

# Obtenção e Caracterização de Carbono Ativado a partir de Resíduos Provenientes de Bandas de Rodagem

Irene T. S. Garcia, Michael R. Nunes, Neftalí L. V. Carreño, Wilhelm M. Wallaw  
*Instituto de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas*

Humberto V. Fajardo, Luiz F. D. Probst  
*Departamento de Química, UFSC*

**Resumo:** Neste trabalho foi investigada a preparação de carbonos ativados através da pirólise de composições elastoméricas provenientes de resíduos de bandas de rodagem de pneus de automóveis. O material foi processado nas temperaturas de 500, 620 e 700 °C, em atmosfera de N<sub>2</sub>, utilizando-se o hidróxido de potássio como agente ativador. Os produtos resultantes foram caracterizados pela fisorção de N<sub>2</sub> a 77 K, através de isothermas de Brunauer, Emmet e Teller e por microscopia eletrônica de varredura. Esses carbonos ativados apresentam estruturas típicas de sólidos mesoporosos e a temperatura de pirólise tem grande influência na área específica e distribuição de volume de poros. O carbono ativado obtido a 700 °C apresentou maior área específica e estrutura porosa compacta. Esse material apresenta melhor desempenho frente à adsorção de azul de metileno, removendo até 1,0 x 10<sup>-1</sup> g de corante por grama de carbono utilizado, em tempos inferiores a 300 s.

**Palavras-chave:** Carbono ativado, pirólise, reciclagem.

## Preparation and Characterization of Activated Carbons from Thread of Tire Waste

**Abstract:** In this work, the preparation of activated carbons through the pyrolysis of elastomers, arising from car threads of tire waste, was investigated. The material was processed at 500, 620 and 700 °C, under N<sub>2</sub> atmosphere, by using potassium hydroxide as activating agent. The resulting products were characterized by physisorption of N<sub>2</sub> at 77 K, through Brunauer, Emmet and Teller isotherms, and scanning electron microscopy. The carbons obtained display a characteristic structure of mesoporous materials and the pyrolysis temperature has strong influence on the specific area and porous volume distribution. The activated carbon obtained at 700 °C has high specific area and compact structure. It exhibited high performance for adsorption of methylene blue solution, removing 1.1 x 10<sup>-1</sup> g of the dye per gram of carbon in less than 300 s.

**Keywords:** Activated carbon, pyrolysis, recycling.

## Introdução

Um grande desafio encontrado atualmente é a destinação dos resíduos poliméricos cuja decomposição, geralmente lenta, representa um sério problema ambiental. Este fato tem sido um desafio, especialmente para a indústria de pneumáticos, onde grandes quantidades de elastômeros são utilizadas na fabricação de pneus cujo desgaste normal leva à perda de uma pequena parte da composição inicial<sup>[1]</sup>. A inutilização do pneu gera desperdício de material de alto valor agregado, além de problemas ambientais. Grande parte dos pneus inservíveis tem como destino aterros e lixões, sendo que apenas 34,5% são reutilizados<sup>[1]</sup>. Esse índice mostra a necessidade de tecnologias de reciclagem dos resíduos gerados na indústria de pneumáticos. A resolução nº 258 de 26/08/99, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), passou a exigir das empresas (produtoras, revendedoras e usuárias) a reciclagem na proporção de 1 em 4 pneus fabricados em 2002, 2 em 4 em 2003, 3 em 4 em

2004, 4 em 4 em 2005 e 5 em 4 em 2006, visando assim reprocessar o estoque de pneus usados no passado.

Os elastômeros, uma vez submetidos ao processo de vulcanização, não podem ser reprocessados pela simples aplicação de calor e pressão. Os processos de recapagem de pneus representam uma forma de aumentar a vida útil das carcaças.

Adhikari et al.<sup>[2]</sup> mencionam processos de reciclagem de borracha vulcanizada, como a incorporação em massa asfáltica e processos físicos que incluem a recuperação mecânica, termo-mecânica, criogênica e recuperação através de técnicas de ultra-som e microondas. São apresentados também processos químicos de recuperação utilizando agentes inorgânicos e o uso de microorganismos. A recuperação criogênica para obtenção de material na forma de pó é apresentada em detalhes no trabalho de Smith e colaboradores<sup>[3]</sup>.

A queima para geração de energia também pode ser feita com pneus inteiros, mecanicamente processados, em forma de lascas ou em pó, podendo ser adicionados ao carvão como suplemento energético<sup>[2,4,5]</sup>.

**Autor para correspondência:** Irene T. S. Garcia, Instituto de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas, Capão do Leão s/n, CEP: 96010-900, Pelotas, RS, Brasil. E-mail: irene@ufpel.edu.br

Entre os processos de reaproveitamento que envolvem a alteração da estrutura química dos pneus podem ser citados a pirólise, extração supercrítica de óleos para a produção de combustíveis e a obtenção de carbono ativado<sup>[6,7]</sup>. Os gases e óleos resultantes da pirólise de pneus foram caracterizados por Rodriguez et al., sendo os primeiros constituídos de hidrocarbonetos de um a quatro átomos de carbonos predominantemente. Outra parte é constituída de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Os óleos apresentam-se como misturas complexas de compostos orgânicos com cadeias de cinco a vinte átomos de carbono, com grande proporção de aromáticos, além de compostos contendo enxofre e nitrogênio<sup>[8]</sup>.

No que se refere à produção de carbono, diferentes processos levam à produção de materiais com propriedades específicas. Diferentes tipos de carbono tais como amorfo hidrogenado, polimérico, fulerenos com diferentes números de carbonos, nanotubos de parede simples e paredes múltiplas<sup>[9-12]</sup> têm sido sintetizados e caracterizados. A produção de carbonos ativados a partir de pneus pode ser realizada pela pirólise sob fluxo de um gás inerte, podendo ser utilizados métodos de ativação química, como a ativação com solução de ácido sulfúrico e ácido nítrico<sup>[13]</sup>, agentes ativadores em estado sólido<sup>[14]</sup> ou pirólise sem o uso do agente ativador<sup>[15]</sup>. Neste caso é necessária posterior ativação da superfície através de dióxido de carbono e vapor d'água<sup>[15]</sup>. Aspectos envolvendo a produção de carbonos ativados a partir de pneus tais como efeitos de temperatura, ativação química e física, além da modelagem cinética de reações de pirólise através de métodos termogravimétricos, são revisados por Mui et al<sup>[16]</sup>.

O carbono ativado pode ser utilizado na adsorção de contaminantes orgânicos como compostos organoclorados, aromáticos e corantes provientes da indústria têxtil, apresentando também aplicações como catalisador em síntese orgânica e recuperação de solventes<sup>[17,18]</sup>.

Para que a produção e o desempenho dos carbonos ativados obtidos a partir de pneus possam ser otimizados, é importante levar em conta as características de cada parte que os compõem, aspecto este ainda a ser explorado. Neste trabalho foi investigada a obtenção de carbonos ativados a partir da pirólise de aparas de bandas de rodagem. Essa parte do pneu foi escolhida por não apresentar inconvenientes para o reaproveitamento, como a presença de aço ou fibras misturados à borracha. Foi utilizado hidróxido de potássio como agente ativador e investigada a pirólise em diferentes temperaturas, de acordo com estudo prévio de reaproveitamento de outros resíduos<sup>[6]</sup>. A caracterização das estruturas obtidas desses carbonos ocorreu por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e através de adsorção e dessorção de Nitrogênio a 77 K. Também foi testado o desempenho de adsorção frente a um corante orgânico típico, o azul de metileno.

## Experimental

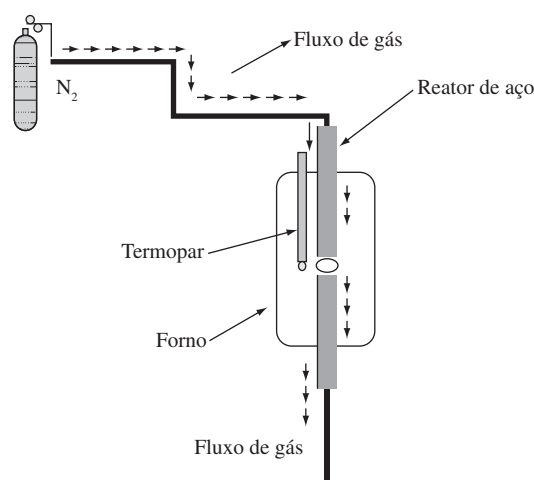
A matéria-prima utilizada consistiu de partículas de borracha vulcanizada menores que 300 µm trituradas, oriundas

de bandas de rodagem de automóveis de passeio. Essas bandas de rodagem são constituídas de 13,0% de poli-cis-isopreno, 16,8% de copolímero de estireno-butadieno, 21,8% de poli-cis-butadieno, 29,5% de negro de fumo, 13,3% de óleo aromático, 0,5% de ácido esteárico, 1,0% de enxofre, 2% de óxido de zinco, 0,5% de acelerador de vulcanização e 1,5% de antioxidante.

O material foi misturado na proporção de 1:1 em massa com KOH no estado sólido e mantido sob agitação mecânica durante 30 minutos. A mistura, higroscópica, foi seca em estufa a 110°C durante 12 horas e disposta em substrato de aço inox. O sistema foi pirolisado em forno tubular termoprogramado, como esquematizado na Figura 1, em temperaturas máximas de 500, 620 e 700 °C por duas horas, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 130 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. As velocidades de aquecimento e resfriamento foram de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Os materiais sólidos resultantes foram tratados com ácido clorídrico 1M, sob agitação, por 2 horas. O HCl remove o enxofre utilizado na vulcanização da borracha que, durante o processo de pirólise em meio rico em carbono, foi convertido a sulfeto. O tratamento com HCl permite também a remoção do ZnO proveniente da composição elastomérica, onde é utilizado como agente ativador de vulcanização. A remoção de enxofre e de zinco foi monitorada por testes qualitativos utilizando-se soluções de acetato de chumbo 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e ferrocianeto de potássio 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente. A seguir, os carbonos ativados foram lavados com água destilada quente e, após, com água destilada fria até pH 7,0 e secos em estufa por 2 horas a 110 °C. A perda de massa foi calculada levando-se em conta a massa da mistura original e do material pirolisado.

As isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> a 77 K foram realizadas em equipamento Autosorb-1C da Quantachome Instruments. As isotermas foram obtidas para pressões relativas (P/P<sub>0</sub>) situadas entre 0,1 e 1.

As estruturas dos carbonos ativados obtidos foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Zeis DSM 940A.



**Figura 1.** Esquema do forno tubular termoprogramável utilizado na obtenção de carbono ativado.

A capacidade adsorptiva dos carbonos ativados foi avaliada através de medidas de absorbância de uma solução com concentração inicial de  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de corante azul de metileno a 590 nm. Os ensaios, feitos em triplicata, foram realizados utilizando-se  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  de carbono ativado para cada mL da solução de corante, deixados sob agitação durante 1 hora. A adsorção foi caracterizada em pH 7,0 a 25 °C.

O acompanhamento da remoção do corante em função do tempo foi feito com o material que apresentou maior capacidade de retenção do azul de metileno no ensaio anterior, utilizando-se as mesmas condições experimentais.

## Resultados e Discussão

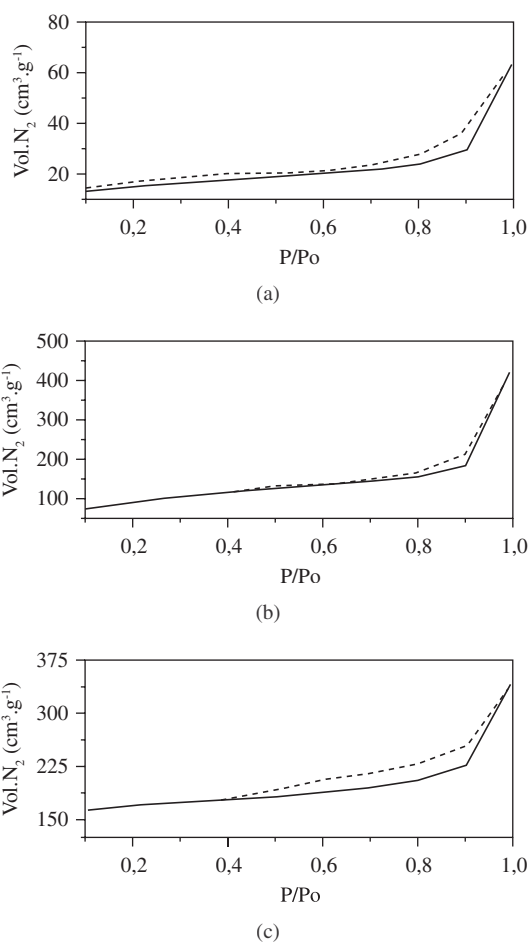
A perda de voláteis e de produtos de degradação, calculada através da diferença entre a massa do material original e o produto de pirólise, foi de  $25 \pm 5$ ,  $29 \pm 5$ ,  $24 \pm 5\%$  para as temperaturas de 500, 620 e 700°C, respectivamente. A temperatura de pirólise não tem influência significativa na perda de voláteis e os baixos valores encontrados podem ser explicados pela presença do agente ativador KOH que inibe a liberação de matéria orgânica volátil convertendo-a em carbono fixo<sup>[7]</sup>.

As isotermas de adsorção-dessorção para os carbonos ativados estabelecem a relação entre a quantidade molar de  $\text{N}_2$  adsorvida ou desorvida pelo material em função da pressão relativa  $P/P_0$ , onde  $P$  é a pressão de trabalho e  $P_0$  a pressão de vapor do  $\text{N}_2$  na temperatura de 77 K. As Figuras 2a e b mostram isotermas típicas de materiais com poros razoavelmente grandes, nos quais o processo de adsorção é similar ao processo de dessorção. Essas isotermas são características de poros com formatos cônicos ou de canais em “v”, que dão origem a isotermas sem histerese. Já a Figura 2c, referente à amostra pirolisada a 700 °C, apresenta isotermas cujo fenômeno de histerese está presente e relacionado com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção. As curvas sugerem que as amostras a 500 e 620 °C apresentam poros mais largos e rasos que a amostra obtida a 700 °C. Na Tabela 1 são apresentados os valores de área específica, calculados através do modelo BET de multicamada, para a composição de borracha e para os carbonos ativados preparados nas diferentes temperaturas. A área específica obtida é diretamente proporcional à temperatura de pirólise.

**Tabela 1.** Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro para os carbonos ativados

Temperatura máxima de pirólise (°C)	Área específica <sup>(a)</sup> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume poros <sup>(b)</sup> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poro (nm)
Borracha sem tratamento	9,4	-	-
500	49,6	$8,70 \times 10^{-2}$	3,67
620	327,3	$6,21 \times 10^{-1}$	3,45
700	501,8	$3,11 \times 10^{-1}$	2,79

<sup>(a)</sup>calculada pelo método BET em multicamadas; e <sup>(b)</sup> calculado pelo método BJH.



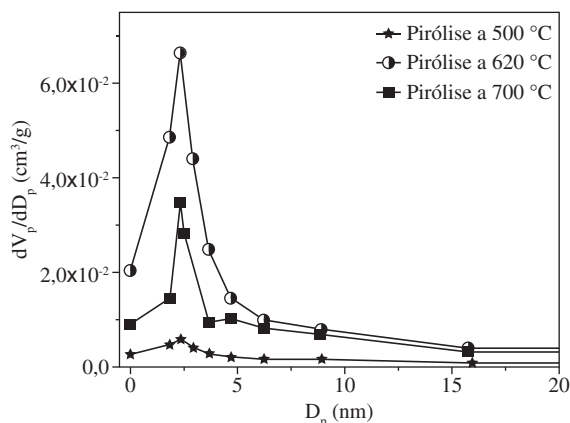
**Figura 2.** Comportamento de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K (linha contínua) e dessorção (linha tracejada) das amostras de carbono ativado obtidas por pirólise nas temperaturas de: a) 500 °C; e b) 620 °C; e c) 700 °C.

As curvas de distribuição de tamanhos de poros são importantes para o estudo da estrutura porosa, estando relacionadas à área total do sólido e à homogeneidade do material obtido. Entre os métodos que podem ser usados para a determinação da distribuição de tamanho de poros<sup>[19,20]</sup>, o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH)<sup>[20]</sup> é o mais indicado para a caracterização de sólidos microporosos e mesoporosos com diâmetro de poro de até 400 Å.

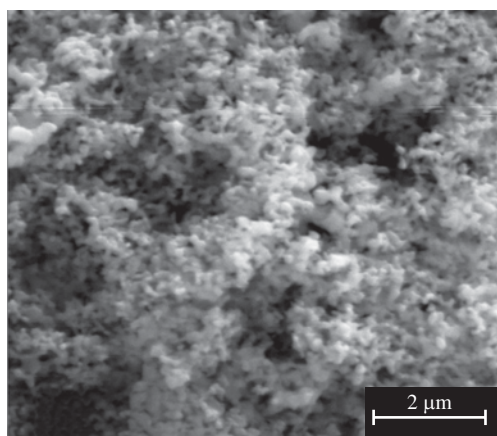
O método BJH utiliza a equação de Kelvin<sup>[19]</sup> e assume o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão. Neste trabalho o método BJH foi aplicado ao ramo de adsorção da isoterma. As curvas de distribuição de tamanhos de poros são apresentadas na Figura 3, onde  $dV_p$  é a variação de volume de poros quando o diâmetro de um poro cilíndrico varia de  $D_p$  a  $D_p \pm dD_p$ . A altura da curva em qualquer ponto ao longo de  $D_p$  reflete não apenas o volume de poro naquele ponto, mas também a pressão na qual o gás foi inserido nos poros. As amostras obtidas a 620 e 700 °C apresentam maior capacidade de adsorção que o carbono obtido a 500 °C. Os valores de volume de poros calculados estão presentes na Tabela 1, assim como o diâmetro médio de poros. A amostra obtida a 500 °C apresenta o menor volume e

distribuição no tamanho de poros e apresenta também uma pequena área específica.

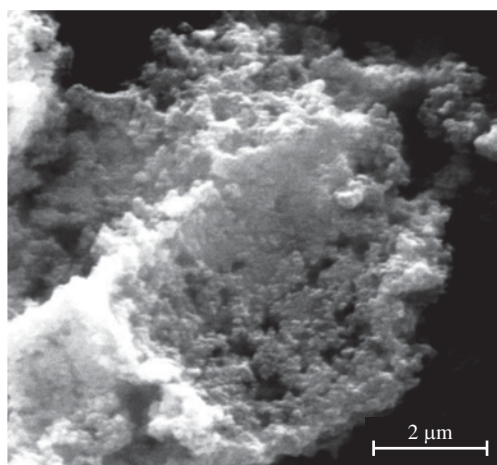
A microscopia eletrônica de varredura permite observar a morfologia dos poros das amostras. As Figuras 4a e b mostram as fotomicrografias dos carbonos ativados obtidos nas temperaturas de 500 e 700 °C, respectivamente. As fotomi-



**Figura 3.** Distribuição de tamanho de poros dos carbonos ativados obtidos nas temperaturas de 500, 620 e 700 °C.  $V_p$  é volume e  $D_p$  é o diâmetro de poro.



(a)



(b)

**Figura 4.** Fotomicrografias com aumento de 10.000 vezes dos carbonos ativados obtidos: a) 500 °C; e b) 700 °C.

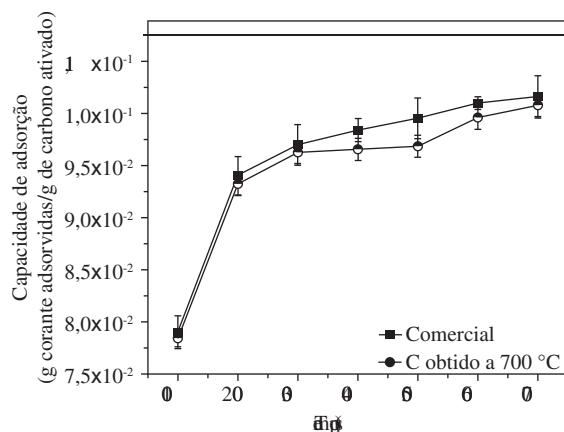
crografias, com aumento de 10000 vezes, confirmam a estrutura mesoporosa dos carbonos obtidos. A amostra de 500 °C apresenta-se na forma de um aglomerado de pequenas partículas com poros irregulares. A amostra obtida na temperatura de 700 °C apresenta estrutura mais compacta e homogênea.

A remoção de corante azul de metileno a 25 °C pelos carbonos ativados obtidos, para tempos fixos de contato entre solução de corante e carbono ativado de 1 hora, encontra-se na Tabela 2. A temperatura de pirólise tem influência na qualidade do carbono ativado obtido frente as suas características adsorptivas. O carbono ativado obtido a 700 °C apresenta excelente desempenho na remoção do corante. Esses resultados concordam com os resultados da Tabela 1.

Para caracterizar o tempo necessário para uma remoção eficiente do corante pelo carbono ativado, foram realizados ensaios de adsorção com a amostra obtida a 700 °C, que apresentou melhor desempenho do ensaio anterior. A Figura 5 apresenta o comportamento de adsorção em função do tempo para esse carbono e para um carbono ativado comercial. A remoção quase completa do corante ocorre em tempos inferiores a 300 segundos e é semelhante ao carbono ativado comercial analisado. Os carbonos obtidos a partir das bandas de rodagem de pneus, sob ativação com KOH, apresentam tempos de adsorção inferiores aos dos carbonos obtidos a partir de fibra de casca de coco para soluções de azul de metileno com concentração seis vezes menor<sup>(9)</sup>. Esses tempos de adsorção menores podem ser explicados pela disponibilidade da estrutura do carbono ativado à migração das moléculas do corante para sítios ativos acessíveis às mesmas.

**Tabela 2.** Remoção de azul de metileno de uma solução  $6,6 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> em pH 7,0 a 25 °C pelos dos carbonos ativados obtidos com tempo de contato de uma hora.

Temperatura máxima de pirólise (°C)	Azul de metileno removido (%)
Borracha sem tratamento -	-
500	31 ± 2
620	87 ± 2
700	99 ± 2



**Figura 5.** Capacidade de adsorção de solução de azul de metileno na temperatura de 25 °C, em função do tempo para o carbono ativado obtido na temperatura de 700 °C e para um carbono ativado comercial.

## Conclusões

O tratamento de aparas de borracha proveniente de bandas de rodagem tendo KOH como agente de ativação foi estudado em três diferentes temperaturas.

Ocorreu pequena perda de voláteis e de produtos de degradação durante a pirólise, não sendo significativa essa variação com a temperatura. A área específica dos carbonos obtidos é diretamente proporcional à temperatura de pirólise e todos os carbonos ativados obtidos podem ser classificados como mesoporosos. As estruturas obtidas apresentam-se como um aglomerado de pequenas partículas, para temperaturas baixas de pirólise, e estrutura porosa homogênea, quando os carbonos são obtidos em temperaturas mais elevadas.

O material pirolisado a 700 °C apresentou maior desempenho frente à adsorção de azul de metileno, correspondendo à retirada de 0,1 grama de corante por grama de carbono ativado. O tempo necessário para o equilíbrio ser atingido foi inferior a 300 s. Esse tempo de remoção é semelhante ao obtido com carbono ativado comercial e inferior aos tempos de remoção apresentados por carbonos obtidos de outros resíduos<sup>[9]</sup>.

A pirólise de resíduos obtidos a partir de bandas de rodagem constitui um meio eficiente para obtenção de carbono ativado com elevada área específica e excelente desempenho frente à remoção de um corante orgânico tóxico.

## Agradecimentos

Esse trabalho foi desenvolvido com apoio financeiro dos seguintes órgãos: FAPERGS/PROADE, CNPq/CT-PETRO e CNPq/ PIBIC.

## Referências Bibliográficas

1. Caponero, J.; Levendis, Y. & Tenório, J. S. - "Análise Crítica das Tecnologias Aplicadas a Destinação Final de Pneus", in: Anais do 55º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia Materiais, p. 2593, Rio de Janeiro - RJ, (2000).
2. Adhikari, B.; De, D. & Maiti, S. - Prog. Polym. Sci., **25**, p.909 (2000).
3. Smith, A. P.; Adeb, H. Kocha, C. C. & Spontak, R. J. - Polymer, **42**, p.4453 (2001).
4. Pakdel, H.; Pantea, D. M. & Roy, C. - J. Anal. Appl. Pyrolysis, **57**, p.91(2001).
5. Goulart, E. A.; Mariatoni, C. A. & Sanchez, C. G. - Polímeros, **9**, p.123 (1999).
6. Ahmadpour, A. & Do, D. D. - Carbon, **34**, p.471 (1996).
7. Hayashi, J.; Kazehaya, A.; Muroyama, K. & Watkinson, A. P. - Carbon, **38**, p.1873 (2000).
8. Rodriguez, I.; Loesgoiti, M. F.; Cabrero, M. A.; Torres, A.; Chomón, M. J. & Cabalero, B. - Fuel Process. Technol., **72**, p.9 (2001).
9. Macedo, J. S.; Almeida, L. E.; Vieira, E. F.; Cestari, A. R.; Gimenez, I. F.; Carreño, N. L. V. & Barreto, L. S. - J. Colloid Interface Sci., **298**, p.515 (2006).
10. Py, X.; Guillot, A. & Cagnon, B. - Carbon **42**, p.1743 (2004).
11. Baptista, D. L.; Garcia, I. T. S. & Zawislak, F. C. - Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B - **219**, p.864 (2004).
12. Garcia, I. T. S. ; Zawislak, F. C. & Samios, D. - Appl. Surf. Sci. **228**, p. 63 (2004).
13. Manchón, V.; Garcia, M.; Gisbert, N.; Gonzales, F. & Gomez Serrano - Microporous Mesoporous Mater., **67**, p.35 (2004).
14. Teng, H.; Lin, Y. U. & Hsu L. Y. - J. Air Waste Manage Ass., **50**, p.1940 (2000).
15. González, J.; Encinar, J.; García, C.; Sabio, E.; Ramiro, A.; Canito, J. & Gañan, J. - Appl. Surf. Sci., **252**, p.5999 (2006).
16. Mui, E. L. K.; Ko, D. & Mckay, G. - Carbon, **42**, p.2789 (2004).
17. Tanthapanichakoon, W.; Ariyadejwanich, P.; Japthong, P. & Nakagawa, K. - Water Res., **39**, p.1347 (2005).
18. Ariyadejwanich, A.; Tapanichakoon, W.; Nakagawa, K.; Mukai, S. R. & Tomon, H. - Carbon, **41**, p.157 (2003).
19. Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B. & Gomes, A. S. - Quim. Nova, **24**, p.808 (2001).
20. Barrett, E. P.; Joyner, L. G. & Halenda, P. P. - J. Am. Chem. Soc., **73**, p.373 (1951).

Enviado: 26/02/07  
Reenviado: 10/04/07  
Aceito: 16/04/07