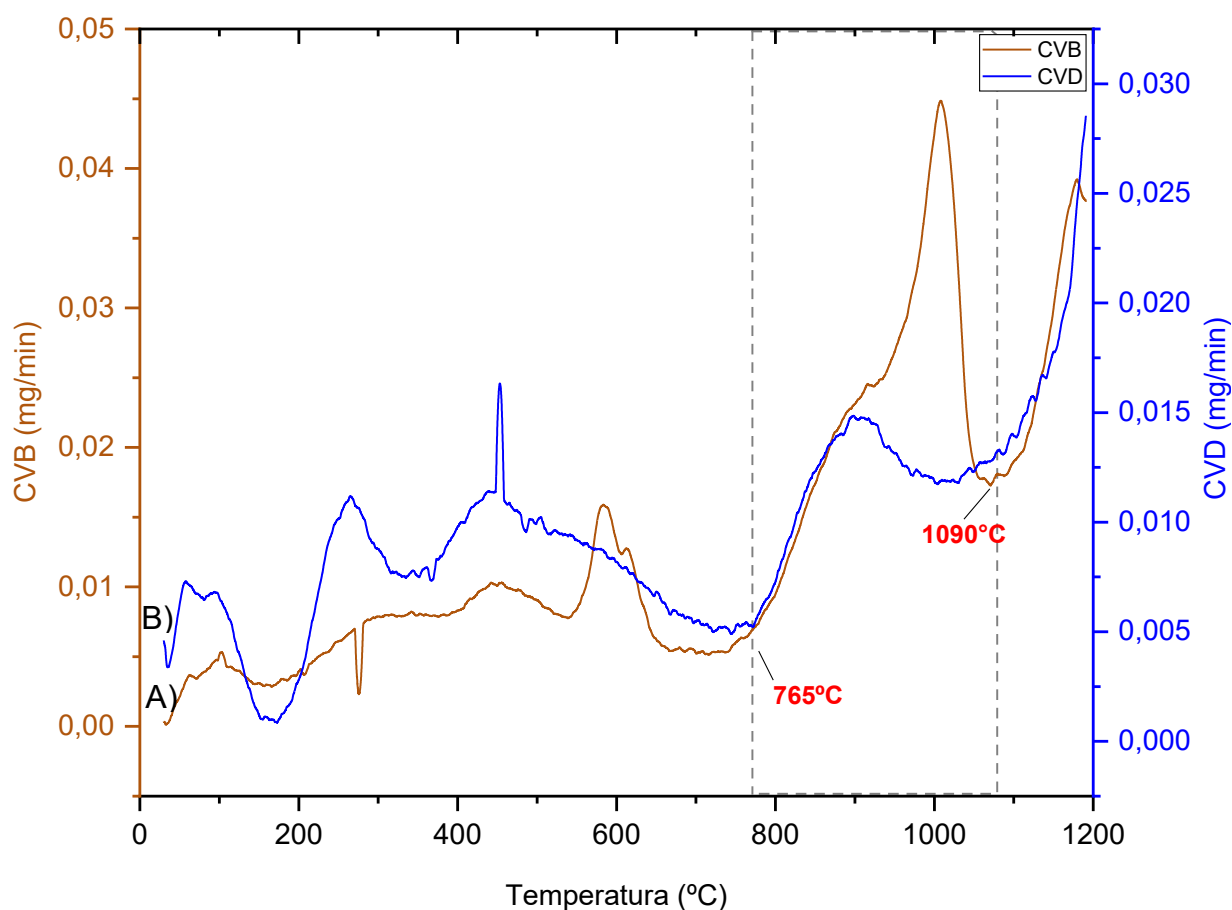


Figura 26 - Derivada da Massa (DTG): Carvão Bruto (CVB – A) e Carvão Desmineralizado (CVD– B).

Fonte: o autor (2020)

A área marcada na DTG (figura 26), que se inicia em 765° C com final próximo a 1090° C, mostra que o carvão com tratamento ácido (CVD – B) obteve uma perda de massa menos significativa que o material bruto (CVB – A), sendo de 2,75% e 7,6% respectivamente. Esta diferença está ligada com o efeito da

desmineralização, que eliminou ou reduziu os resíduos minerais inorgânicos presentes no carvão. Esta afirmação pode ser confirmada com a análise do FTIR (figura 17) em conjunto com o EDS do carvão bruto (figura 21) e do tratado CVDA (figura 22). A banda em 2925 cm^{-1} (figura 17-B) do FTIR, é reduzida pelo tratamento ácido e eliminada com a etapa de ativação. Desta forma, nota-se que esta banda representa a redução da perda de massa entre o carvão bruto e o tratado, observado na análise térmica. Com a análise da espectroscopia de energia dispersiva, EDS, (figura 21, 22) observa-se que há eliminação de Fe, Ca, Mg e Na, e uma redução de Zn e Cu de 76% e 25% respectivamente. Desta forma confirma-se que a redução da perda de massa, observado na DTG, está relacionada a eliminação de minerais inorgânicos, assim como observado no estudo de Mohd Azani et al. (2019), em uma faixa de temperatura semelhante.

5.5 Difratometria de Raio X (DRX)

A avaliação dos padrões de difração do carvão bruto (CVB) demonstra que o material sofreu modificações importantes em sua estrutura. Com a aplicação dos processos de desmineralização (CVD) e ativação (CVDA), ocorreu diminuição da intensidade dos picos. Foram identificados oito picos com características de estruturas que mostram certa cristalinidade (MASHILE et al., 2020). A figura 27 representa os difratogramas das amostras. As letras “W” e “E” representadas no difratograma do carvão bruto, são atribuídas a fase wurtzita alfa-(ZnS) e esfalerita Beta-(ZnS) (SENG-EIAD, JITKARNKA, 2016; LÓPEZ et al., 2013).

A pirólise dos pneus inservíveis em temperaturas superiores a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, como é realizado no processo da empresa que forneceu o carvão em estudo, apresentou dois picos observados em torno $2\theta\ 24^{\circ}$ e 43° (figura 27), os quais representam o empilhamento de planos basais grafíticos, conforme os índices de Muller, 002 e 100, respectivamente (WANG et al., 2019).

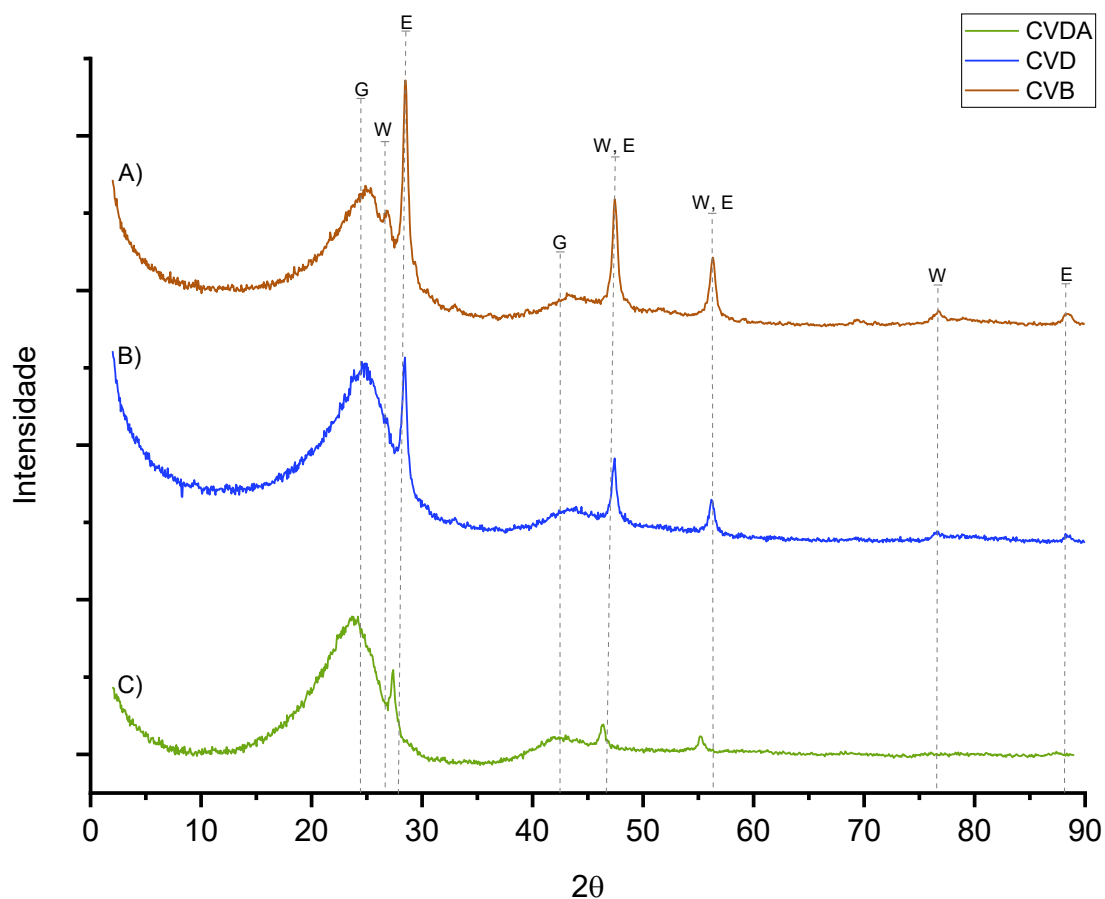


Figura 27 - Difratoformas: Carvão Bruto (CVB) - A; Carvão Desmineralizado (CVD) - B; Carvão Desmineralizado Ativado (CVDA) - C. W= wurtzita (α -ZnS); E= esfalerita (β -ZnS) e G = planos basais grafíticos.

Fonte: o autor (2020)

Também foram detectados sulfeto de ferro e zinco (ZnS) nos picos próximos a 2θ 26°, 28°, 47°, 56°, 77° e 88° (figura 27), os quais representam esfalerita (E) e wurtzita (W), sendo que em 2θ 47° e 56°, ocorreu a detecção dos dois ao mesmo tempo. Segundo Seng-eiad e Jltkarnka (2016), a formação do sulfeto de zinco pode ter ocorrido durante a pirólise, na decomposição do enxofre, causada por ZnO e H₂S.

Verifica-se que os materiais tratados reduziram e até eliminaram alguns compostos com enxofre e zinco, mostrando que o tratamento com ácido (HCl) seguido da ativação (vapor d'água) são benéficos para obtenção de um adsorvente carbonáceo. Conforme mostram Lopes et al. (2010), em seus estudos a importância deste tratamento, e salientam que o melhor resultado foi obtido com tratamento com HNO₃/ H₂O com 73% da eliminação de Zn, Fe, Al, K, Mg, Na, Si e P.

5.6 Curva de Calibração (AM)

Para conhecer o comprimento de onda nas concentrações de azul de metileno propostas, realizou-se uma varredura de comprimento de onda no intervalo de 200 nm a 800 nm, para verificar o ponto de máxima absorção do corante. Como pode ser identificado na figura 28, o pico de maior amplitude no gráfico foi identificado em 664 nm.

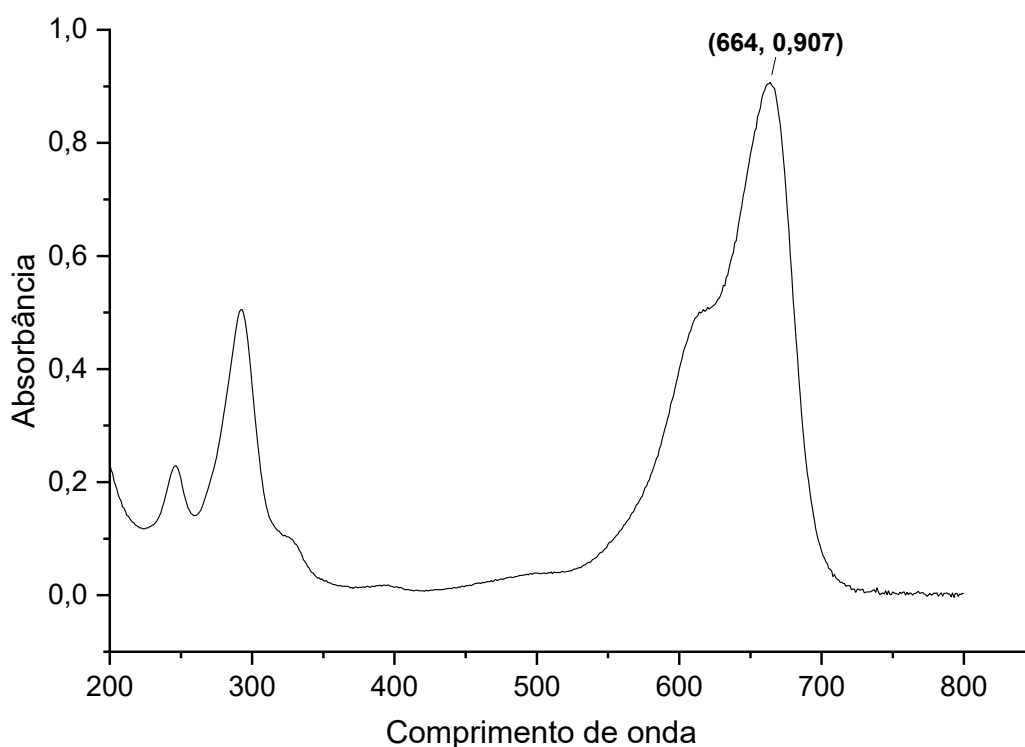


Figura 28 – Gráfico da varredura do comprimento de onda da solução com corante (AM)
Fonte: o autor (2020)

Para a quantificação da adsorção do azul de metileno foi elaborada uma curva de calibração no intervalo de concentrações 1 ppm a 12 ppm do corante a temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$), (figura 29). Através da curva encontrou-se a equação da reta $y = 0,175x + 0,05267$ o coeficiente de correlação linear (r^2) igual a 0,998.

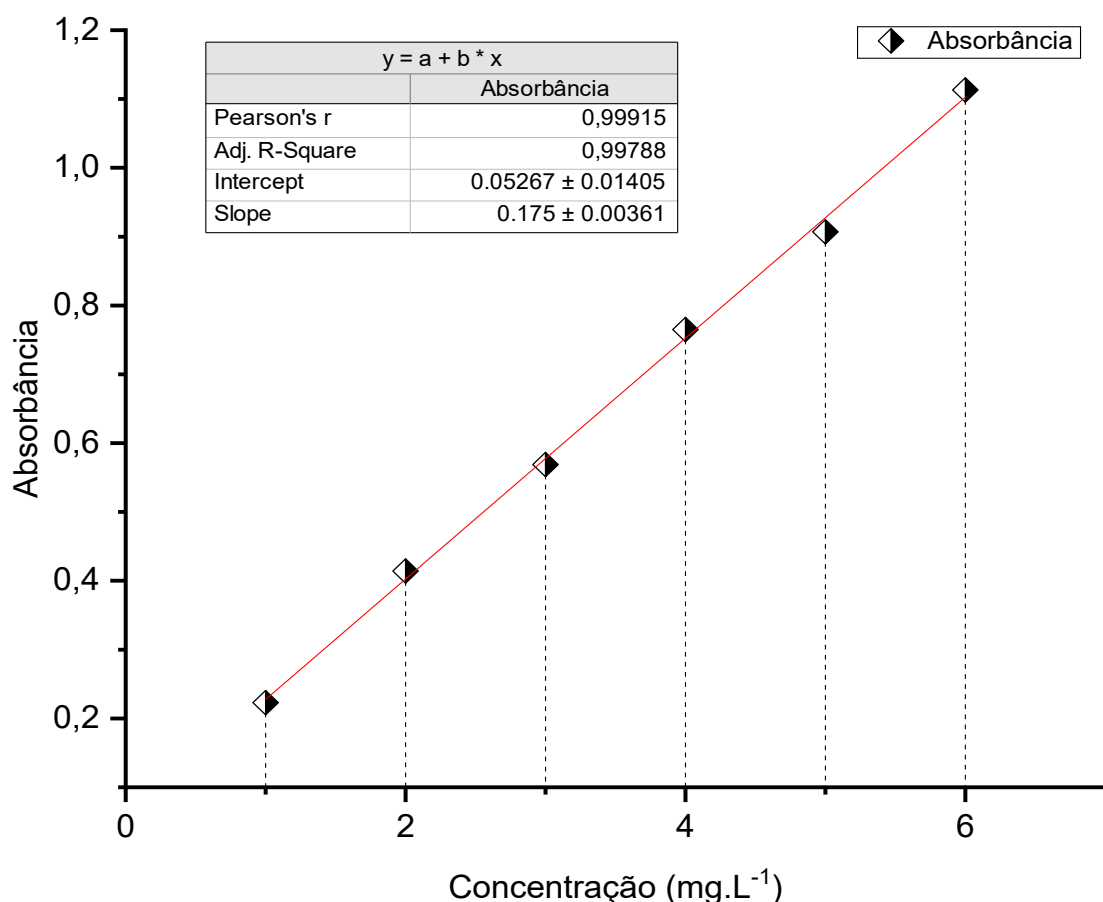


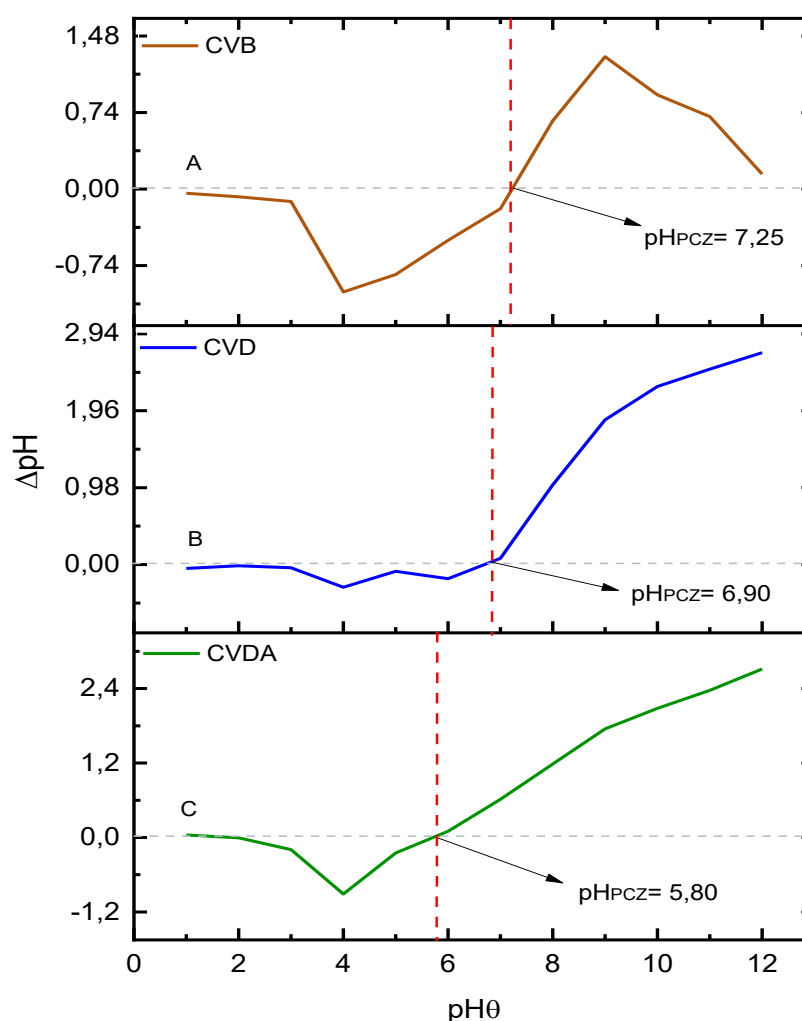
Figura 29 - Gráfico da curva de calibração do azul de metileno (AM)
Fonte: o autor (2020)

5.7 Estudos Preliminares do Adsorvente

5.7.1 Ponto de Carga Zero (pH_{PZC})

A figura 30 mostra o gráfico com os respectivos pontos de carga zero (pH_{PZC}), nos quais foram analisados o CVB representado pela letra "A", CVD representado pela letra "B" e o CVDA descrito por "C".

Como pode ser observado no gráfico (figura 30), o CVB, CVD e CVDA alcançaram respectivamente um pH_{PZC} de 7,25; 6,90 e 5,80. Nos processos de limpeza e ativação do carvão o pH_{PZC} sofreu uma redução, isso pode estar associado a eliminação ou redução de alguns grupos de caráter básicos que foram identificados durante a avaliação do EDS (item 7.3). Desta forma, foram eliminados Fe, Ca, Mg e Na, enquanto S, Cu, Al e Zn sofreram uma redução (tabela 9 - item 7.3). Outra explicação também é a dissociação iônica liberando o ânion OH^- (hidróxido), visto que as duas etapas ocorreram em meio aquoso.



**Figura 30 - Gráfico dos pontos de carga zero (pHPZC): A –Carvão Bruto (CVB); B – Carvão Desmineralizado (CVD) e C – Carvão Desmineralizado Ativado (CVDA).
Fonte: o autor (2020)**

No trabalho desenvolvido por Mohd et al. (2019), o carvão bruto e o desmineralizado obtiveram resultados do pH_{PZC} 7 e 6, respectivamente. Com isso, fica próximo ao encontrado no respectivo trabalho.

Considerando o pH_{PZC} 5,80 do carvão desmineralizado e ativado (C), o qual será aplicado nos estudos de adsorção, este mostra um valor um pouco inferior em comparação ao da solução a ser desenvolvida para o estudo de adsorção (pH 7). Segundo Hoslett et al. (2020), o azul de metileno dissolvido geralmente possui carga positiva, assim, um carvão com cargas negativas em contato com esta solução provocará uma forte atração, portanto, quanto maior for o pH da solução, mais corante será adsorvido pelo carvão. Em uma realidade que ocorre a diminuição do pH da solução, deixando-o abaixo do ponto de carga zero, ocorre a repulsão eletrostática entre as moléculas catiônicas, ocasionando uma redução na adsorção.

Já o aumento da adsorção, com a elevação do pH, pode ser explicado pela atração eletrostática das moléculas catiônicas (AGARWAL et al., 2016). Assim, o carvão em estudo pode favorecer a adsorção do corante, pois o ponto de carga zero (pH_{PZC} 5,80) já indica um caráter levemente negativo. O pH da solução do estudo de adsorção foi desenvolvido em caráter neutro (7), ficando assim acima do ponto de carga zero, proporcionando uma atração eletrostática entre as moléculas.

É possível aumentar o pH da solução buscando um resultado mais efetivo, porém deve-se avaliar as desvantagens que isto poderia acarretar, pois como está sendo avaliado o potencial da adsorção na retirada de um poluidor (AM) é interessante que o pH adotado para solução seja neutro ($pH=7$), buscando atender os padrões ambientais (HOSLETT et al., 2020; RASHID et al., 2019).

5.7.2 Dosagem do Adsorvente

Para determinar uma dosagem da massa eficiente de carvão na remoção do azul de metileno, variou-se a massa do adsorvente conforme a tabela 6 no subitem 4.8.4 da seção materiais e métodos. A figura 31 apresenta o gráfico da porcentagem de remoção com a variação de massa. Desta forma, constata-se (figura 31) que quando a massa de carvão aumenta a porcentagem de remoção também sofre um acréscimo, contudo, o equilíbrio de adsorção diminui. Segundo Mohd Azani et al. (2019), o acréscimo da porcentagem paralelo a adição de massa está relacionado com a maior disponibilidade de sítios ativos do adsorvente para adsorção do azul de metileno.

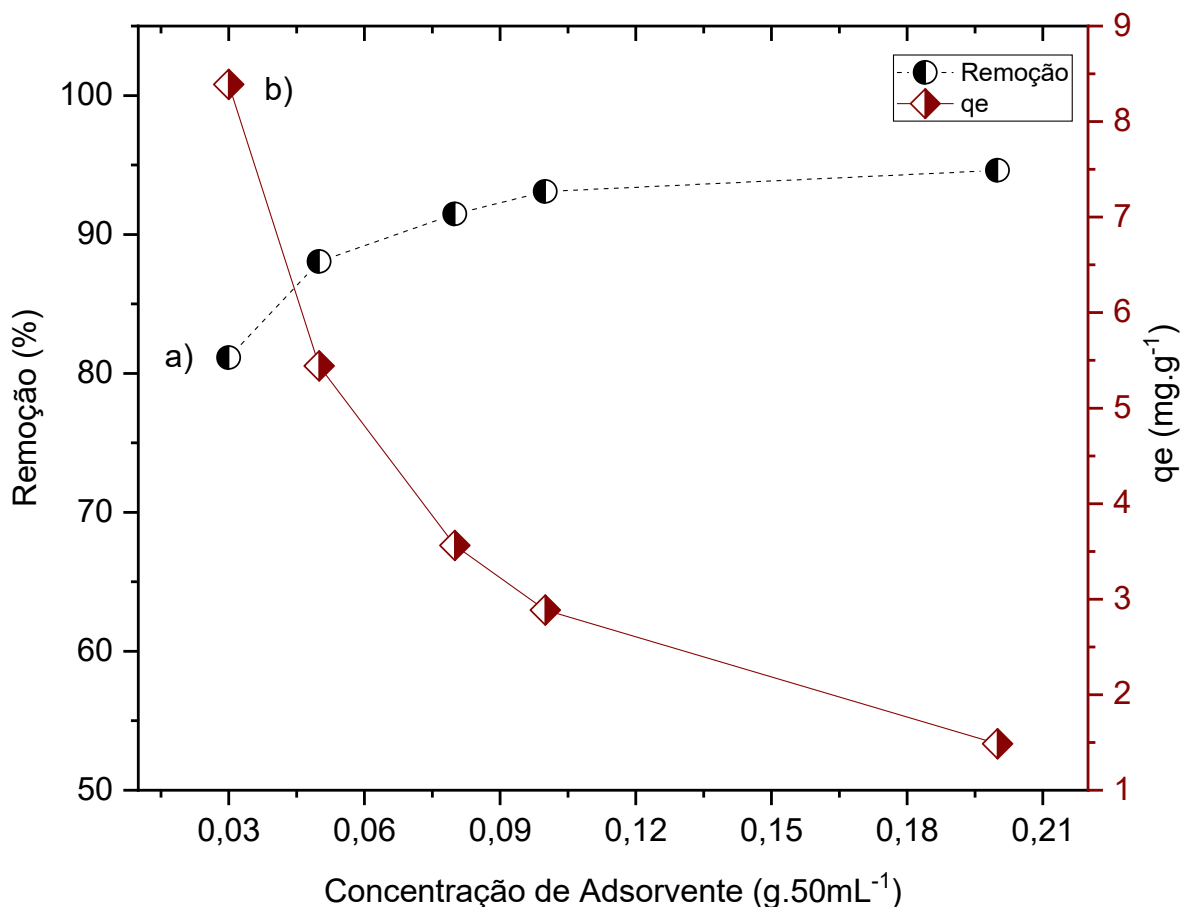


Figura 31 - Dosagem do carvão de pneus na remoção de AM: a - porcentagem de remoção do adsorbato, b – equilíbrio da adsorção (qe).
 Fonte: o autor (2020)

A porcentagem máxima de remoção de 95% do azul de metileno ficou muito próxima da penúltima de 93%. Com isso, adotou-se para os estudos subsequentes a concentração do adsorvente de 0,1 g para cada 50 mL, com 93% de remoção e 2,9 mg.g⁻¹ de capacidade de adsorção. Na figura 31, é possível verificar que a capacidade de adsorção (qe) é inversamente proporcional a massa de adsorvente, ou seja, aumentando a massa de carvão “qe” diminui. Segundo Mohd Azani et al. (2019), isto ocorre porque quando houve o aumento da quantidade do adsorvente, cresceu a dificuldade na transferência de massa, desta forma, acabou reduzindo a capacidade de adsorção.

5.8 Cinética de Adsorção a 293 K

A figura 33 mostra o gráfico com ajuste não linear dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, referente a adsorção do corante azul de metileno no carvão. O modelo linear não foi utilizado, pois segundo Chowdhury e Saha (2011), o ajuste distorce os parâmetros e altera a distribuição dos erros. O método empregado para o desenvolvimento matemático foi o de regressão não linear.

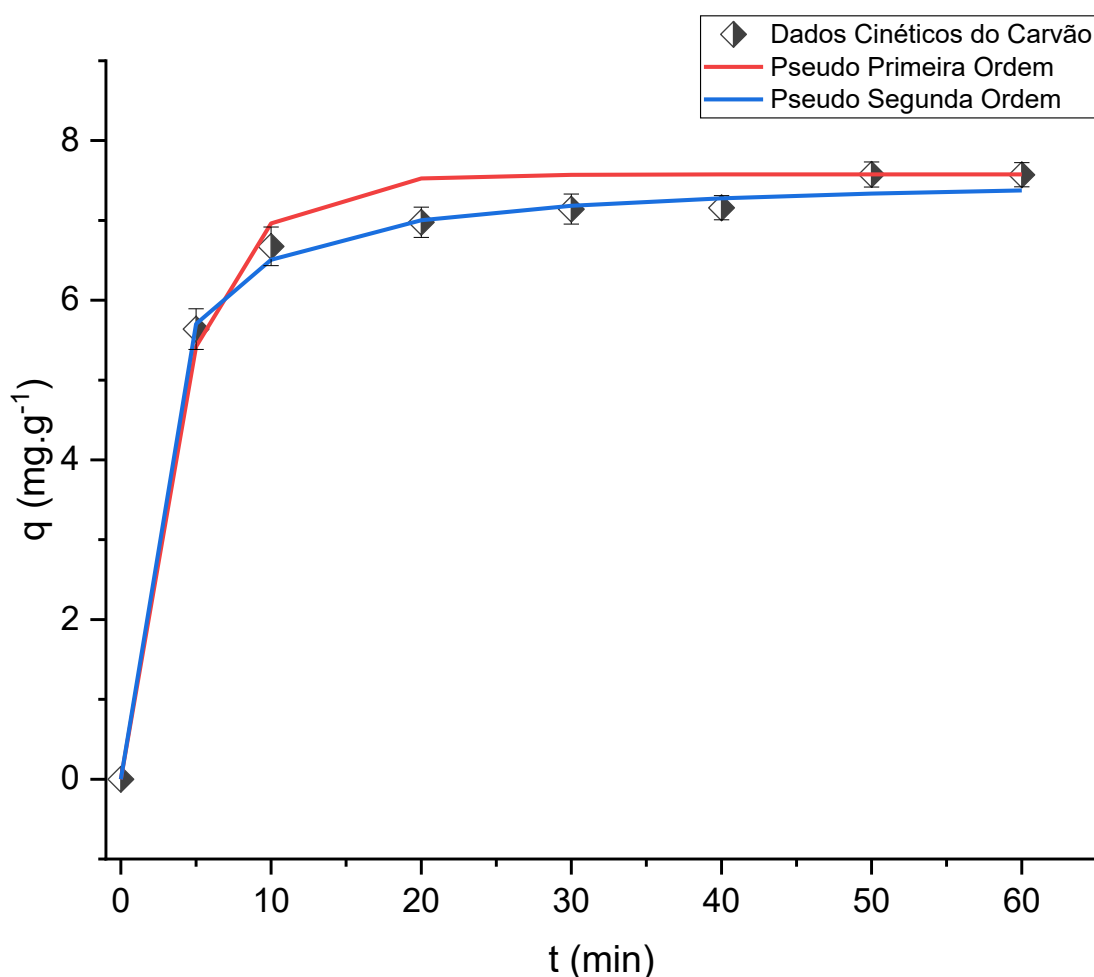


Figura 32 - Gráfico com ajuste não linear dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, da adsorção do corante azul de metileno no carvão de pneus inservíveis (CVDA).
Fonte: o autor (2020)

Observa-se na Figura 32, que o azul de metileno é adsorvido rapidamente pelo carvão nos 30 min iniciais, com um valor de capacidade de adsorção máxima de 7,142 mg.g⁻¹. Isto pode estar relacionado com a disponibilidade de sítios na superfície do adsorvente aliado a concentração do corante, conforme relatado por Mohd Azani et al., (2019). A partir do momento que começa ocorrer a dessorção na

mesma ordem de velocidade que a adsorção, obtém-se o equilíbrio, que ocorre próximo aos 50 min ($q_e = 7,576 \text{ mg.g}^{-1}$).

A tabela 10 mostra os coeficientes de correlação não linear e os parâmetros cinéticos para os modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão Intrapartícula, os quais são obtidos pelas equações 6, 8 e 10 respectivamente. Também está expressa na tabela (10) a capacidade de adsorção no equilíbrio.

Tabela 10 - Coeficiente de correlação não linear e parâmetros do ajuste não linear dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão Intrapartícula.

Modelo	q_e experimental (mg.g^{-1})	q_e calculado (mg.g^{-1})	Parâmetros	Coeficiente de Correlação (r^2)
Pseudo Primeira Ordem	7,576	7,575	$k_1 = 0,251(\text{min}^{-1})$	0,9899
Pseudo Segunda Ordem	7,576	7,277	$k_2 = 0,080 (\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,9994
Difusão Intrapartícula (Modelo de Weber e Morris)		22,759	$k_i = 1,047(\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1})$ $C = 1,816 (\text{mg.g}^{-1})$	0,8642

Fonte: o autor (2020)

De acordo com os coeficientes de correlação, é possível notar que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um melhor ajuste com um r^2 de 0,9994, além disso, os valores de q_e calculado obtidos por este modelo matemático foram muito próximos aos valores obtidos experimentalmente. Contudo, o modelo de pseudo-primeira ordem, também apresentou um coeficiente de correlação ajustado com r^2 de 0,9899, ligeiramente menor que o modelo de segunda ordem. O modelo de Weber e Morris de difusão Intrapartícula obteve o coeficiente de correlação mais distante da unidade, com r^2 de 0,8642.

Apesar dos coeficientes de correlação (tabela 10) apresentar um bom ajuste para os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, a diferença entre os modelos que foi relativamente pequena deve ser observada. Porém, afirmar que um modelo é mais ajustado que outro levando em consideração apenas o coeficiente de correlação, pode apresentar erros de interpretação. Segundo Simonin (2016), muitos trabalhos são avaliados de forma inconsistente, pois levam em consideração a capacidade de adsorção no equilíbrio o que segundo o autor não é coerente em um estudo cinético.

A Tabela 11, traz uma interpretação dos dados cinéticos a partir de uma série de equações de erro, apresentadas na seção Análise de Erro (4.9.1.1), como a soma dos quadrados dos erros (SSE), a soma dos erros absolutos (SAE), o erro relativo médio (ARE) e o teste Qui-quadrado (x^2), com intuito de avaliar a qual modelo cinético a adsorção está ocorrendo.

Tabela 11 - Análise de erro dos modelos cinéticos de adsorção

Funções de erro	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Difusão Intrapartícula
SSE	0,791	0,049	384,243
SAE	1,464	0,082	30,816
ARE	1,115	0,273	40,195
x^2	0,114	0,007	56,708
r^2	0,9899	0,9994	0,864

Fonte: o autor (2020)

Como pode ser observado na tabela 11, o modelo com menor erro em quase todas as funções foi o de pseudo-segunda ordem, isso aliado ao coeficiente de correlação linear (0,9994), presumem que o modelo representa a adsorção do azul de metileno no carvão de pneus inservíveis.

O modelo de pseudo-segunda ordem está relacionado com processos de interações eletrostáticas, forças dispersivas e Van der Waals. No item de parâmetros termodinâmicos a ser discutido (7.9.3), a adsorção mostrou-se predominantemente física o que presume uma interação de Van der Waals. O modelo de pseudo-segunda ordem, também foi adotado na adsorção de azul de metileno com carvão de pneus inservíveis, nos trabalhos de Mohd Shaid et al. (2019) e Makrigianni et al. (2015).

Verifica-se na tabela 9 que o modelo de pseudo-segunda ordem obteve a constante da taxa ($k_2 = 0,08 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) relativamente baixa em comparação aos outros modelos ($k_1 = 0,251\text{min}^{-1}$, $k_i = 1,047 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$). Segundo Hubbe et. al. (2019), ocorre uma limitação da taxa quando o modelo é ajustado para a segunda ordem. O termo ao quadrado representa os sítios disponíveis para adsorção no momento t (min). Desta forma, a etapa limitante da velocidade é aquela onde há uma colisão entre dois espaços vazios no material adsorvente. Além disso, o modelo

de segunda ordem presume uma taxa de captação decrescente, pois o incremento causa uma diminuição devido a diferença ($q_e - q_t$). Assim, como o termo é elevado ao quadrado, ocorre uma ampliação da taxa de desaceleração (HUBBE; AZIZIAN; DOUVEN, 2019).

5.9 Estudos da adsorção

5.9.1 Isotermas de Adsorção a 293 K

Os dados experimentais foram correlacionados com as metodologias das isotermas clássicas, conforme a tabela 5 da seção 3.5.3 Isotermas de Adsorção. Desta forma foram aplicadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. A figura 32 apresenta o gráfico com ajuste não linear dos modelos das isotermas.

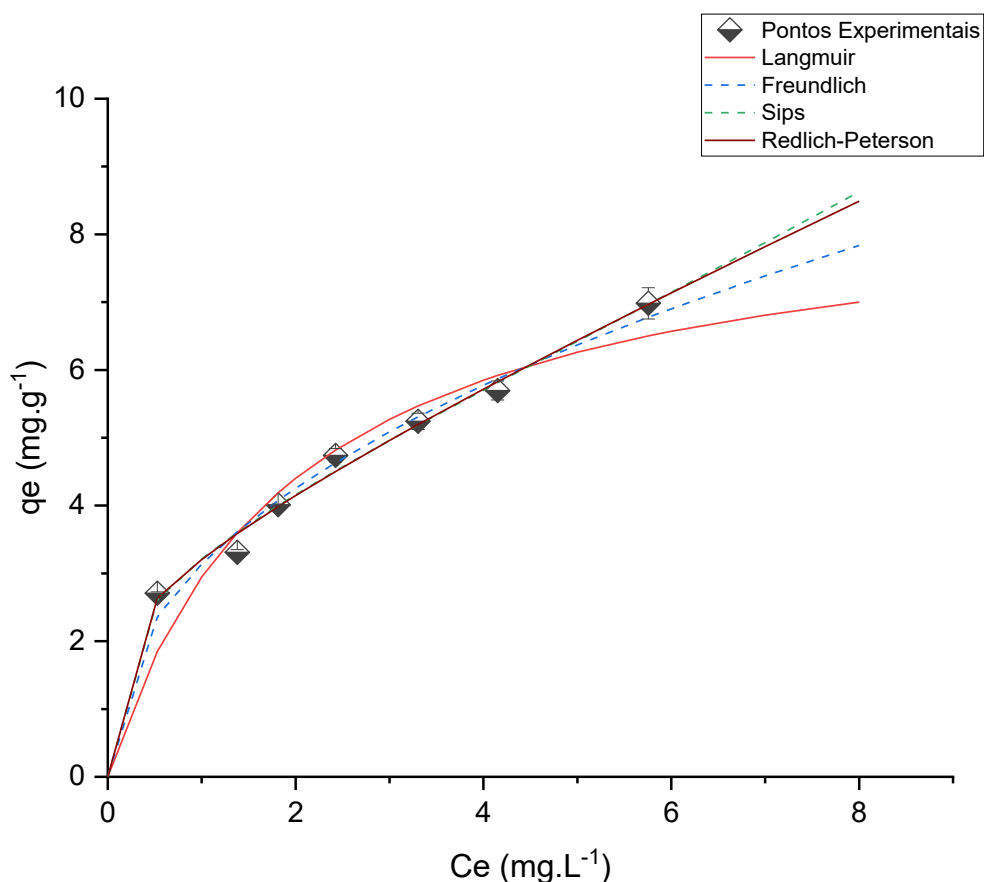


Figura 33 - Gráfico do ajuste não linear dos modelos clássicos de isotermas: Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Aplicados a adsorção de corante com carvão de pneus (CVDA)

Fonte: o autor (2020)

O gráfico da figura 33, constata que a isoterma pode representar um modelo favorável de acordo com a classificação de Freundlich (1907). Desta forma, a massa de corante retida no carvão (CVDA) por unidade de massa do adsorvente, é grande para uma baixa concentração de equilíbrio (NASCIMENTO et al.,2014). A tabela 12 mostra os parâmetros e os coeficientes de correlação das isotermas.

Tabela 12 - - Parâmetros e coeficiente de correlação das isotermas (293K) de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, para o carvão de pneus inservíveis (CVDA)

Modelo	Coeficiente de Correlação	Parâmetros das Isotermas		
Langmuir	$R^2 = 0,9524$	$K_L = 0,510 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$q_{\max} = 8,71 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	
Freundlich	$R^2 = 0,9883$	$K_F = 3,136 \text{ ((mg.g}^{-1}\text{).(L.mg}^{-1}\text{)}^{1/n})$	$n = 2,27$	
Sips	$R^2 = 0,9936$	$K_S = -0,629 \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$	$n = 0,127$	$B = 1,190$
Redlich-Peterson	$R^2 = 0,9938$	$K_{RP} = 0,574 \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$	$arp = 2,631$	$B = 0,189$

Fonte: o autor (2020)

Os dados da tabela 12 demonstram que todas as isotermas propostas obtiveram coeficiente de correlação ajustado aos pontos experimentais. Contudo, os modelos de Sips e de Redlich-Peterson obtiveram um coeficiente de correlação mais próximo da unidade, 0,993 e 0,9934, respectivamente. Este fato pode ocorrer pela similaridade dos modelos matemáticos, visto que ambos correlacionam os modelos de Langmuir e Freundlich, que também se ajustaram bem aos dados da isoterma do carvão de pneus.

O modelo de isoterma de Freundlich teve um bom ajuste com os pontos experimentais, $R^2=0,988$. Desta forma, o parâmetro $n= 2,27$ está dentro da faixa entre $n>1$ e $n<10$, o que representa uma adsorção favorável (NASCIMENTO et al., 2014). Assim, é possível confirmar a observação na área do gráfico (figura 33), a qual o desenvolvimento dos pontos experimentais é aparentemente de uma adsorção favorável e a massa de corante retida no adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio. O modelo de Langmuir, apesar de ser a isoterma com menor coeficiente de correlação $R^2= 0,952$, também obteve um bom ajuste em comparação com outros trabalhos que obtiveram $R^2= 0,899$ (MOHD AZANI et al., 2019) e $R^2= 0,864$ (HOSLETT et al., 2020). O modelo de Langmuir representa uma

adsorção em monocamadas enquanto o modelo de Freundlich, pode ser atribuído a aglomeração de multicamadas em superfícies heterogêneas (MOHD AZANI et al., 2019). Para a adsorção do corante azul de metileno com carvão de pneus inservíveis, a isoterma de multicamadas aparentemente foi mais efetiva.

5.9.2 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos do carvão de pneus inservíveis foram calculados partir dos dados de equilíbrio químico (K_L , q_{max}) obtidos das isotermas Langmuir, em diferentes temperaturas. Os resultados encontrados foram plotados em um gráfico de Van't Hoff de $\ln K_L$ vs T^{-1} (figura 34). Desta forma, a equação da reta foi relacionada com as equações 14 e 15 apresentadas na seção (3.5.5), as quais forneceram os parâmetros termodinâmicos de Energia Livre de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS), respectivamente. Com os resultados encontrados é possível conhecer a espontaneidade do processo de adsorção e se a mesma ocorre de forma predominantemente química ou física.

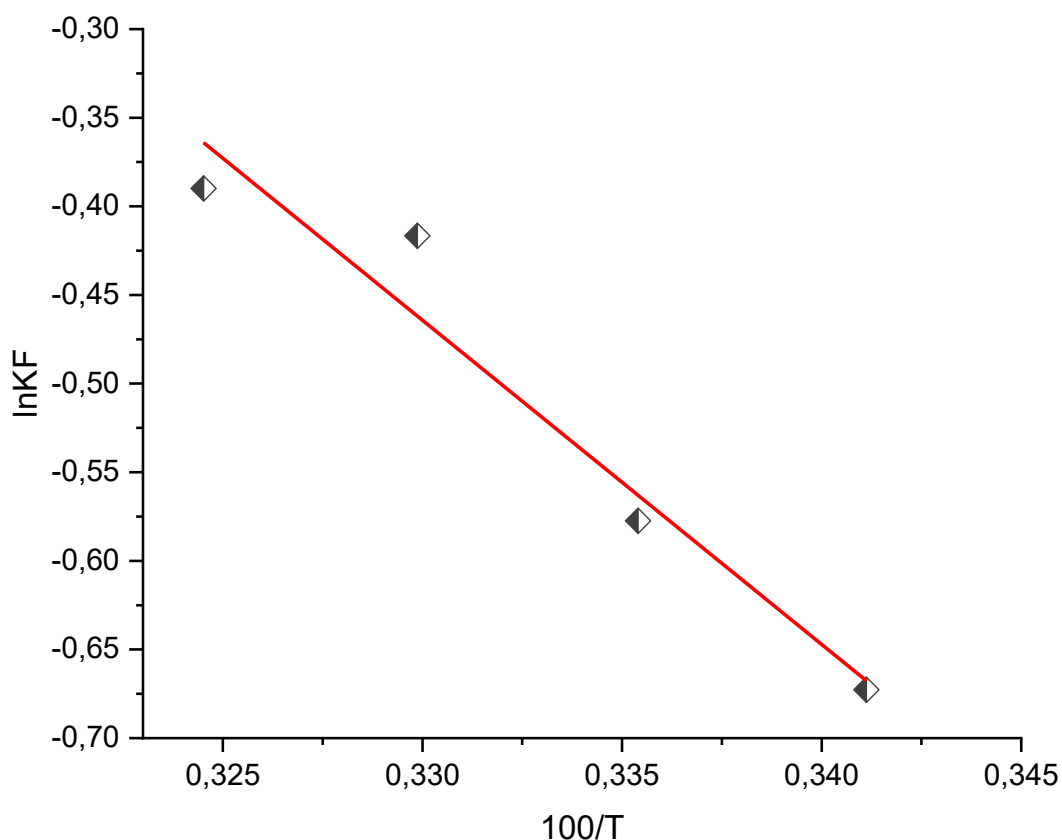


Figura 34 - Ajuste dos dados experimentais com o gráfico de Van't Hoff para obtenção dos parâmetros termodinâmicos.

Fonte: o autor (2020)

O gráfico (figura 34) apresentou uma correlação linear de $r^2 = 0,945$ com equação da reta expressa por $y = -18,276x + 5,567$. A tabela 13 apresenta os parâmetros termodinâmicos do carvão (CVDA), com base na equação da reta obtida do gráfico de Van't Hoff.

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos: Energia Livre de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS) da adsorção do carvão de pneus inservíveis (CVDA)

T (°C)	K_L (L.mg ⁻¹)	q_{max} (mg.g ⁻¹)	ΔG (kJ/molK)	ΔS (kJ/molK)	ΔH (kJ/mol)	r^2
20	0,5103	8,7148	-13,4157	0,0463	0,1519	0,9455
25	0,5614	8,1927	-13,6471			
30	0,6593	7,3083	-13,8786			
35	0,6772	7,2101	-14,1100			

Fonte: o autor (2020)

Verifica-se na tabela 13 que a adsorção entre o corante e o carvão ocorre de forma espontânea, visto que a Energia Livre de Gibbs (ΔG) manteve-se negativa e com pouca variação entre as temperaturas. Estes resultados também foram encontrados por Mohd Shaid et al. (2019) e Makrigianni et al. (2015). Ocorreu um aumento da constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) quando se elevou a temperatura do processo. Contudo, a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) adotou um comportamento inverso mostrando que a variação da temperatura afetou a eficiência do adsorvente, diminuindo a proporção de corante retido no carvão. A redução do q_{max} , ocasionada pela elevação da temperatura está relacionada ao aumento de energia no sistema, que ocorre devido a uma maior agitação molecular na interface sólido-soluto. Desta forma, a entropia do sistema aumenta, ou seja, para que ocorra a adsorção do corante AM na superfície do carvão é necessário que o sistema retire energia, o que foi observado no valor da entalpia (ΔH) na temperatura de 20°C. Segundo Castellan (1986), o sistema pode tolerar um aumento da entropia desde que a entalpia seja positiva o suficientemente para contrabalancear o processo tornando-o espontâneo.

A variação de Entropia (ΔS) apresentou um valor positivo de 0,0463 kJ/molK, o qual sugere um aumento da aleatoriedade da adsorção no decorrer do processo. A Entalpia (ΔH) também apresentou um valor positivo de 0,1519 kJ/mol, confirmando que a adsorção ocorre de forma endotérmica ($\Delta H > 0$) de acordo com a classificação

de Atkins (2012). Esses resultados também foram encontrados por Mohd Shaid et al. (2019) e Makrigianni et al. (2015). Contudo, constata-se que o aumento da temperatura pode influenciar na degradação do corante ocasionando uma elevação dos custos de aplicação em grande escala.

O valor da entalpia de $0,1519 \text{ kJ.mol}^{-1}$ presume que a adsorção ocorre de forma física, indicando que há energia absorvida no processo e que ocorre por meio de interações de Van der Waals. Desse modo, quando a adsorção ocorre de forma física, o aumento de temperatura ocasiona uma diminuição da quantidade adsorvida, o que foi observado neste trabalho. O resultado da adsorção predominantemente de fisissorção, confirma o bom ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem (interação de Van der Waals). O resultado da termodinâmica mostra de fato a interação entre o corante e o adsorvente, por isso deve ser considerada.

6. CONCLUSÃO

O carvão proveniente da degradação térmica de pneus inservíveis obteve um bom resultado na remoção da solução de azul de metileno. O uso do adsorvente pode ser um pilar importante na redução dos custos do processo como também uma alternativa viável para destinação ao final da vida útil dos pneumáticos. Os tratamentos iniciais de desmineralização ácida e ativação com vapor d'água sob pressão foram fundamentais na limpeza superficial do material e na desobstrução dos poros. Desta forma, houve uma redução e eliminação de alguns minerais inorgânicos, promovendo um aumento na porcentagem de carbono de 83% para 85%. As etapas de caracterizações demonstram o sucesso obtido na remoção destes compostos. O carvão estudado apresentou heterogeneidade em sua composição, ocasionada pela pirólise completa dos pneus inservíveis. Deste modo, constata-se que a separação das partes do pneu pode tornar o material mais uniforme, contudo, o viés do trabalho também está ligado com a destinação de um resíduo e não apenas de uma parte do mesmo. O adsorvente apresentou um diâmetro inferior a 150 μm com um ponto de carga zero na faixa de 5,80 (CVDA), o que contribuiu para processo de adsorção. A elevada área de contato somado a atração eletrostática entre o carvão e a solução com corante (pH 7), foram fundamentais para que a cinética da reação de adsorção ocorresse de forma rápida e espontânea. Com aproximadamente 50 min atingiu-se capacidade de adsorção de equilíbrio ($q_e = 7,576 \text{ mg.g}^{-1}$), assim, conclui-se que o material apresenta uma adsorção favorável do corante azul de metileno, mesmo não apresentando uma composição uniforme. A utilização do carvão de pneus inservíveis como adsorvente para remoção de corantes remanescentes no meio aquoso das industriais, mostra que é possível destinar um resíduo de grande impacto ambiental o direcionando para a produção de um mitigador da poluição em corpos hídricos.

Sugestão Trabalhos Futuros

Avaliar as características de porosidade e área superficial deste carvão através de BET.

Propor um método de separação do adsorvente da solução com maior eficiência.

Analisar a toxicidade do material, visto que possui um bom potencial para o tratamento de efluentes.

Avaliar se este material também apresentará capacidade adsortiva em um universo maior de resíduos que contenham outros corantes que se assemelhem àqueles empregados em indústrias têxteis por exemplo.

Propor estudos mais amplos de modelagem de adsorção com este material, para avaliar os mecanismos cinéticos neste processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACS. American Chemical Society. **Division of the History of Chemistry and The Office of Communications**, p. 8, 1998.
- AGARWAL, S. et al. Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on Ephedra strobilacea saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 208–218, 2016.
- ANIP. Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. **Indústria nacional de pneus ultrapassa meta de destinação do Ibama Destinação**. 2018. Disponível em: <<https://www.reciclanip.org.br/destinados/>>. Acesso em: 26 maio 2019a.
- ANIP. Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. **História do Pneu**. Disponível em: <<http://www.anip.org.br/historia-e-fabricacao/>>. Acesso em: 26 abril. 2019b.
- ARIYADEJWANICH, P. et al. Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste tyre. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 474–478, Maio 2003.
- ATKINS, P. W. Físico-química. **Primeira Lei da Termodinâmica**. 8. ed. ed. Rio de Janeiro: p.411,2012.
- AUGUSTYN, A. et al. **Tire Britannica**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/technology/tire#accordion-article-history>>. Acesso em: 26 abril. 2019.
- AYLÓN, E. et al. Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1–2, p. 210–214, maio 2007.
- BELLIS, M. **John Dunlop e Charles Goodyear: os inventores dos pneus**. Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/john-dunlop-charles-goodyear-tires-1991641>>. Acesso em: 26 abr. 2019.
- BRADLEY, L. G. et al. **Economic Analysis of the Rubber Tire Manufacturing MACT Final Report Prepared for**.p.48, 2000.
- BRIDGESTONE. **Bridgestone explica as estruturas e materiais que compõem os pneus**. Disponível em: <<https://www.bridgestone.com.br/pt/sobre-nos/noticias/estruturas-materiais-pneus>>. Acesso em: 31 maio. 2019.
- CARMO, EL.; OLIVEIRA, R.; ANDRADE, L. **Pneu novo tem prazo de validade?** Disponível em: <<https://www.noticiasautomotivas.com.br/pneu-novo-tem-prazo-de-validade/>>. Acesso em: 31 maio. 2019.

- CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. **Fundamentos de Físico-química**, p. 527, 1986.
- ČEROVIĆ, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, n. 1–3, p. 1–6, 2007.
- CHERIFI, H.; FATIHA, B.; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 52–59, 2013.
- CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Adsorption Kinetic Modeling of Safranin onto Rice Husk Biomatrix Using Pseudo-first- and Pseudo-second-order Kinetic Models: Comparison of Linear and Non-linear Methods. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 39, n. 3, p. 274–282, 2011.
- COLOM, X. et al. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. **Polymer Testing**, v. 52, p. 200–208, 2016.
- CONAMA. RESOLUÇÃO No 416, DE 30 DE SETEMBRO DE 2009. **Resolução**, p. 1–20, 2009.
- COSTA, J. T. Reaproveitamento de sucata de pneus. Inviabilidade técnica ou econômica? **ABLP - Associação Brasileira de Limpeza Pública**, v. 56, p. 24–30, 2001.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.
- DAHLAN, N. A.; NG, S. L.; PUSHPAMALAR, J. Adsorption of methylene blue onto powdered activated carbon immobilized in a carboxymethyl sago pulp hydrogel. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 4, p. 1–11, 20 jan. 2017.
- DARMSTADT, H.; ROY, C.; KALIAGUINE, S. Characterization of pyrolytic carbon blacks from commercial tire pyrolysis plants. **Carbon**, v. 33, n. 10, p. 1449–1455, 1995.
- DOBROTĂ, D.; DOBROTĂ, G.; DOBRESCU, T. Improvement of waste tyre recycling technology based on a new tyre markings. **Journal of Cleaner Production**, v. 260, 2020.
- DOĞAN, M. et al. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1–3, p. 89–101, 2006.
- FAUST, S. D., & ALY, O. M. Elements of Surface Chemistry. In **Adsorption Processes for Water Treatment**. Elsevier. p. 1–23, 1987.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

- FREITAS, S. S.; NÓBREGA, C. C. Os benefícios do coprocessamento de pneus inservíveis para a indústria cimenteira. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 293–300, 2014.
- FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, 1907.
- FRIBORSKY, W.; VIKLICKY, J. Dne Sn'í N'Azor Na P R'í Cinu Malign'ího N'Adorov'Eho Bujen'í. **Acta chirurgiae orthopaedicae et traumatologiae Cechoslovaca**, v. 30, n. 4, p. 275–278, 1963.
- GALVAGNO, S. et al. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: Preliminary experimental results. **Waste Management**, v. 22, n. 8, p. 917–923, 2002.
- GARBIM, V. J. Borrachas – Tecnologia, características, compostos e aplicações. **Elastotec Indústria e Comércio de Artefatos de Borracha Ltda**. Sorocaba – SP. p. 528, 2014.
- GAUTAM, R. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Kinetics and Equilibrium Isotherm Modeling: Graphene-Based Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals From Water. **Nano materials for Wastewater Remediation**. p. 79-109, 2016.
- GÓMEZ-HERNÁNDEZ, R.; PANECATL-BERNAL, Y.; MÉNDEZ-ROJAS, M. Á. High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires. **Heliyon**, v. 5, n. 7, 2019.
- GOMIDE, R. Operações com Sistemas Sólidos Granulares. **Operações Unitárias**. São Paulo - SP p. 298, 1980.
- HAMADI, N. et al. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, n. 2, p. 95–105, 15 out. 2001.
- HAMEED, B.; DIN, A.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 819–825, 22 mar. 2007.
- HOSLETT, J. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by biochar prepared from the pyrolysis of mixed municipal discarded material. **Science of the Total Environment**, v. 714, p. 136832, 2020.
- HUBBE, M. A.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7582–7626, 2019.
- HWA SHIN SPECIAL TEXTILE FILTER CO. **Hwa Shin filter bag, filter cloth and technical textile**. Disponível em: <<http://www.hstextil.com/tire.html>>. Acesso em: 15 junho. 2019.

- LEBLANC, J. L. et al. Plasticizing properties of heavy oils obtained from vacuum pyrolysis of used tires. 1996.
- LEE, W. H. et al. Surface analysis of carbon black waste materials from tire residues. **Applied Surface Science**, v. 141, n. 1–2, p. 107–113, 1999.
- LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.
- LIN, J. H.; WANG, S. B. An effective route to transform scrap tire carbons into highly-pure activated carbons with a high adsorption capacity of ethylene blue through thermal and chemical treatments. **Environmental Technology and Innovation**, v. 8, n. October, p. 17–27, 2017.
- LOLOIE, Z. et al. Carbonization and CO₂ activation of scrap tires: Optimization of specific surface area by the Taguchi method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 2, p. 366–375, 2017.
- LOPES, G. L. et al. Estudo da Viabilidade de Reciclagem de Pneus e Seu Uso na Fabricação de Asfalto. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**. V.6. p. 32-36, 2010.
- LÓPEZ, F. A. et al. Preparation and characterization of activated carbon from the char produced in the thermolysis of granulated scrap tyres. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 63, n. 5, p. 534–544, 2013.
- MAKRIGIANNI, V. et al. Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 574–582, 2015.
- MARTÍNEZ, J. D. et al. Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding. **Waste Management**, v. 85, p. 574–584, 2019.
- MARTÍNEZ, J. D.; MURILLO, R.; GARCÍA, T. Production of carbon black from the waste tires pyrolysis. **Bol. Grupo Español Carbón**, n. i, p. 10–14, 2013.
- MASHILE, G. P. et al. Recyclable magnetic waste tyre activated carbon-chitosan composite as an effective adsorbent rapid and simultaneous removal of methylparaben and propylparaben from aqueous solution and wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. Julio 2019, p. 101011, 2020.
- MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Planos de gestão de resíduos sólidos: Manual de Orientação**. p.157, 2012.
- MMA. MEC; IDEC. Manual de Educação para o Consumo Sustentável. **Consumers International/ MMA/ MEC/ IDEC**. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/dmdocuments/publicacao8>>. Acesso em: 1 junho. 2019. p. 162, 2012.

- MOBENSANI. **Fabricação da Borracha – Matéria-prima de alta qualidade – InfoCar**. Disponível em: <<http://infocarmobensani.com.br/pitstop-mobensani/fabricacao-da-borracha-materia-prima-de-alta-qualidade/>>. Acesso em: 17 maio. 2019.
- MOGOLODI DIMPE, K.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P. N. Microwave assisted solid phase extraction for separation preconcentration sulfamethoxazole in wastewater using tyre based activated carbon as solid phase material prior to spectrophotometric determination. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 188, p. 341–348, 2018.
- MOHD AZANI, N. F. S. et al. Characterisation and kinetic studies on activated carbon derived from rubber seed shell for the removal of methylene blue in aqueous solutions. **Journal of Physical Science**, v. 30, n. 2, p. 1–20, 2019.
- MOHD SHAID, M. S. H.; ZAINI, M. A. A.; NASRI, N. S. Evaluation of methylene blue dye and phenol removal onto modified CO₂-activated pyrolysis tyre powder. **Journal of Cleaner Production**, v. 223, p. 487–498, 2019.
- MUI, E. L. K. et al. Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, n. 1–3, p. 287–294, 2010.
- MUI, E. L. K.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 151–158, 2010.
- MUI, E. L. K.; KO, D. C. K.; MCKAY, G. Production of active carbons from waste tyres a review. **Carbon**, v. 42, n. 14, p. 2789–2805, 2004.
- MURILLO, R. et al. The application of thermal processes to valorise waste tyre. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 2, p. 143–147, 2006.
- NALINI, J. R. **Ética Ambiental**. Millenium ed. p.347, 2001.
- NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará**. p. 256, 2014.
- NIETO-MÁRQUEZ, A. et al. Selective adsorption of Pb²⁺, Cr³⁺ and Cd²⁺ mixtures on activated carbons prepared from waste tires. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1060–1067, 2017.
- NUNES, M. R. et al. Active carbon preparation from treads of tire waste for dye removal in waste water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 11, p. 2027–2035, 2011.
- PARRA, C. V.; NASCIMENTO, A. P. B.; FERREIRA, M. L. Reutilização e reciclagem de pneus, e os problemas causados por sua destinação incorreta. **Encontro Latino Americano de Iniciação Científica**. p. , 1–5.

- PINHEIRO, E. G. Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus. **Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**. p. 144, 2001.
- PINHO, E. B. ; OTZ, E. P. ;; BORGES, L. E. P. Reciclagem Química de Pneus Inservíveis: Recuperação de Frações Líquidas Via Pirólise Térmica e Catalítica. **Revista Virtual de Química**. V.10. p.1420-1437, 2018.
- QUEK, A.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Methylene Blue Sorption onto Oxygenated Pyrolytic Tire Char: Equilibrium and Kinetic Studies. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, n. 9, p. 833–841, set. 2011.
- RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, maio 2010.
- RASHID, J. et al. Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue. **Science of the Total Environment**, v. 671, p. 369–376, 2019.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois, Chicago**, p. 13, 2004.
- REVITAS DOS PNEUS. **Vida útil dos pneus: manutenção é essencial - Revista dos Pneus**. Disponível em:
<<http://www.revistadospneus.com/pt/index.php/pneus/pneus-empresas/item/1979-vida-util-dos-pneus-manutencao-e-essencial>>. Acesso em: 31 maio. 2019.
- ROUSE, M. W. **RUBBER RECYCLING**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2010.
- RYMS, M. et al. Pyrolysis process of whole waste tires as A biomass energy recycling. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 20, n. 1, p. 93–107, 2013.
- SALEH, T. A.; AL-SAAD, A. A.; GUPTA, V. K. Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange. **Journal of Molecular Liquids**, v. 191, p. 85–91, mar. 2014.
- SALEH, T. A.; DANMALIKI, G. I. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: Kinetics and isotherms evaluation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 9–19, 2016.
- SAN MIGUEL, G.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J. A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. **Carbon**, v. 41, n. 5, p. 1009–1016, 2003.
- SENG-EIAD, S.; JITKARNKA, S. Untreated and HNO₃-treated pyrolysis char as catalysts for pyrolysis of waste tire: In-depth analysis of tire-derived products

- and char characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 151–159, 2016.
- SHULMAN, V. L. Tire Recycling. **Waste**, p. 489–515, 2019.
- SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016.
- SINDICATO DAS EMPRESAS DE REVENDA E PRESTAÇÃO DE SERVIÇOS DE REFORMA DE PNEUS E SIMILARES. **Manual TWI - Informações técnicas sobre pneus**. p. 39, 2012.
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.
- SONG, X. H. et al. Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste tyre. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 474–478, maio 2012.
- TENG, H.; LIN, Y. Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, p. 167–174, 2002.
- TENG, H.; LIN, Y. C.; HSU, L. Y. Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 50, n. 11, p. 1940–1946, 2000.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. The development of adsorption technology. **Adsorption Technology & Design**, p. 1–7, 1998.
- TIEN, C. Batch Adsorption Models and Model Applications. **Introduction to Adsorption**. p.119-153, C.5, 2019.
- TRUBETSKAYA, A. et al. Removal of phenol and chlorine from wastewater using steam activated biomass soot and tire carbon black. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 846–856, 2019.
- WANG, M. et al. Comparative pyrolysis behaviors of tire tread and side wall from waste tire and characterization of the resulting chars. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. October 2018, p. 364–371, 2019.
- ZHANG, X. et al. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2301–2310, 2008.
- ZHANG, X. et al. Upgrading pyrolytic residue from waste tires to commercial carbon black. **Waste Management and Research**, n. 79, 2018.

ANEXO I - ORIGEM DO MATERIAL



Figura 35 - Trituração dos pneus inservíveis
Fonte: o autor (2017).



Figura 36 - Reatores de pirólise
Fonte: o autor (2017).



Figura 37 - Carvão de pneus inservíveis
Fonte: o autor (2017).

ANEXO II - EDS PONTUAL DO CVB, CVDA E CVDAU

Tabela 14 - Porcentagem em massa dos elementos presentes no CVB detectados no EDS

Elementos	Espectro "a" (W%)	Espectro "b" (W%)	Espectro "c" (W%)	Espectro "d" (W%)	Espectro "e" (W%)
C	25,66	34,7	64,61	88,06	85,93
S	0,25	18,24	11,61	1,03	2,76
O	1,19	3,38	2,89	7,05	4,57
Si	0,22	0,3	0,33	1,69	1,92
Fe	71,26	43,06	14,99	-	-
Cu	0	0	0,37	0,01	0,07
Mn	0,64	0,32	-	-	-
Zn	0,7	-	4,65	1,41	3,91
Al	0,09	-	-	0,09	0,12
Na	-	-	0,55	0,18	0,49
Mg	-	-	-	0,09	0,07
Ca	-	-	-	0,11	0,09
Total	100	100	100	100	100

Fonte: o autor (2020).

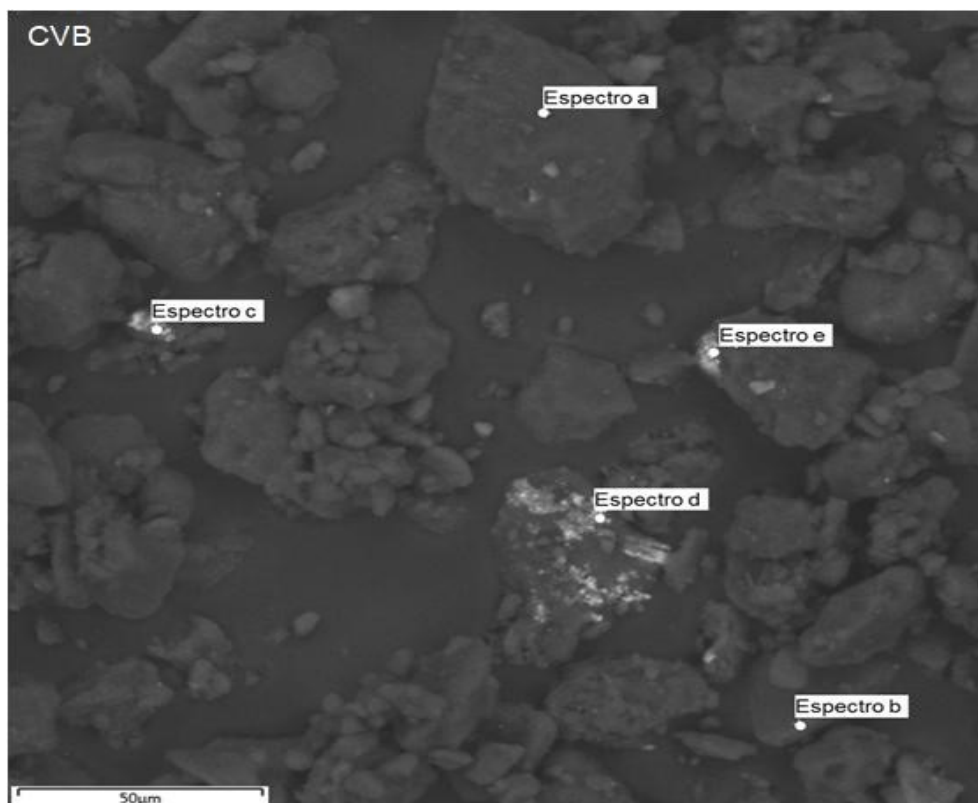


Figura 38 - Espectros EDS Pontual CVB

Tabela 15 - Porcentagem em massa dos elementos presentes no CVDA detectados no EDS

Elementos	Espectro "a" (W%)	Espectro "b" (W%)	Espectro "c" (W%)	Espectro "d" (W%)	Espectro "e" (W%)
C	53,76	91,87	89,63	26,03	21,71
S	21,96	1,54	1,18	3,71	3,26
O	0,83	3,44	6,72	20,95	14,71
Si	0,42	1,76	1,57	15,31	18,97
Cu	3,42	0,17	0,01	0,04	0
Zn	9,89	1,21	0,77	-	-
Al	-	-	0,12	0,33	0,16
Ag	-	-	-	26,63	33,88
Na	-	-	-	3,67	3,27
Mg	-	-	-	1,03	0,86
Ca	-	-	-	2,31	3,19
Fe	9,73	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100

Fonte: o autor (2020).

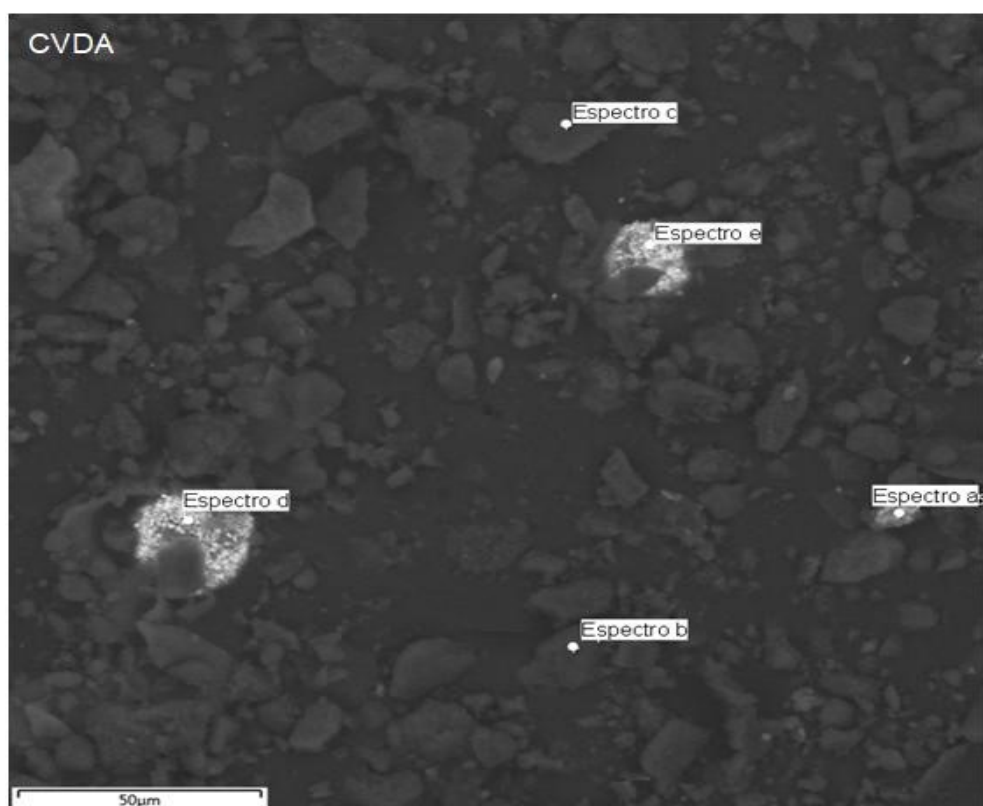


Figura 39 - Espectros EDS Pontual CVDA

Tabela 16 - Porcentagem em massa dos elementos presentes no CVDAU detectados no EDS

Elementos	Espectro "a" (W%)	Espectro "b" (W%)	Espectro "c" (W%)	Espectro "d" (W%)	Espectro "e" (W%)
C	92,33	91,86	49,17	60,69	36,63
S	1,38	1,28	13,37	8,95	9,13
O	4,31	5,01	0,81	7,24	2,62
Si	0,78	1,36	1,32	0,54	1,75
Fe	0,31	-	33,88	10,4	-
Cu	0	0,01	0,42	2,8	0
Zn	0,69	0,41	0,92	8,99	-
Al	-	0,07	0,1	-	-
Na	0,12	-	-	-	-
Mg	0,07	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	49,87
Mn	-	-	-	0,4	-
Total	100	100	100	100	100

Fonte: o autor (2020).

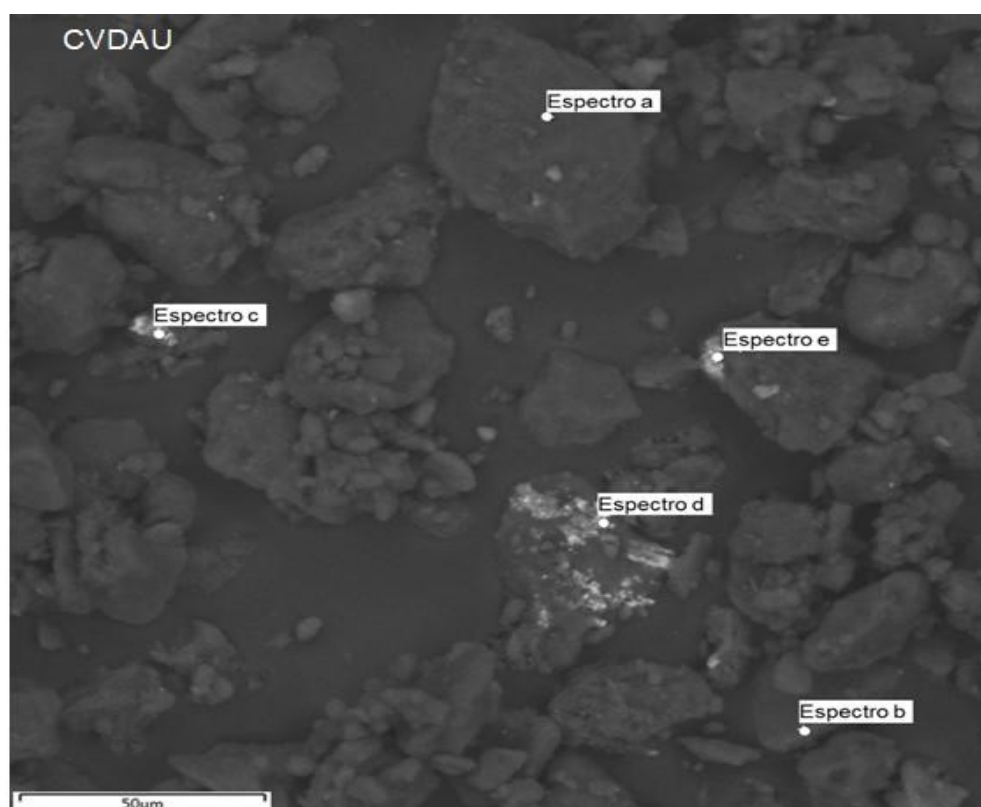


Figura 40 - Espectros EDS Pontual CVDAU