



EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DO NEGRO DE FUMO NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

G. S. JACINTO¹, H. A. G. BAZANI², R. G. HEINECK¹ e G. I. ALMERINDO¹

¹ Universidade do Vale do Itajaí, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química

E-mail para contato: g-serpa@hotmail.com

RESUMO – A comunidade acadêmica tem direcionado esforços em estudos relacionados a adsorventes alternativos provenientes de resíduos industriais, visando a diminuição de custos no processo de adsorção, já que o carvão ativado comercial apresenta alto valor de mercado. Nesse contexto, a presente proposta tem como objetivo utilizar o negro de fumo obtido da pirólise de pneus, um resíduo da Empresa RODE Removedora, para a remoção do azul de metileno de soluções aquosas. Avaliou-se o efeito do tratamento térmico do negro de fumo (400 °C/30min e 400 °C/15min). Foi obtida para a amostra 400 °C/15min uma área superficial, diâmetro de poro e volume de poro de 66,98 m².g⁻¹, 3,32 nm e 0,32 cm³.g⁻¹, respectivamente. Esta área superficial foi inferior a apresentada na literatura para o tratamento térmico de 400 °C/30min. Realizou-se mais caracterizações (ponto de carga zero e calorimetria diferencial de varredura) para a amostra tratada a 400 °C/30min, complementando os dados da literatura. Os ensaios realizados com objetivo de avaliar a isoterma de adsorção, também complementando os estudos cinéticos da literatura, foram executados com diferentes concentrações das soluções de azul de metileno (5 à 1000 mg.L⁻¹). Para a solução de azul de metileno de 25 mg.L⁻¹ obteve-se uma remoção de azul de metileno de 89 % e 61 % com os adsorventes 400 °C/30min e 400 °C/15min, respectivamente. O modelo de isoterma que mais se ajustou ao processo de adsorção foi o de Langmuir.

1. INTRODUÇÃO

Desde muito tempo a indústria têxtil está presente de forma significativa na sociedade, sendo assim, além da diversidade de produtos tem-se um expressivo quantitativo de corantes orgânicos em seus efluentes (GUARATINI; ZANONI, 2000). Estima-se que a produção anual de corantes é de 7.10⁵ toneladas, sendo que 10 a 50 % são destinados para efluentes (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Nesse contexto, é imprescindível que métodos de tratamentos sejam aplicados para que haja uma redução desses contaminantes, atendendo a Legislação vigente (COOPER, 1995).

O azul de metileno é comumente utilizado como molécula modelo para estudos de adsorção, contribuindo para a compreensão da remoção de corantes em efluentes com diferentes tipos de adsorventes (LIU *et al.*, 2012). A literatura é ampla quanto aos processos tecnológicos de tratamentos para a remoção do azul de metileno, assim depreende-se os



estudos de Liu *et al.* (2012) em que utiliza grafeno como adsorvente. Já Leal *et al.* (2012) fez uso de resíduo de babaçu para o processo de adsorção. Júnior *et al.* (2017) removeu o azul de metileno pelo método da eletrofloculação.

Outro setor que pode trazer danos ao meio ambiente é o automobilístico, em especial, devido aos pneus descartados. Sabe-se que estes são de difícil decomposição e quando classificados como inservíveis, não apresentam mais nenhuma utilidade. Mais detalhadamente, há uma série de materiais que o constituem, dentre estes: borracha natural e sintética, negro de fumo e aditivos. Através da decomposição química, pirólise, é possível recuperar o negro de fumo, por exemplo, destinando-o a outras utilidades (PINHO; OTZ; BORGES, 2018).

Visando o estudo de adsorventes alternativos (SHAH *et al.*, 2006) que possam atuar na remoção de corantes orgânicos, tal qual a molécula modelo de azul de metileno, amplia-se no presente trabalho os estudos do nosso grupo de pesquisa envolvendo o negro de fumo, proveniente da Empresa RODE Removedora, como adsorvente (HEINECK *et al.*, 2018). Recentemente foram realizados estudos cinéticos com tal adsorvente tratado termicamente a 400 °C/30min cujo tempo de equilíbrio foi de 25 minutos, com uma remoção de aproximadamente 100 % do azul de metileno na concentração 12 mg.L⁻¹. É apresentado no presente trabalho o efeito do tratamento térmico do negro de fumo e o estudo das isotermas de adsorção.

1.1. Negro de Fumo

De acordo com a Associação Internacional do Negro de Fumo (2016), o negro de fumo é um material carbonáceo, amorfo, insolúvel em água e solventes, que pode ser obtido através da combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos. A sua composição apresenta um teor de carbono entre 83 a 99 %.

O negro de fumo comercial e o obtido pela pirólise apresentam uma sutil diferença com relação à sua estrutura química. Em decorrência da decomposição térmica (pirólise), o aumento da temperatura favorece a presença de ligações duplas do tipo C=O e de oxigênio ligado ao enxofre (DARMSTADT; ROY, KALIAGUINE, 1994). Ademais, os processos de pirólise podem ser de diferentes formas resultando em material carbonáceo com diferentes características (SUN *et al.*, 1997; MUI *et al.*, 2010; LIN; TENG, 2002; BETANCUR; MARTÍNEZ; MURILLO, 2009). Portanto, a caracterização do negro de fumo é sempre essencial (LEIFELD, 2007).

Com relação ao uso do negro de fumo como adsorvente, este apresenta um grande potencial. Shah *et al.* (2006), comprovaram que o negro de fumo teve uma maior capacidade de remoção do azul de metileno do que o carvão ativado. Alamo-nole, Perales-perez e Roman-velazquez (2011), relatam sua boa eficiência na remoção de compostos orgânicos, tais como, o xileno e tolueno. Já Zhu e Zheng (2016), constataram que o negro de fumo apresentou bons resultados na adsorção de metano.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Tratamento Térmico do Negro de Fumo

A amostra obtida do processo de pirólise da Empresa RODE Removedora foi submetida a um tratamento térmico na mufla (QUIMIS – modelo Q318) por um período de 30 minutos (400 °C), conforme descrito na literatura (HEINECK *et al.*, 2018). Com o propósito de verificar o efeito do tratamento térmico no processo de adsorção foi preparada uma outra amostra com tratamento térmico de 400 °C/15min. As amostras preparadas a 400 °C por 30 minutos, assim como, por 15 minutos estão nomeadas como, NF30 e NF15, respectivamente.

2.2. Caracterização Físico-Química

Área superficial, tamanho e volume de poro: A amostra foi submetida a um tratamento térmico sob vácuo (130 °C/1 h) para a determinação das propriedades texturais no equipamento Nova 2200e (Quantachrome) via adsorção de N₂ (g) à -196 °C. Os valores das áreas superficiais específicas foram determinados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), e a distribuição de diâmetro médio e volume de poros foram calculados de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H).

Ponto de carga zero (PCZ): Foram utilizados 50 mg do adsorvente e 20 mL de solução aquosa de NaCl (0,05 mol.L⁻¹). A faixa de pH avaliada foi entre 1 a 11, sendo utilizadas soluções de HCl e NaOH (1 mol.L⁻¹) para aferir cada pH. A mistura permaneceu sob agitação constante no equipamento da FINEPCR (CR300) com temperatura ambiente e no tempo de contato de 24 horas. Ao final, a mistura foi centrifugada (FANEM – modelo 206) em 3600 rpm por 5 minutos, sendo medido o pH do sobrenadante no pHmetro da GEHAKA (PG1800).

Calorimetria diferencial de varredura (DSC): Realizou-se no equipamento DSC Q20 (TA Instruments) sob atmosfera inerte (Hélio) na vazão de 50 mL.min⁻¹ e rampa de aquecimento (10 °C.min⁻¹) até atingir a temperatura de 400 °C.

2.3. Isoterma de adsorção

Para obtenção da isoterma de adsorção em sistema batelada foram utilizados 100 mg de adsorvente e 50 mL da solução aquosa de azul de metileno em determinadas concentrações (5, 12, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg.L⁻¹), sendo estas colocadas sob agitação na mesa agitadora (MARCONI – modelo MA140), por 25 minutos a 25 °C. Após o período de agitação, as amostras foram centrifugadas (FANEM – modelo 206) a 3600 rpm por 5 minutos. Por fim, para analisar a concentração final foi feita a leitura da absorbância (664 nm) no espectrofotômetro UV-vis (INSTRUTHERM – modelo 2000A). Uma curva de calibração foi utilizada para determinação da concentração através da absorbância medida.

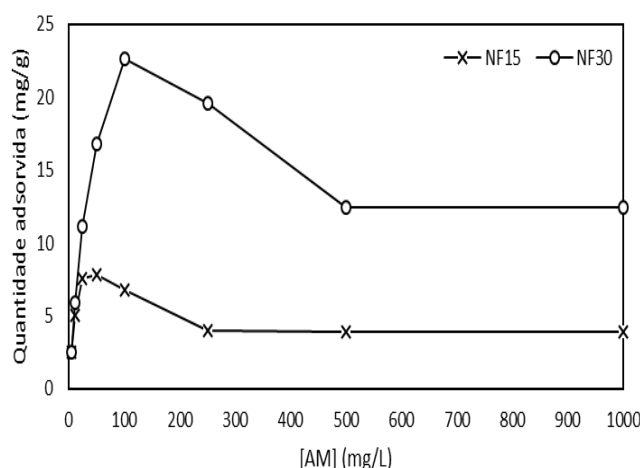
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi obtida uma área superficial de 66,98 m².g⁻¹ para o negro de fumo com tratamento térmico de 400 °C/15min. Em contrapartida, a área superficial do NF30 submetido ao tratamento térmico conforme Heineck *et al.* (2018), apresentou um valor de 96,00 m².g⁻¹. Em seu estudo Heineck *et al.* (2018) não apresentou estudos mais detalhados das propriedades texturais. Nesse contexto, determinou-se diâmetro de poro (3,32 nm) e volume de poro (0,32

$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) do NF15. O valor do diâmetro de poro encontrado permite a difusão da molécula de azul de metileno na estrutura interna do poro, uma vez que o seu diâmetro cinético é de 0,9 nm (LI *et al.*, 2011). As áreas superficiais estão na faixa encontrada na literatura, entre 6 a $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (GOULART, 1999).

No Gráfico 1, estão dispostos os dados utilizados para o cálculo do modelo da isoterma. O máximo de adsorção foi de aproximadamente 23 mg.g^{-1} referente ao tratamento térmico (NF30) feito segundo a metodologia de Heineck *et al.* (2018). No entanto, para o tratamento térmico do NF15 o valor encontrado foi de apenas 8 mg.g^{-1} . O modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Na literatura, encontrou-se outros valores a respeito da capacidade máxima de adsorção do azul de metileno. Assim, têm-se os estudos de Liu *et al.* (2012) em que obtiveram uma capacidade de $153,85 \text{ mg.g}^{-1}$ utilizando grafeno como adsorvente. Já Oliveira, Silva e Viana (2013), atingiram uma capacidade de $72,14 \text{ mg.g}^{-1}$, tendo como adsorvente caulinita natural.

Gráfico 1 – Isotherma de adsorção.



Já que o NF30 se mostrou superior ao NF15, possivelmente, devido a maior área superficial encontrada deu-se andamento as demais caracterizações somente para o NF30.

Conforme o Gráfico 2, o valor de PCZ obtido para o NF30 foi de 7,08. Portanto, em pH da solução acima do valor encontrado do PCZ tem-se que substâncias catiônicas, tal como o azul de metileno, são mais facilmente adsorvidas pelo sólido (LIU *et al.*, 2012).

Verifica-se no Gráfico 3 que o primeiro evento de transição térmica ocorre em $173,66^\circ\text{C}$ (pico exotérmico). Já um segundo pico ocorreu em $318,05^\circ\text{C}$. De acordo Arockiasamy *et al.* (2012) essas temperaturas estão relacionadas com a degradação de produtos orgânicos que apresentam pontos de ebulição inferiores a 300°C , como é o caso dos óleos formados no processo de pirólise. Esses dados corroboram com os apresentados por Heineck *et al.* (2018) que observou a presença de óleo, sugerindo um tratamento térmico antes da aplicação do negro de fumo, conforme realizado no item 2.1. Um outro fato que pode estar relacionado a menor capacidade de adsorção para o NF15 é a presença de resíduos de óleo devido tratamento térmico não adequado.

Gráfico 2 – Ponto de carga zero (PCZ).

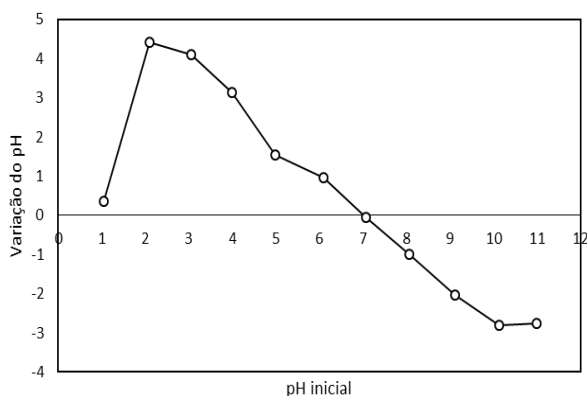
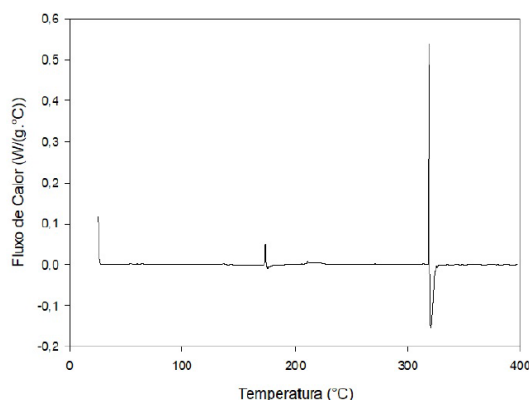


Gráfico 3 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC).

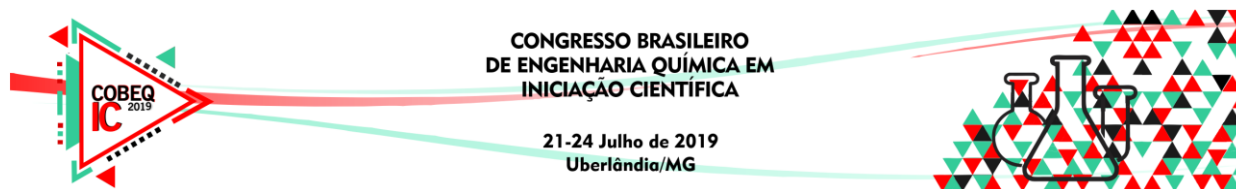


4. CONCLUSÃO

O presente estudo apresentou a aplicação do negro de fumo proveniente da Empresa RODE Removedora como um adsorvente alternativo para a remoção de azul de metileno de soluções aquosas sintéticas. Visto que os processos de pirólise podem inferir em diferentes características de negro de fumo tem-se a caracterização como ferramenta essencial. Nesse contexto, as propriedades texturais avaliadas apresentaram características suficientes para a utilização do negro de fumo como adsorvente cujo tratamento térmico de 400 °C/30min, possibilitou uma remoção máxima de cerca de 89 % do azul de metileno (25 mg.L⁻¹).

5. REFERÊNCIAS

- ALAMO-NOLE, L. A.; PERALES-PEREZ, O.; ROMAN-VELAZQUEZ, F. R. Sorption study of toluene and xylene in aqueous solutions by recycled tires crumb rubber. *J. Hazard. Mater.*, v. 185, n. 1, p.107-111, 2011. Elsevier BV.
- AROCKIASAMY, A. *et al.* TG–DSC–FTIR–MS study of gaseous compounds evolved during thermal decomposition of styrene-butadiene rubber. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 111, n. 1, p.535-542, 2012. Springer Nature.
- ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DO NEGRO DE FUMO - AINC. *Guia do Utilizador do Negro de Fumo*. 2016.
- BETANCUR, M.; MARTÍNEZ, J. D.; MURILLO, R. Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂. *J. Hazard. Mater.*, v. 168, n. 2-3, p.882-887, 2009. Elsevier BV.
- COOPER, P. Color in Dyehouse Effluents, *J. Soc. Dyer Colour.*, Bradford, U.K., 1995.
- DARMSTADT, H.; ROY, C.; KALIAGUINE, S. ESCA characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires. *Carbon*, v. 32, n. 8, p.1399-1406, 1994. Elsevier BV.
- GOULART, E. A. Reciclagem Energética de Pneus Automotivos Através de Reator de Leito Fluidizado: Uma Proposta para a Questão Ambiental. 1999. 101 f. Dissertação



- (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Departamento de Saneamento e Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- HEINECK, R. G. *et al.* Caracterização de negro de fumo obtido a partir da pirólise de pneus e aplicação na adsorção de azul de metileno. In: ENCONTRO SUL BRASILEIRO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA, 2., 2018, Foz do Iguaçu. Anais... . Foz do Iguaçu: CREA, 2019. v. 1, p. 54 - 55.
- JÚNIOR, J. C. A. *et al.* Tratamento de efluente sintético de corante azul de metileno por eletrofloculação. *J. Produc. Eng.*, São Mateus, v. 3, n. 3, p.105-113, 2017.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *J. Environ. Manage.*, v. 128, p.949-963, 2013. Elsevier BV.
- LEAL, P. V. B. *et al.* Study of adsorption of methylene blue dye in waste babaçu. *J. Biotech. Biodivers.*, Gurupi, v. 3, n. 4, p.166-171, 2012.
- LEIFELD, J. Thermal stability of black carbon characterised by oxidative differential scanning calorimetry. *Org. Geochem.*, v. 38, n. 1, p.112-127, 2007. Elsevier BV.
- LI, W. *et al.* Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination*, v. 278, n. 1-3, p.179-185, 2011. Elsevier BV.
- LIN, Y.; TENG, H. Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. *Microporous Mesoporous Mat.*, v. 54, n. 1-2, p.167-174, 2002. Elsevier BV.
- LIU, T. *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, v. 90, p.197-203, 2012. Elsevier BV.
- MUI, E. *et al.* Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Microporous Mesoporous Mat.*, v. 130, n. 1-3, p.287-294, 2010. Elsevier BV.
- OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*, v. 59, n. 1, p.338-344, 2013.
- PINHO, E. B.; OTZ, E. P.; BORGES, L. E. P. Reciclagem Química de Pneus Inservíveis: Recuperação de Frações Líquidas Via Pirólise Térmica e Catalítica. *Rev. Virtual Quím.*, Rio de Janeiro, v. 10, n. 5, 2018.
- SHAH, J. *et al.* Conversion of Waste Tyres into Carbon Black and their Utilization as Adsorbent. *J. Chin. Chem. Soc.*, v. 53, p.1085-1089, 2006.
- SUN, J. *et al.* Adsorbed Natural Gas Storage with Activated Carbons Made from Illinois Coals and Scrap Tires. *Energy Fuels*, v. 11, n. 2, p.316-322, 1997. American Chemical Society (ACS).
- ZHU, Z. W.; ZHENG, Q. R. Methane adsorption on the graphene sheets, activated carbon and carbon black. *Appl. Therm. Eng.*, v. 108, p.605-613, 2016. Elsevier BV.