

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

**CRISTIANE DE OLIVEIRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO POLIMÉRICO PARA REMOÇÃO  
DE ATRAZINA POR ADSORÇÃO**

Poços de Caldas/MG  
2022

**CRISTIANE DE OLIVEIRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO POLIMÉRICO PARA REMOÇÃO  
DE ATRAZINA POR ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Bertholdo  
Coorientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação  
(CIP) Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal  
de Alfenas Biblioteca campus Poços de Caldas

Oliveira, Cristiane de.

O48s      Síntese e caracterização de carbono polimérico para remoção de  
atrazina por adsorção / Cristiane de Oliveira. -- Poços de Caldas/MG,  
2022.

81 f. --

Orientador(a): Roberto Bertholdo.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal  
de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2022.

Bibliografia.

1. Resinas. 2. Carbono. 3. Adsorção. 4. Atrazina. I. Bertholdo, Roberto.  
II. Título.

CDD – 660.2

**CRISTIANE DE OLIVEIRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONO POLIMÉRICO PARA REMOÇÃO DE  
ATRAZINA POR ADSORÇÃO**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 03 de fevereiro de 2022.

Prof. Dr. Roberto Bertholdo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues

Instituição: Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por Roberto Bertholdo, Professor do Magistério Superior, em 03/02/2022, às 16:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por MARCIO BARRETO RODRIGUES, Usuário Externo, em 03/02/2022, às 16:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Tânia Regina Giraldi, Professor do Magistério Superior, em 03/02/2022, às 16:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 0669768 e o código CRC B13EB8AB.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me guiado até aqui, pelas oportunidades e por estar sempre comigo. A minha mãe por nunca me deixar desistir. Por ser para mim um exemplo de responsabilidade, força, determinação e humildade. Aos meus irmãos por todo incentivo e apoio durante esta trajetória, por serem sempre presentes e por serem um grande exemplo para mim. Ao meu pai que mesmo não estando presente continua me dando forças pra continuar. Ao meu esposo Ton por me apoiar financeira e emocionalmente, por me entender e por acreditar tanto em mim. Ao Professor Dr. Roberto Bertholdo por ter acreditado no meu potencial e por toda confiança depositada em mim, por toda a paciência e pelos ensinamentos passados. Ao meu co-orientador Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi pelas valiosas dicas e ensinamentos. Agradeço muito por toda paciência, confiança e tempo dedicados a mim. Ao Ailton e à Carmen por toda ajuda e conhecimento passado. À minha amiga Isis pelas tantas vezes que me fez companhia no laboratório, pelas horas de estudo, de risadas e de conversa fora. À UNIFAL por toda estrutura fornecida para a realização deste trabalho. Aos técnicos da UNIFAL pelo suporte. À UNESP de Araraquara-SP pelas análises realizadas. À FAPEMIG ao apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

## RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de carbono polimérico obtido a partir da grafitação catalítica de resina fenólica e sua utilização como material adsorvente na remoção de atrazina. Foram obtidas quatro diferentes amostras de materiais de carbono que foram sintetizadas com diferentes níveis de agitação na etapa de mistura do catalisador da grafitação (ferroceno) ao pré polímero. As amostras de carbono foram caracterizadas por Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman e também foram caracterizadas quanto a área superficial, tamanho e morfologia de poros por BET. Tanto os resultados de DRX quanto os resultados de Espectroscopia Raman mostraram que as amostras são formadas por uma mistura de carbono grafítico e não grafítico e por uma mistura de óxidos de ferro. Todas as amostras apresentaram elevada área superficial e tamanho médio de poro compatível com o tamanho da molécula de ATZ. Os resultados preliminares de adsorção da ATZ em solução aquosa mostraram que a agitação magnética interfere diretamente no potencial adsorptivo das amostras devido à propriedade magnética das mesmas, inviabilizando a utilização deste método de agitação. Não houve diferença significativa na capacidade de adsorção de ATZ quando utilizou-se agitação mecânica e nem quando variou-se o pH do meio. A cinética de adsorção da ATZ seguiu o modelo de pseudossegunda ordem e o modelo de Weber e Morris mostrou que a adsorção ocorre por transferência de massa externa e difusão intrapartícula, corroborando com o modelo cinético ajustado. Com o aumento da temperatura houve um aumento da capacidade de adsorção de ATZ que chegou a  $451,6 \text{ mg.g}^{-1}$  na temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . O modelo de isoterma de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio e o estudo termodinâmico indicou que a adsorção de ATZ no CPAG4 foi espontânea, favorável, do tipo física, endotérmica e controlada entropicamente. A propriedade ferromagnética do material se mostrou um atrativo de grande diferencial que pode facilitar e viabilizar o processo de separação e de reuso do mesmo, além disso, o material estudado apresenta ótimas perspectivas em ser utilizado como adsorvente na remoção de outros contaminantes, tanto catiônicos quanto aniônicos, devido à elevada área superficial e predominância de diferentes cargas variando o pH do meio.

Palavras-chave: resina fenólica; carbono; adsorção; atrazina.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of polymeric carbon produced from the catalytic graphitization of phenolic resin and its use as adsorbent material to atrazine removal. Four different samples of carbon materials were obtained and synthesized with different levels of agitation in the step of mixing the graphitization catalyst (ferrocene) with prepolymer. The carbon samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy and surface area, pore size and pore morphology by BET. The XRD and Raman Spectroscopy results showed that samples are formed by a mixture of graphitic and non-graphitic carbon and a mixture of Fe oxides. All samples have high surface area and average pore size compatible with ATZ molecule size. The preliminary results of ATZ adsorption showed that magnetic stirring interferes in the adsorptive potential of the samples due to their magnetic property, and therefore the use of this method of stirring is unfeasible. There wasn't significant difference in the adsorption capacity of ATZ when mechanical agitation was used or when the pH of system was varied. The ATZ adsorption kinetics followed the pseudo-second order model and the Weber and Morris model showed that adsorption occurs by external mass transfer and intraparticle diffusion, corroborating the adjusted kinetic model. With the increase in temperature, there was an increase in the adsorption capacity of ATZ, which reached 451.6 mg.g<sup>-1</sup> at 50 °C. The Langmuir isotherm model was the most adequate to represent the equilibrium experimental data and the thermodynamic study indicated that the adsorption of ATZ on CPAG4 was spontaneous, favorable, physical, endothermic and entropy controlled. The ferromagnetic property of the material is an attractive of great differential that can facilitate and enable the process of separation and its reuse, in addition, the material studied has excellent prospects for being used as an adsorbent in the removal of other contaminants, anions and cations, due to the high surface area and the predominance of different charges varying the pH of the system.

Key-words: phenolic resin; carbon; adsorption; atrazin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura química da ATZ.....	17
Figura 2 - Remoção de ATZ por diferentes processos.....	19
Figura 3 - Representação esquemática dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem na adsorção.....	22
Figura 4 - Tipos de isotermas de adsorção.....	24
Figura 5 - Tipos de isoterma de adsorção em fase líquida.....	25
Figura 6 - Tipos de isotermas de adsorção em fase gasosa.....	27
Figura 7 - Tipos de histereses.....	28
Figura 8 - Representação estrutural de diferentes tipos de carbono.....	31
Figura 9 - Possíveis grupos funcionais encontrados na superfície.....	32
Figura 10 - Possíveis mecanismos de reação para resinas fenólica formadas em meio A) Básico e B) Ácido.....	34
Figura 11 - Tipo de resina obtida a partir das condições de síntese utilizadas.....	34
Figura 12 - Resina do tipo A) Resol e B) Novolaca.....	35
Figura 13 - Possíveis mecanismos de reação para resina novalaca.....	36
Figura 14 - Formação de pontes metilênicas na resina novolaca.....	37
Figura 15 - Metais avaliados e sua classificação quanto ao resultado da catálise.....	40
Figura 16 - Rampa de aquecimento utilizada durante tratamento térmico.....	43
Figura 17 - Representação esquemática do processo de síntese dos materiais de carbono.....	44
Figura 18 - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa.....	53
Figura 19 - Espectros Raman ( $\lambda=632,8$ nm) do conjunto de amostras obtidas a partir de diferentes níveis de agitação durante a etapa de mistura do ferroceno.....	54
Figura 20 - Espectro Raman ( $\lambda=632,8$ nm) da amostra CPAG4 com deconvolução Lorentziana na região espectral de $\sim 800$ a $\sim 1800$ $\text{cm}^{-1}$ .....	55
Figura 21 - Difratogramas das amostras sintetizadas.....	56
Figura 22 - Representação gráfica do experimento dos 11 pontos para determinação do PCZ da amostra CPAG4.....	59
Figura 23 - Curva de calibração da ATZ.....	60
Figura 24 - Adsorção de ATZ (%) pelos materiais sintetizados em diferentes tempos de reação utilizando agitação magnética.....	61

Figura 25 - Teste visual da propriedade ferromagnética dos materiais sintetizados utilizando um ímã de neodímio. A) $t = 0$ ; B) $t = 20$ s. ....	62
Figura 26 - Efeito do pH na adsorção de ATZ. ....	64
Figura 27 - Efeito da dosagem de adsorvente.....	65
Figura 28 - Resultados para os ensaios de dessorção de ATZ em água e em acetonitrila .....	66
Figura 29 - Eficiência no processo de adsorção e dessorção de ATZ em quatro ciclos.....	67
Figura 30 - Curva cinética de adsorção de ATZ.....	68
Figura 31 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais.....	69
Figura 32 - Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de ATZ.....	71
Figura 33 - Isotermas de adsorção e ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	72
Figura 34 - Relação de Vant't Hoff da adsorção de ATZ em CPAG4.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem de carbono em piches e polímeros diversos. ....	38
Tabela 2 - Níveis de agitação utilizados durante a mistura do ferroceno ao pré polímero para obtenção da amostras. ....	42
Tabela 3 - Resultados para análise de área superficial e tamanho de poros por BET .....	52
Tabela 4 - Dados de saturação da monocamada e saturação total dos adsorventes. ....	54
Tabela 5 - Posições e áreas das bandas D e G e razões $I_D/I_G$ das amostras sintetizadas .....	55
Tabela 6 - Resultados obtidos a partir da deconvolução dos difratogramas, da equação de Scherrer e da Lei de Bragg.....	57
Tabela 7 - Dados obtidos a partir do experimento dos 11 pontos para a amostra CPAG4. ....	58
Tabela 8 - Parâmetros obtidos pela curva de calibração para determinação de ATZ por espectrofotometria UV-Vis .....	60
Tabela 9 - Resultados obtidos para adsorção de ATZ (%) em 180 min de reação utilizando agitação magnética.....	61
Tabela 10 - Resultados obtidos para escolha do adsorvente utilizando-se agitação mecânica	63
Tabela 11 - Resultados obtidos nos ensaios adsortivos variando o pH da solução. ....	64
Tabela 12 - Resultados obtidos para o efeito da dosagem de adsorvente.....	65
Tabela 13 - Resultados obtidos para a dessorção de ATZ em acetonitrila e em água.....	66
Tabela 14 - Resultados obtidos para o estudo cinético de adsorção da ATZ. ....	68
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos de adsorção da ATZ. ....	70
Tabela 16 - Parâmetros estimados pelo modelo de Weber e Morris. ....	71
Tabela 17 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de ATZ em CPAG4 obtidos em diferentes temperaturas. ....	73
Tabela 18 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de ATZ em CPAG4 .....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ads.C.A	Adsorção com carvão ativado
Ads. M.A	Adsorção com materiais adsortivos
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATZ	Atrazina
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Clarif	Clarificação
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPAG	Carbano polimérico agitação
DRX	Difração de raio X
ETA	Estação de Tratamento de água
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
Nanofilt	Nanofiltração
NPs	Nanopartículas metálicas
P.A	Princípios Ativos
Ozon	Ozonalização
POA	Processo Oxidativo Avançado
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
T.Comb	Tratamento combinado
ZP	<i>Zeta Potential</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	OBJETIVO .....	15
1.1.1	Objetivo geral.....	15
1.1.2	Objetivos específicos .....	15
<b>2</b>	<b>DESENVOLVIMENTO.....</b>	<b>17</b>
2.1	ATRAZINA .....	17
2.1.1	Tratamento de água e degradação da ATZ.....	18
2.2	ADSORÇÃO .....	19
2.2.1	Cinética de adsorção.....	21
2.2.2	Mecanismos de transferência de massa .....	22
2.2.3	Isotermas de adsorção em fase líquida .....	23
2.2.4	Isotermas de adsorção em fase gasosa .....	27
2.2.5	Termodinâmica de adsorção.....	29
2.3	MATERIAIS DE CARBONO E A ADSORÇÃO .....	30
2.4	RESINAS FENÓLICAS .....	33
2.4.1	Resina fenólica novolaca .....	35
2.4.2	Tratamento térmico.....	37
2.4.3	Grafitização catalítica .....	38
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
3.1	SÍNTESE DO CARBONO POLIMÉRICO.....	42
3.2	CARACTERIZAÇÃO .....	44
3.2.1	Análise de área superficial e tamanho de poros por BET.....	44
3.2.2	Espectroscopia Raman .....	45
3.2.3	Difração de raios-X.....	46
3.2.1	Determinação do ponto de carga zero .....	46
3.3	ENSAIOS ADSORTIVOS .....	47

3.3.1	Curva analítica.....	47
3.3.2	Influência do tipo de agitação no potencial adsortivo .....	47
3.3.3	Ensaio visual da propriedade ferromagnética das amostras .....	48
3.3.4	Estudo do pH.....	48
3.3.5	Efeito da dosagem do adsorvente .....	48
3.3.6	Ensaio de dessorção em água e em acetonitrila.....	49
3.3.7	Reuso do adsorvente .....	49
3.4	ESTUDOS CINÉTICOS .....	49
3.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	50
3.6	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS .....	50
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>52</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	52
4.1.1	Área superficial e tamanho de poros por BET .....	52
4.1.2	Espectroscopia Raman .....	54
4.1.3	Difração de raios-X.....	56
4.1.4	Determinação do ponto de carga zero através do experimento dos 11 pontos .....	58
4.2	ENSAIOS ADSORTIVOS .....	60
4.2.1	Curva analítica.....	60
4.2.2	Influência do tipo de agitação (agitação magnética/mecânica) .....	61
4.2.3	Influência do pH .....	63
4.2.4	Efeito da dosagem de adsorvente .....	65
4.2.5	Ensaio de dessorção.....	66
4.2.6	Reuso do adsorvente .....	67
4.3	ESTUDO CINÉTICO .....	68
4.4	ANÁLISE DE WEBER E MORRIS .....	70
4.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	72
4.6	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	73

<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes consistem em uma ampla variedade de substâncias químicas sintéticas e naturais que têm potencial de entrar em contato com o meio ambiente e causar efeitos ecológicos e à saúde humana (ROSENFELD; FENG, 2011). Está incluso nesta classe substâncias naturais, pesticidas, produtos de cuidados pessoais, surfactantes e produtos químicos industriais, produtos farmacêuticos (como antibióticos, anti-inflamatórios e antiepiléticos), hormônios e esteróides, (LUO *et al.* 2014; ROSENFELD, 2011).

A atrazina (ATZ), por exemplo, é um pesticida amplamente utilizado no cultivo de milho (HEYDEL; BENOIT; SCHIAVON, 1999) e cana de açúcar, sendo facilmente encontrado no meio ambiente (MCMARTIN *et al.* 2003) devido sua alta estabilidade e solubilidade em água (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). Este contaminante, mesmo em baixas concentrações, pode causar alterações de sexo de animais aquáticos, além de cânceres (SASS; COLANGELO, 2006). No Brasil, o CONAMA, através da Resolução 430/11, estabelece um máximo permitido de ATZ em água para consumo de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (CONAMA, 2011). Estudos mostram que os métodos utilizados em tratamentos de água convencionais não são eficientes na eliminação da ATZ, não ultrapassando 20% de remoção (DIAS *et al.* 2018), sendo, portanto necessário o estudo de métodos que sejam capazes de remover essas substâncias dos corpos d'água. Métodos alternativos como ozonização, processos oxidativos avançados (POA's), nanofiltração e também a adsorção apresentam porcentuais de remoção acima de 90% (DIAS *et al.* 2018). Entretanto, quando comparada aos demais métodos, a adsorção apresenta vantagens como facilidade de operação, versatilidade, elevada eficiência e baixo custo ao possibilitar o uso de adsorventes alternativos, além disso há a possibilidade de recuperação dos contaminantes através de uma dessorção adequada e de reutilização do adsorvente (ZAZYCKI *et al.* 2018)

Os materiais a base de carbono apresentam um grande potencial como adsorventes de contaminantes e dependendo do precursor utilizado na síntese de um carbono sintético e das condições utilizadas, eles podem apresentar elevada área superficial, além de grupos funcionais que podem interagir com o contaminante de interesse (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Quanto ao nível de organização de seus átomos, eles podem ser caracterizados como amorfo, grafítico (anisotrópicos), não grafítico (isotrópicos) e turbostrático (mistura de carbono grafítico e não grafítico) (ZHANG *et al.* 2012). O máximo de organização é observada em

materiais grafitizáveis, por outro lado o máximo de desordem ocorre em materiais não grafitizáveis (FERRARI, E; REZENDE, 1998).

As resinas fenólicas são uma potencial fonte de carbono (55 -70 % m/m) e portanto, podem ser usadas como matéria prima para obtenção de adsorventes à base de carbono (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013; PELEKANI; SNOEYINK, 2000). O material de carbono obtido, chamado carbono polimérico, apresenta alta condutividade elétrica, estabilidade térmica e resistência mecânica (JENKINS, G; KAWAMURA, 1976). Quanto a organização dos átomos de carbono, o carbono polimérico é classificado como não grafitizável, visto que apresenta uma organização cristalográfica bidimensional de curto alcance (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013). Entretanto, estudos mostram que é possível induzir à formação de uma estrutura gráfica do material por meio do processo de grafitização catalítica durante o tratamento térmico a elevadas temperaturas usando metais como Fe, Co, Ni, entre outros (IDESAKI *et al.* 2020; RENDA *et al.* 2019a; RENDA; BERTHOLDO, 2018).

O carbono gráfico obtido a partir da utilização de ferroceno como catalisador apresenta propriedades ferromagnéticas devido a oxidação do Fe e consequente formação de diferentes fases do Fe como hematita, maghemita, magnetita e carbeto de ferro durante o tratamento térmico (IDESAKI *et al.* 2020; RENDA *et al.* 2019a). Devido a essas propriedades magnéticas este material torna-se um grande atrativo na utilização como adsorvente de contaminantes emergentes já que pode ser facilmente separado do meio contaminado por magnetismo e reutilizado em outros processos de adsorção (RENDA *et al.* 2019b).

## 1.1 OBJETIVO

### 1.1.1 Objetivo geral

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho consiste na síntese e caracterização de materiais de carbono polimérico gráfico e ferromagnético e seu estudo como potencial adsorvente do pesticida atrazina em amostras aquosas.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar amostras de adsorventes de carbono polimérico e ferromagnético variando o nível de agitação durante a mistura de ferroceno ao pré polímero;

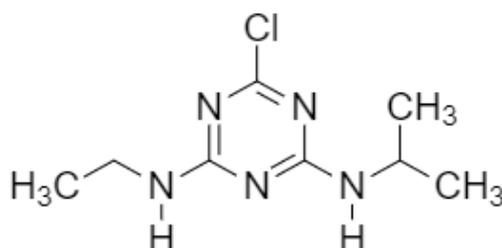
- b) Caracterizar química e estruturalmente o material escolhido quanto a composição e morfologia utilizando as técnicas de Espectroscopia Raman, DRX, área superficial e tamanho de poros por BET.
- c) Determinar entre os materiais sintetizados o que apresenta melhor potencial para remoção de ATZ por adsorção;
- d) Avaliar a influência do tipo de agitação, do pH e da dosagem de adsorvente na capacidade adsortiva do material;
- e) Determinar o ponto de carga zero através do experimento dos 11 pontos;
- f) Realizar ensaios de dessorção e de reuso do adsorvente;
- g) Obter as curvas cinéticas de adsorção da ATZ e verificar o ajuste dos modelos de pseudoprimera ordem e pseudosegunda ordem;
- h) Elucidar os mecanismos de transferência de massa através do modelo de Weber e Morris;
- i) Obter experimentalmente as isotermas de equilíbrio de adsorção da ATZ em diferentes temperaturas e verificar o ajuste desses dados aos modelos de Langmuir e de Freundlich;
- j) Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 ATRAZINA

Atrazina, nome IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina e estrutura química apresentada na Figura 1 é um herbicida da família dos triazínicos muito utilizado em culturas de milho (HEYDEL; BENOIT; SCHIAVON, 1999), cana de açúcar (MCMARTIN *et al.* 2003) e abacaxi (CAVAS, 2011). A configuração eletrônica de seu anel heterocíclico lhe confere alta estabilidade, comporta-se como uma base fraca ( $pK_a$  1,7 a 21 °C) e é um composto polar com alta solubilidade em água (33 mg L<sup>-1</sup> 20-25 °C) praticamente independente do pH da solução, aumentando apenas em soluções cujo pH é menor que 2,0, o que propicia maior contaminação do solo e água. É solúvel também em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio etanol e acetato de etila. (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999)

Figura 1 - Representação da estrutura química da ATZ.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Este herbicida é amplamente utilizado em culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo, chá e frutas (HEYDEL; BENOIT; SCHIAVON, 1999; MCMARTIN *et al.* 2003). Segundo o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA) entre os anos de 2009 e 2016, a ATZ esteve na lista dos 10 princípios ativos (P.A.) mais vendidos no país. Nesse período foram vendidas aproximadamente 160 mil toneladas de P.A., sendo que em 2016 a ATZ foi o mais vendido (IBAMA, 2016).

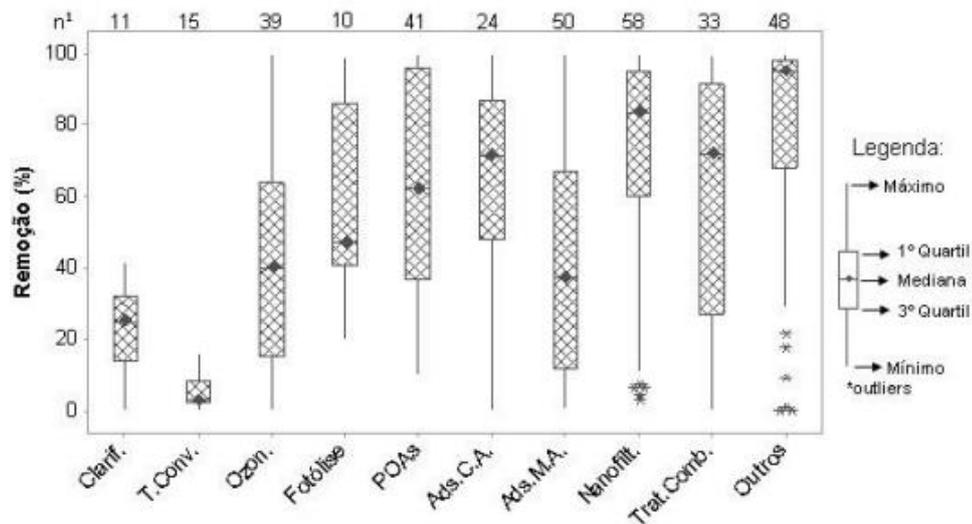
É classificado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como classe III de toxicidade, na qual se enquadram os compostos medianamente tóxicos (INCA, 2021) sendo proibida sua utilização em diversos países da Europa desde 2011 (FAUR *et al.* 2008). Segundo Cavas (2011) mesmo em pequenas quantidades este herbicida pode causar alterações

sexuais em animais aquáticos e há estudos que mostram que a exposição à ATZ pode estar associada a cânceres nos pulmões, bexiga, ovário e cólon de seres humanos (SASS; COLANGELO, 2006). Os valores máximos aceitáveis pela legislação brasileira de Atrazina em água de rio e água potável é de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (CONAMA, 2011), valor bastante elevado quando comparado com o limite aceitável pela União Européia (UE) que é de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### **2.1.1 Tratamento de água e degradação da ATZ**

A principal rota de degradação da ATZ no meio ambiente é por consórcios microbianos (LIN; CHU, 2011), porém sua alta solubilidade em água e baixa velocidade de degradação faz com que seja facilmente encontrada em águas superficiais e subterrâneas, onde pode permanecer por cerca de 60 dias (ŠVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013). Alguns estudos mostraram que os tratamentos convencionais utilizados em Estações de Tratamento de Água (ETA) não são suficientes para remoção da ATZ da água, mesmo considerando o ciclo completo (clarificação + oxidação com compostos clorados), ainda que sejam utilizadas doses superiores de cloro (DIAS *et al.* 2018). Thuy *et al.* (2008) obtiveram o máximo de remoção de ATZ já observado, que foi de 41%, na etapa de clarificação, porém esta remoção só foi possível sem o uso do coagulante sulfato de alumínio que é comumente utilizado em ETA. Uma revisão com relação aos processos de remoção de ATZ usando diferentes tipos de tratamentos reportou que através de processos convencionais o percentual de remoção não passa de 20 % (DIAS *et al.* 2018). A Figura 2 mostra os resultados de remoção mostrados neste estudo. Observa-se que tratamentos como a ozonização, nanofiltração e adsorção podem chegar a remoções elevadas, com percentuais acima de 90%.

Figura 2 - Remoção de ATZ por diferentes processos.



n¹: número de dados considerados; Clarif: Clarificação; T.Conv: Tratamento Convencional; Ozon: Ozonolização; Ads.C.A: Adsorção em Carvão ativado; Ads.M.A: Adsorção em materiais adsortivos; Nanofilt: Nanofiltração; T. Comb: Tratamentos Combinados. Fonte: Dias (2018, p.242).

## 2.2 ADSORÇÃO

Em um processo de adsorção ocorre a transferência de íons ou moléculas presentes em um fluido (líquido ou gasoso) para uma superfície sólida. A espécie presente no fluido é denominada adsorvato ou adsorbato e a espécie sólida na qual o adsorbato se acumula é chamada de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1985).

A adsorção pode ser classificada como física ou química dependendo da intensidade de interação entre o adsorvente e o adsorbato. Em uma adsorção física, ou fisissorção, a força envolvida é relativamente fraca e pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Já em uma adsorção química, ou quimissorção, a interação entre adsorvente e adsorbato é mais forte havendo troca ou partilha de elétrons (RUTHVEN, 1985). Uma adsorção física ocorre em toda a superfície do adsorvente e portanto é dita não localizada e o calor envolvido é, em geral, na ordem do calor de condensação (de 2,1 a 20,9 kJ mol<sup>-1</sup>), enquanto na quimissorção o calor envolvido é de 80 a 120 kJ mol<sup>-1</sup> (LIU, 2009).

Diversos fatores interferem em um processo de adsorção como as propriedades do adsorbato (carga iônica, pK<sub>a</sub>, polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e estrutura química) características do adsorvente (porosidade, tamanho de partícula, volume específico dos poros, área superficial, densidade, grupo funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material), e condições da solução (pH, temperatura, natureza do solvente,

concentração do adsorbato e competitividade do adsorbato com outros componentes da solução) (RUTHVEN, 1985). A distribuição no tamanho dos poros do adsorbato também é importante já que ela determina a fração da estrutura adsorvente que uma molécula de determinado tamanho pode acessar. Mesmo havendo vários pontos de contato entre o adsorvente e o adsorbato, moléculas maiores não podem acessar microporos e por isso não podem ser adsorvidas fisicamente. Além disso o tamanho de poro do adsorbato influencia na seletividade do processo de adsorção que é afetada com seu aumento podendo ser ausente na maior parte da região dos microporos entre  $8 \text{ \AA}$  e  $< 20 \text{ \AA}$  (PELEKANI; SNOEYINK, 2000).

Segundo a IUPAC (1982), os poros de materiais adsorventes, quanto a dimensão, podem ser caracterizados como micro, meso e macroporos, sendo:

- I. Microporos: poros com diâmetro inferior a  $2 \text{ nm}$  (inferior a  $20 \text{ \AA}$ );
- II. Mesoporos: poros com diâmetro entre  $2$  e  $50 \text{ nm}$  (entre  $20$  a  $500 \text{ \AA}$ );
- III. Macroporos: poros com diâmetro superior a  $50 \text{ nm}$  (superior a  $500 \text{ \AA}$ ).

Estes limites são arbitrários uma vez que os mecanismos de preenchimento dos poros dependem do formato dos poros e são influenciados pelas propriedades do adsorvente e das interações adsorvente-adsorbato. Todo o volume acessível em microporos pode ser considerado como espaço de adsorção e pode ser considerado um processo primário de fisissorção por outro lado, a fisissorção em mesoporos ocorre em dois estágios mais ou menos distintos (monocamada - adsorção em multicamadas) (SING, K, S, 1982).

De acordo com Pelekani e Snoeyink (2000) o tamanho de poro do adsorvente interfere no potencial adsorativo do material e na competição direta entre diferentes moléculas. Em seus estudos, cinco fibras de carbono ativado microporoso com diferentes distribuições de tamanhos de poros foram utilizadas na adsorção de ATZ e azul de metileno, que apresentam tamanho semelhante, para determinar qual distribuição influenciava na adsorção competitiva entre eles. Para materiais com microporos ( $< 8 \text{ \AA}$ ) houve a adsorção simultânea e a carga do corante prejudicou a adsorção de ATZ o que diminuiu com o aumento do volume de poros (PELEKANI; SNOEYINK, 2000). Além disso, o equilíbrio de adsorção para ATZ foi alcançado mais rapidamente à medida que o tamanho médio e o volume total de poros eram maiores (PELEKANI; SNOEYINK, 2000).

Em um sistema de adsorção em batelada geralmente se estuda a cinética e o equilíbrio de adsorção, as isotermas de equilíbrio e o comportamento termodinâmico.

### 2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato da fase fluída em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes no fluído para o interior da partícula adsorvente (NASCIMENTO *et al.* 2014). O estudo da cinética de adsorção é de fundamental importância, visto que fornece informações sobre a velocidade em que a adsorção acontece e as interações envolvidas na interface adsorvente-adsorbato, além de determinar a viabilidade da utilização do material como adsorvente (QIU *et al.* 2009). Entre os modelos cinéticos mais estudados estão os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso de acordo com a Equação 1 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde  $q_e$  é a capacidade adsorptivas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e pode ser calculada pela equação 2,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade adsorptiva no tempo (min) e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade do modelo cinético.

$$(q_e) = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \quad (2)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial de adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução (L) e  $w$  a massa de adsorvente utilizada (g).

Integrando a Equação 1 considerando os limites de  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  e de  $t = 0$  a  $t = t$  e rearranjando tem-se a Equação 3.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

O modelo cinético de pseudossegunda ordem sugere que o número de sítios ativos na superfície do adsorvente é diretamente proporcional à taxa de adsorção. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 4 (HO; MCKAY, 1998; QIU *et al.* 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Integrando a Equação 4 e rearranjando os termos tem-se a Equação 5 e 6, respectivamente.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{(q_t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

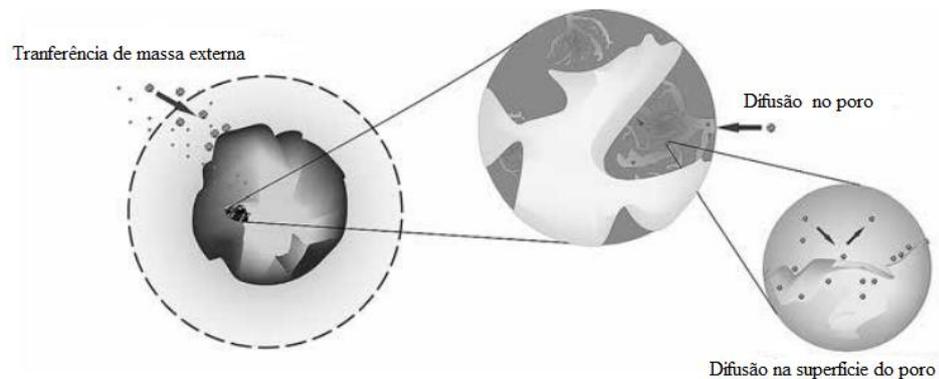
Onde  $k_2$  é a constante cinética de pseudosegunda ordem ( $\text{g min mg}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  é a capacidade adsorptiva do material no tempo  $t$ . Através do gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$ , os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser encontrados através do coeficiente linear, que equivale a  $1/k_2 q_e^2$  e do coeficiente angular que equivale a  $1/q_e$  (HO; MCKAY, 1998; QIU *et al.* 2009).

### 2.2.2 Mecanismos de transferência de massa

A cinética de um processo de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos de transferência de massa e a elucidação destes mecanismos é importante, pois possibilita o entendimento da maneira pela qual o adsorbato interage com adsorvente. A princípio os mecanismos envolvidos são: transferência de massa externa, difusão no poro ou difusão intrapartícula e difusão na superfície ou adsorção nos sítios ativos (NASCIMENTO *et al.* 2014).

A representação esquemática da Figura 3 mostra os mecanismos de transferência de massa envolvidos na adsorção.

Figura 3 - Representação esquemática dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem na adsorção.



Fonte: Nascimento (2014, p. 52).

Na transferência de massa externa ocorre a migração das moléculas de adsorbato da fase fluída até a superfície externa da partícula do adsorvente. Neste caso, a resistência à transferência de massa está na fase líquida, e é mensurada através do coeficiente de transferência de massa externo (RUTHVEN, 1985). Na difusão intrapartícula, as moléculas de adsorbato difundem-se migrando para o interior dos poros do material (NASCIMENTO *et al.* 2014; RUTHVEN, 1985). Nesta etapa, a resistência à transferência de massa está na fase sólida e pode ser determinada pela difusividade do adsorbato nos poros. A difusão intrapartícula controla o processo quando a resistência a transferência de massa é interna, por outro lado se a resistência à transferência de massa está na fase líquida, a resistência à difusividade no interior da partícula pode ser desconsiderada (QIU *et al.* 2009).

De acordo com a teoria de Weber e Morris (1963), o gráfico da capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) em função da raiz quadrada do tempo ( $t^{1/2}$ ) pode apresentar multilinearidade, sendo que cada parte linear representa um tipo de transferência de massa. O modelo proposto é representado pela Equação 7 (WEBER; MORRIS, 1963).

$$q_t = K_{WB} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

Onde  $K_{WB}$  é a constante de difusão do modelo ( $\text{mg g}^{-1} \text{t}^{-1/2}$ ) e  $C$  é um parâmetro que tem relação com a espessura aparente da camada limite do fluído.

A primeira porção linear do gráfico está relacionada com a transferência de massa externa, a segunda porção é relacionada com a difusão no poro e a terceira porção linear representa o equilíbrio final, quando a difusão no poro desacelera devido ao equilíbrio final (WEBER; MORRIS, 1963). Quando a primeira porção linear não passa pela origem é indício de que a adsorção é governada por difusão intrapartícula, além disso valores positivos do parâmetro  $C$  são atribuídos a uma adsorção inicialmente muito rápida (ZHU *et al.* 2016).

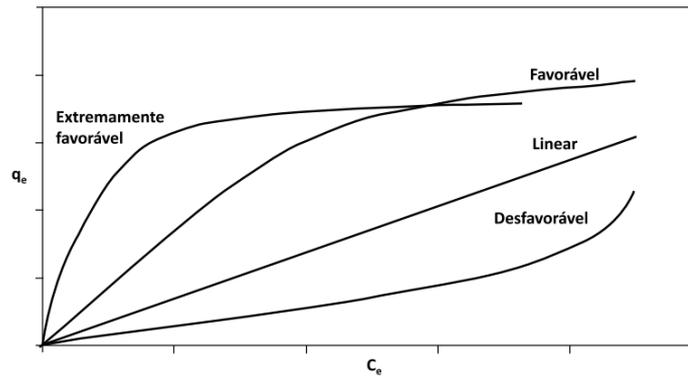
### 2.2.3 Isotermas de adsorção em fase líquida

O equilíbrio de adsorção é estudado por meio de isotermas de adsorção que mostram as relações entre a quantidade de uma espécie adsorvida e a quantidade restante dessa espécie quando o equilíbrio é atingido, além disso, através da isoterma de adsorção, é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (RUTHVEN, 1985).

O gráfico de uma isoterma de adsorção em fase líquida é obtido com os valores de  $q_e$  versus  $C_e$  e os testes são realizados em diferentes temperaturas com o intuito de verificar a influência da temperatura no processo de adsorção (KINNIBURGH, 1986; RUTHVEN, 1985).

Os gráficos obtidos podem apresentar diversas formas como apresentado na Figura 4 e essas formas fornecem informações importantes acerca do mecanismo de adsorção envolvido.

Figura 4 - Tipos de isotermas de adsorção.

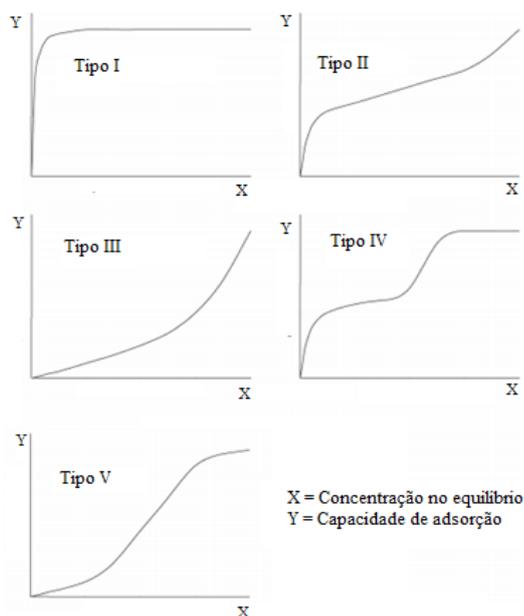


Fonte: Nascimento (2014, p. 26).

Isotermas lineares indicam que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Esse perfil geralmente é observado para soluções com baixas concentrações de adsorbato. Uma isoterma favorável indica que a massa do adsorbato retida em função da massa do adsorvente é alta e a concentração do adsorbato no equilíbrio é baixa já uma isoterma desfavorável mostra que a massa de adsorbato é independente da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e que a massa de adsorbato retida é baixa, mesmo para uma alta concentração de adsorbato (NASCIMENTO *et al.* 2014; RUTHVEN, 1985).

Além disso a forma da isoterma pode fornecer informações sobre a maneira com que o adsorbato adsorve na superfície das partículas adsorventes devido às características dos poros. Segundo com Blázquez *et al* (2010) há cinco tipos de isoterma como mostra a Figura 5.

Figura 5 - Tipos de isoterma de adsorção em fase líquida.



Fonte: Adaptado de Blázquez (2010, p. 616).

Isotermas do tipo I são observadas para adsorventes microporosos, onde o tamanho dos poros não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato (RUTHVEN, 1985) e por isso apresentam um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de monocamada (BLÁZQUEZ *et al.* 2010). As isotermas do tipo II e III indicam a formação de multicamadas que se forma em adsorventes com uma ampla variedade de tamanho de poros. A isoterma do tipo IV é relativa à adsorção em duas camadas e ocorre quando os poros do adsorvente são bem maiores que o diâmetro da molécula do adsorbato. Isotermas do tipo V são observadas devido aos efeitos de atração intermolecular entre o adsorvente e adsorbato (BLÁZQUEZ *et al.* 2010; RUTHVEN, 1985).

Existem vários modelos de isotermas de equilíbrio para analisar os dados experimentais e descrever as relações de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato em uma dada temperatura, sendo que os modelos de Langmuir e Freundlich estão entre os mais utilizados (HO, 2006). As equações utilizadas em ambos modelos podem ser linearizadas e seus parâmetros ajustáveis facilmente estimados por meio de regressão linear (KINNIBURGH, 1986). Entretanto, estudos mostram que a linearização dos modelos pode apresentar uma discordância dos parâmetros estimados quando comparado ao uso da forma não linear para o mesmo conjunto de dados experimentais, assim alguns autores recomendam o uso dos modelos de Langmuir e Freundlich não linearizados (HO, 2006; MELO *et al.* 2013).

O modelo de isoterma de Langmuir, desenvolvido em 1916 por Irving Langmuir, considera uma adsorção em monocamada. O adsorvente possui uma superfície energeticamente uniforme com sítios idênticos e específicos em que cada um comporta apenas uma molécula adsorvida (BLÁZQUEZ *et al.* 2010; NASCIMENTO *et al.* 2014). O modelo de Langmuir na forma não linearizada é representado pela Equação 8 (HO, 2006; RUTHVEN, 1985).

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (8)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de adsorbato retido por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção para uma monocamada completa ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_a$  é a constant de Langmuir e indica a afinidade entre o adsorvente e adsorbato ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

A forma da isoterma de Langmuir (Figura 4) pode ser determinada pelo fator de separação ou fator de equilíbrio ( $R_L$ ), conforme demonstrado na Equação 9 (NASCIMENTO *et al.* 2014). Valores de  $R_L > 1$  indicam uma adsorção desfavorável,  $R_L = 1$  satisfaz uma isoterma linear e, para  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável (ERDOĞAN *et al.* 2005).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_a q_m} \quad (9)$$

Onde  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_a$  é a constante de adsorção de Langmuir

O modelo de Freundlich (Equação 10), teoricamente, representa um sistema onde a quantidade da espécie sorvida cresce com o aumento da concentração com a formação de camadas múltiplas e sítios de adsorção de energias diferentes (HO, 2006; RUTHVEN, 1985; STEVENSON, 1982).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (10)$$

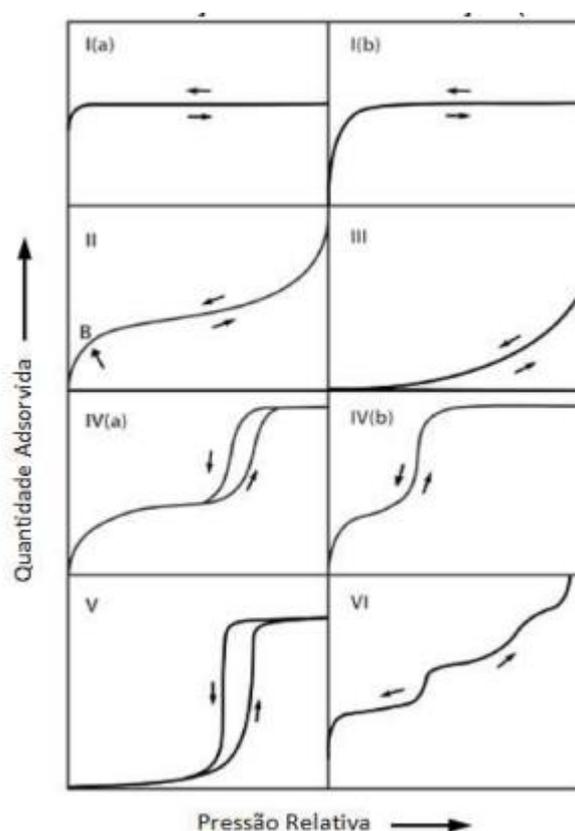
Onde  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) e  $1/n_F$  é o fator de heterogeneidade. Estes parâmetros têm sido utilizados para comparar a afinidade e a capacidade adsortiva dos diferentes sistemas adsorvente-adsorbato, porém o seu significado em relação a forças e mecanismos de interação ainda são questionáveis (SPOSITO, 1989; SPARKS, 1995). Quando  $n_F < 1$ , por exemplo, a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato estaria diminuindo com o

aumento da concentração e para  $nF > 1$  a afinidade aumenta em maiores concentrações de adsorbato (SCHWARZENBACH *et al.* 1993)

#### 2.2.4 Isotermas de adsorção em fase gasosa

As isotermas de adsorção são obtidas medindo-se a quantidade de gás adsorvido à temperatura constante em diferentes pressões relativas (LEOFANTI *et al.* 1998) e assim como para as isotermas de adsorção em fase líquida as isotermas de adsorção em fase gasosa também podem apresentar formas distintas dependendo da natureza porosa do material. De acordo com a IUPAC existem 6 tipos de curvas (Figura 6) que classificam essas isotermas.

Figura 6 - Tipos de isotermas de adsorção em fase gasosa.



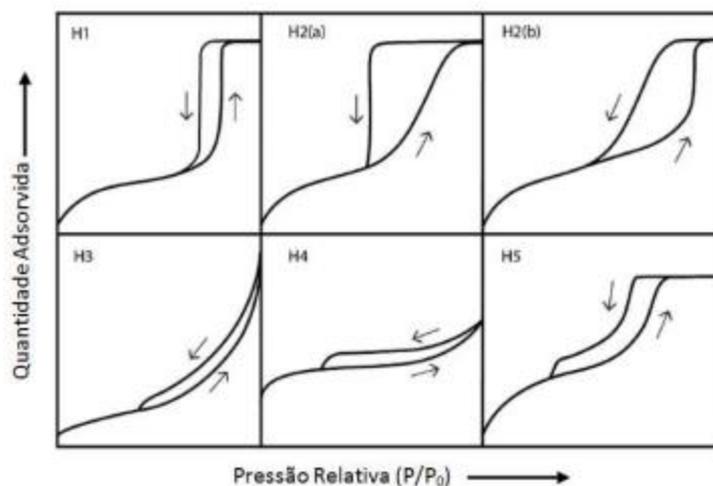
Fonte: Araújo (2018, p. 35)

As isotermas Tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas sendo a adsorção limitante governada pelo volume acessível do microporo e não pela área de superfície interna (LEOFANTI *et al.* 1998; SING, 1982). A isoterma do tipo I é subdividida em dois tipos: tipo I(a), obtida por materiais com microporos

pequenos ( $< \sim 1$  nm), e tipo I(b) obtida por materiais com uma distribuição de tamanho de poro mais amplo, contendo microporos maiores e provavelmente mesoporos estreitos ( $< \sim 2,5$  nm) (LEOFANTI *et al.* 1998). Isotermas do Tipo II são características de adsorventes não porosos ou macroporosos e a adsorção ocorre em monocamada e multicamada. O ponto B, indicado na Figura 6, mostra o estágio no qual a cobertura da monocamada está completa e a adsorção da multicamada começa. Isotermas do Tipo III não são comuns, elas indicam uma interação adsorvente-adsorbato fraca em comparação com as interações adsorbato-adsorbato. As isotermas do tipo IV são fornecidas por muitos adsorventes industriais mesoporosos e a parte inicial é atribuída à adsorção em monocamada-multicamadas. As do tipo Tipo V são obtidas por certos adsorventes porosos, porém, são incomuns e assim como as do Tipo III indicam uma interação adsorvente-adsorbato fraca. Por fim, isotermas do Tipo VI são obtidas de materiais de superfície não porosa uniforme onde a adsorção ocorre em multicamadas e em etapas, à medida que uma camada vai se completando inicia o preenchimento da próxima camada (LEOFANTI *et al.* 1998; SING, 1982). A altura do degrau observado representa a capacidade para cada camada adsorvida e, quase sempre, permanece constante por duas ou três camadas adsorvidas (SING, 1982)

Inverso ao processo de adsorção existe a dessorção que consiste na saída do adsorbato dos poros. O processo de dessorção geralmente vem associado à condensação capilar, que pode gerar os ciclos de histerese devidos a uma diferença de pressão entre os dois processos (LEOFANTI *et al.* 1998). De acordo com a IUPAC, os ciclos de histerese podem apresentar diferentes formas designados como H1, H2 (a e b), H3 e H4 de acordo com a Figura 7.

Figura 7 - Tipos de histereses.



Fonte: Araújo (2018, p. 38)

Dois tipos diferentes de estrutura mesoporosa são características dos tipos H1 e H2, enquanto as do tipo H1 caracterizam adsorventes com mesoporos de tamanho e distribuição uniformes, o tipo H2 está associado com uma estrutura mais complexa, no qual a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas. Na histerese H2(a) a dessorção característica abrupta ocorre possivelmente por bloqueios de poros de tamanho estreito ou devido à evaporação por cavitação; o tipo H2(b) está relacionada também ao bloqueio de poros, porém com largura de pescoço de maior tamanho (LEOFANTI *et al.* 1998; SING, 1982). Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas e é observada para partículas com poros em forma de fenda (SING, 1982).

### 2.2.5 Termodinâmica de adsorção

Através do estudo termodinâmico de adsorção é possível obter informações acerca do tipo de adsorção (quimissorção ou fisissorção) e do mecanismo de adsorção que são expressos como variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), variação da entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e variação da entropia de adsorção ( $\Delta S$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) (LIU, 2009).

A variação de energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indica o grau de espontaneidade de um processo de adsorção onde um valor negativo mais alto indica uma adsorção energeticamente mais favorável. A segunda lei da termodinâmica estabelece que  $\Delta G^\circ$  de adsorção é calculado de acordo com a equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 11) (LIU, 2009).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (11)$$

Onde  $K_a$  é a constante de equilíbrio (sem unidade) que pode ser obtida pela adimensionalização da razão  $q_e/C_e$ , multiplicando-se esta relação pela massa específica da solução (aproximadamente  $1000 \text{ g L}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) (LIU, 2009).

De acordo com a termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs é a diferença entre a entalpia de adsorção e a entropia de adsorção, a uma temperatura constante Aplicando este conceito têm-se a Equação 12 (LIU, 2009).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

Substituindo 11 em 12 obtêm-se a Equação 13.

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (13)$$

O gráfico de  $\ln K_a$  por  $1/T$  teoricamente produz uma reta que permite o cálculo de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  a partir da inclinação e da interceptação, respectivamente (LIMA *et al.* 2019). Essas estimativas termodinâmicas podem oferecer informações sobre o tipo e mecanismo de um processo de adsorção. Valores positivos de  $\Delta H^\circ$  implicam que a adsorção é um processo endotérmico, enquanto que um  $\Delta H^\circ$  negativo indica um processo de adsorção exotérmico. Um valor negativo de  $\Delta S^\circ$  mostra que não há mudança notável na entropia durante a adsorção, enquanto um valor positivo reflete o aumento da heterogeneidade energética na interface solução/sólido durante a adsorção. A determinação de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  é dependente da estimativa da constante termodinâmica (K) determinada pela isoterma de adsorção (LIU, 2009).

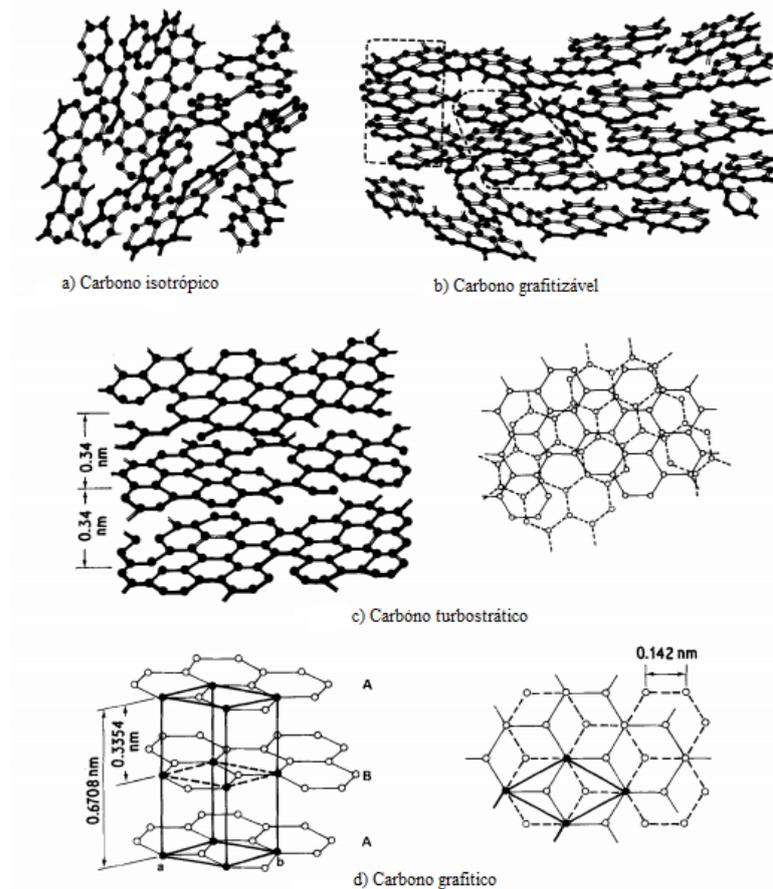
### 2.3 MATERIAIS DE CARBONO E A ADSORÇÃO

Dentre os diferentes materiais de carbono encontram-se os carbonos poliméricos como carbono vítreo, a fibra de carbono, o negro de fumo e determinados carvões; os carbonos anisotrópicos como grafites e coques e os denominados materiais de carbono modernos como os fulerenos, nanotubos, compósitos de carbono reforçados com fibra de carbono e os diamantes sintéticos (FERRARI, E; REZENDE, 1998).

De acordo com a organização dos átomos de carbono, os materiais tanto naturais quanto sintéticos podem ter constituintes amorfo, grafítico (estrutura organizada semelhante a do grafite), não grafítico (organização cristalográfica bidimensional de curto alcance) ou turbostrático (estrutura com um grau de organização cristalina entre o carbono não grafítico e o grafítico) (ZHANG *et al.* 2012). Quando apresentam estrutura básica semelhante à do grafite, são constituídos de camadas de planos de hexágonos de carbono organizadas e arrançadas em orbitais  $sp^2$ , serem formados por ligações  $sp^3$ , ou por uma mistura de ligações  $sp^3$  e  $sp^2$ . O máximo de ordenação é obtido em materiais grafitizáveis (anisotrópicos), quando as camadas de planos se empilham umas sobre as outras, de maneira semelhante às da grafite após tratamentos térmicos à temperaturas superiores a 1700°C (FERRARI; REZENDE, 1998). Por outro lado, o máximo de desordem estrutural é observado nos materiais carbonosos denominados isotrópicos, cujo empilhamento das camadas de hexágonos de carbono apresenta

uma estrutura bastante desorganizada, independentemente da temperatura de tratamento térmico devido às ligações cruzadas, caracterizando assim, os materiais não grafitizáveis (FERRARI; REZENDE, 1998). A Figura 8 mostra a representação estrutural do a) Carbono isotrópico, b) Grafitizável, c) Turbostrático e d) Grafítico.

Figura 8 - Representação estrutural de diferentes tipos de carbono.

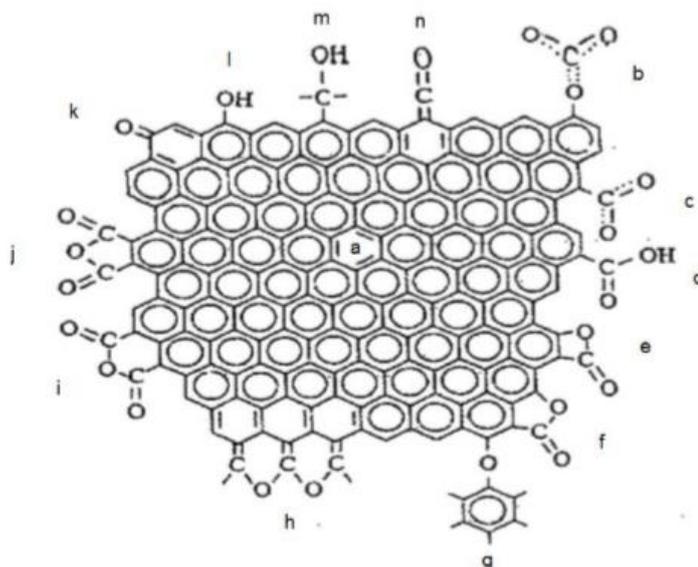


Fonte: Adaptado de Oya e Marsh (1982, p. 310)

Os grupos funcionais e a quantidade de oxigênio presentes na superfície do material de carbono dependem do material precursor utilizado e também das condições de tratamento térmico. Grupos anidridos podem liberar tanto CO como CO<sub>2</sub> durante o tratamento térmico e os grupos oxigenados ácidos (ácido carboxílico e lactonas) e os grupos oxigenados não ácidos (éter e quinona) liberam CO<sub>2</sub> e CO, respectivamente. Já os grupos fenólicos, embora sejam ácidos, liberam CO. Dessa forma, dependendo das condições do tratamento térmico, estes grupos podem estar presentes ou serem decompostos (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018) Em relação a carga dos grupos presentes na superfície, podem existir grupos protonados (C-OH<sup>2+</sup>), neutros (COH) e ionizados (CO<sup>-</sup>). A Figura 9 apresenta alguns dos grupos comumente

encontrados na superfície de materiais de carbono sendo (a) aromático; (b) e (c) carboxil-carbonatos; (d) ácido carboxílico; (e) e (f) lactonas; (g) e (h) éteres; (i) e (j) anidridos; (k) quinona; (l) fenol; (m) álcool e (n) cetona (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Figura 9 - Possíveis grupos funcionais encontrados na superfície.



Fonte: Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015, p. 219).

O carvão ativado é o material mais utilizado em estudos de adsorção. Este pode ser obtido a partir de diferentes precursores de carbono em duas etapas, a carbonização do material e a ativação, que pode ser física ou química (MOHAMAD NOR *et al.* 2013). Entretanto, o número de estudos de adsorção de pesticidas em diferentes materiais vem aumentando ao longo dos anos. Cougnaud, Faur e Le Cloirec (2005) reportaram o uso de fibra de carbono a partir de raio e carvão ativado granular obtido a partir de diferentes precursores como casca de coco, madeira, carvão e turfa na adsorção de ATZ, desetil-atrazina e de triflusulfurão-metil. Também foi reportado o uso de fibra de carvão ativado com diferentes graus de ativação na adsorção da ATZ (PELEKANI; SNOEYINK, 2000), fibra de carbono (AYRANCI; HODA, 2004; GULLÓN; FONT, 2001), carvão ativado F-300 (DERYLO-MARCZEWSKA *et al.* 2010), nanotubo de carbono (RAMBABU *et al.* 2012) fulerenos (GAI *et al.* 2011), carvão ativado a partir de lamas de depuração e carvão betuminoso (LLADÓ *et al.* 2015), entre outros.

## 2.4 RESINAS FENÓLICAS

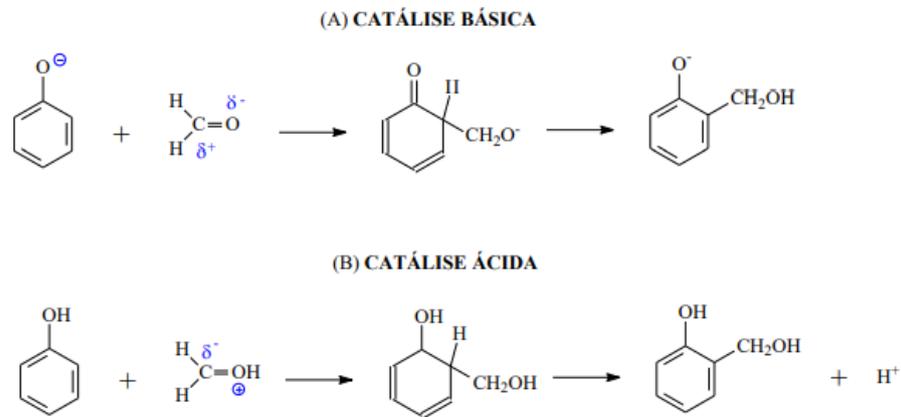
São classificadas como termorrígidas de baixo peso molecular e dependendo das condições submetidas dão origem a polímeros com alta densidade de ligações cruzadas. Essas ligações são responsáveis pela alta rigidez, resistência mecânica, resistência ao calor e à ação de solvente (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013). Além disso, esses materiais apresentam boas propriedades elétricas, estabilidade química, são resistentes à chama e emitem pouca fumaça quando incineradas quando comparadas com outras resinas termorrígidas tais como epóxi e poliésteres além de apresentarem baixo custo. Podem ser utilizadas em adesivos, revestimentos, laminados, isolamento térmico e acústico, nas indústrias aeroespaciais, automobilística e naval como compósitos (MA, H *et al.* 2005 ;RAVVE, 2012; )

As resinas fenólicas são produzidas em três etapas a partir da reação de policondensação entre fenóis e aldeídos em meio ácido ou básico dependendo do catalisador utilizado.

1. Adição do fenol ao formaldeído com o catalisador ácido ou básico;
2. Crescimento da cadeia com a formação de um pré-polímero em temperaturas inferiores a 100 °C;
3. Reação de cura ou de reticulação em temperaturas acima de 100 °C.

A síntese de resinas fenólicas envolve um número significativo de variáveis durante o processo como pH do meio, natureza química dos reagentes, relação molar entre os reagentes, temperatura de síntese, concentração do catalisador e método de cura que apresentam um papel importante na definição das características da resina fenólica. Uma resina resol é obtida através da catálise básica, com excesso de formaldeído, já uma resina novalaca é obtida através da catálise ácida, com excesso de fenol (GARDZIELLA; PILATO; KNOP, 2000). A Figura 10 mostra os possíveis mecanismos para obtenção de resina fenólica com catalisador básico e ácido.

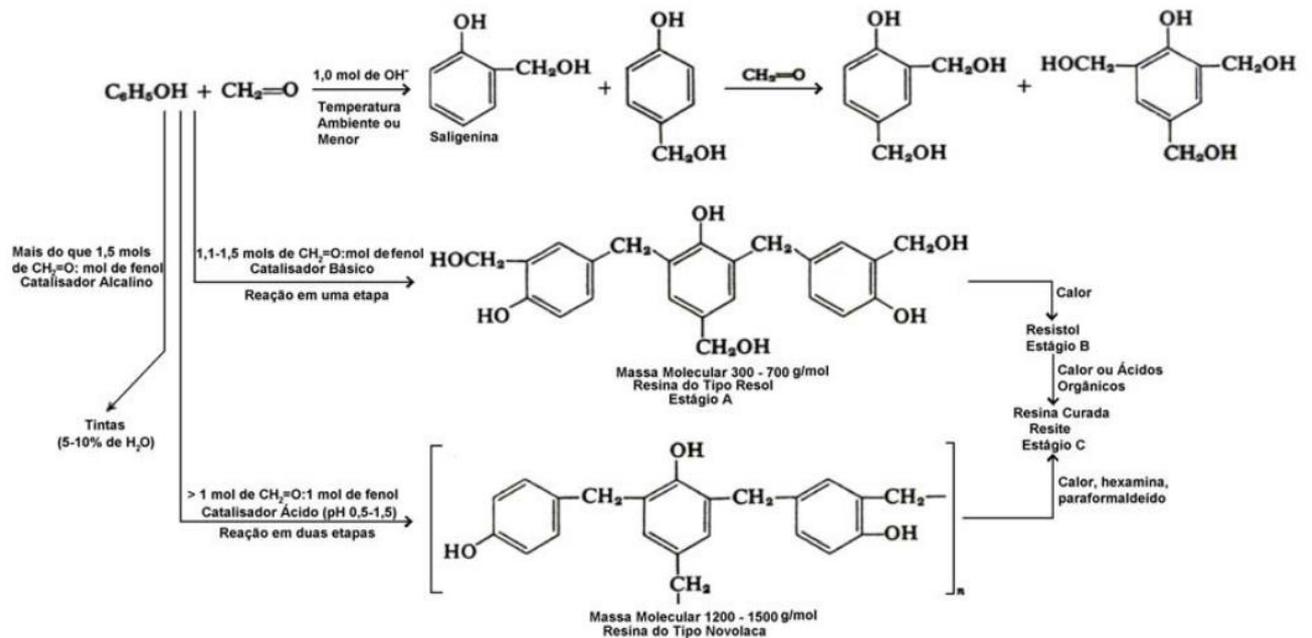
Figura 10 - Possíveis mecanismos de reação para resinas fenólicas formadas em meio A) Básico e B) Ácido.



Fonte: Renda (2015, p. 19)

Quando obtida por catálise ácida (pH entre 0 e 4,0) a resina resultante é do tipo novolaca e quando o pH do meio for entre 5,0 e 11,0 é do tipo resol. Uma variação na razão molar fenol/formaldeído também interfere no mecanismo de reação e no tipo de resina obtida (JENKINS, G; KAWAMURA, 1976). Além do tipo de resina obtida em meio ácido e básico, a Figura 11 mostra também o produto obtido com a variação molar dos reagente.

Figura 11 - Tipo de resina obtida a partir das condições de síntese utilizadas.

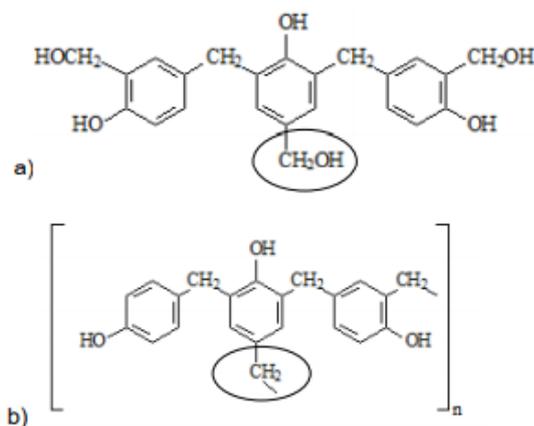


Fonte: Renda (2015, p 17)

O pré-polímero formado no estágio A pode ser líquido ou sólido, solúvel na maioria dos solventes orgânicos e apresenta baixo peso molecular e a resina de estágio B tem pequeno número de ligações cruzadas entre as cadeias e é, de preferência, de maior peso molecular. Ambos os estágios podem ocorrer tanto nas resinas resóis como nas novolacas, mas, para as resóis, este estágio é normalmente denominado “resitol” (SANDLER, S; KARO, 1977).

A reação de polimerização, por qualquer um dos mecanismos possíveis, além de calor e água, libera também os reagentes em excesso fenol e/ou formaldeído. À medida que a reação ocorre a resina realizará sua reação de cura formando retículos de cadeias lineares com a ocorrência da formação de gel, em um estágio intermediário e a estrutura final é formada, principalmente, por ligações metilênicas (-CH<sub>2</sub>-) mais estáveis termodinamicamente e/ou ligações oxi-metilênicas (-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-). As resinas do tipo novolaca, necessitam de um agente de cura específico, geralmente a base de formaldeído já as do tipo resol necessitam apenas de calor (na faixa de 130-200°C) para iniciar a reação de cura (SANDLER, S; KARO, 1977) Ambas resinas, resóis e novolacas, possuem “pontes” metilênicas no polímero linear, a principal diferença é que as resóis possuem grupos metilóis (-CH<sub>2</sub>OH) nas extremidades (-CH<sub>2</sub>-), tanto no polímero linear quanto entre as cadeias como mostra a Figura 12.

Figura 12 - Resina do tipo A) Resol e B) Novolaca.



Fonte: Renda (2015, p. 19).

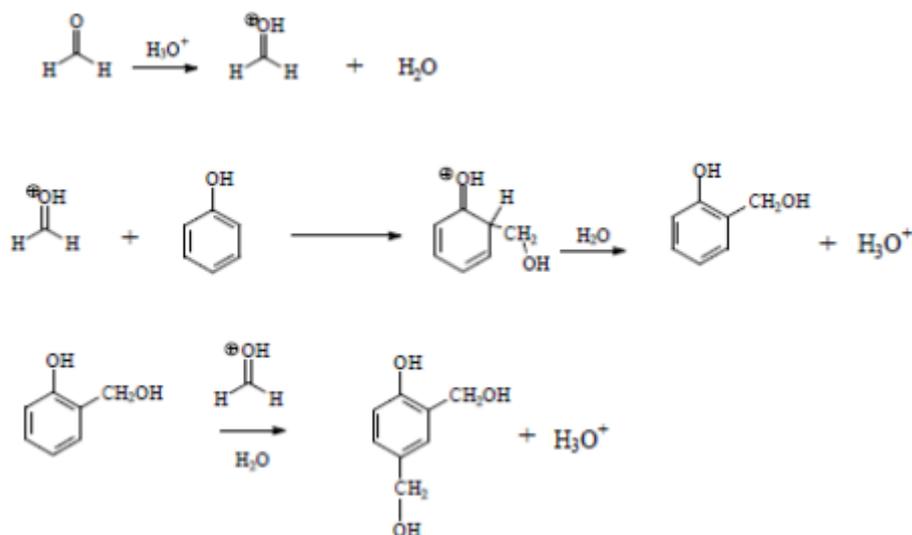
#### 2.4.1 Resina fenólica novolaca

A resina do tipo novolaca, utilizada para a realização deste trabalho, se forma através de uma reação exotérmica de condensação ( $-97 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) entre fenóis e formaldeídos quando há um excesso de fenol e o meio é ácido, podendo receber modificações como o excesso de

formaldeído (RAVVE, 2012). A resina obtida é solúvel e fusível entre 100 e 140°C dependendo do peso molecular médio que pode variar entre 600 e 1500 g mol<sup>-1</sup>. Sua estrutura consiste essencialmente em resíduos de fenol ligados por grupos metilenos nas posições orto e para e também através de grupos oximetileno de modo que há uma infinidade de possibilidades estruturais (BRAUN *et al.* 2013).

Em pH abaixo de 7 ocorre a protonação do grupo carbonil do formaldeído e em seguida ocorre uma substituição nucleofílica nas posições orto e com o excesso de formaldeído, a água e o catalisador ácido ocorre a substituição eletrofílica também na posição para (RAVVE, 2012). O mecanismo de reação está demonstrado na Figura 13.

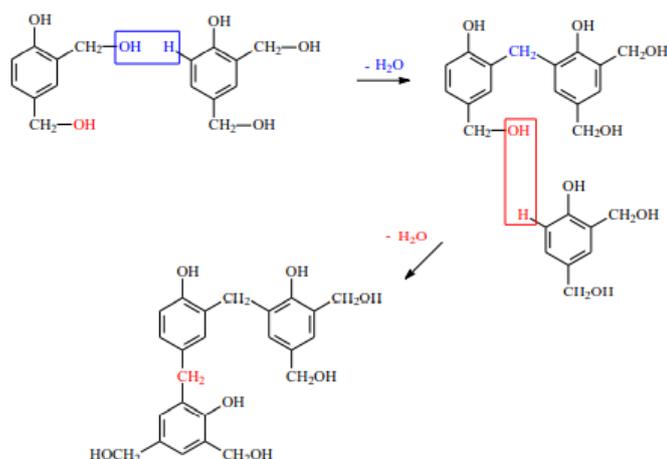
Figura 13 - Possíveis mecanismos de reação para resina novalaca.



Fonte: Renda (2015, p. 20)

Devido ao baixo pH, os o-metilolfenóis e p-metilolfenóis são produtos intermediários da reação e estão presentes apenas em pequenas concentrações. Os íons hidrogênio presentes no meio convertem essas moléculas em carbocátions benzílicos que reagem rapidamente com o fenol livre e os grupos metilol livres formam pontes metilênicas entre si tanto no polímero linear quanto entre as cadeias como mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Formação de pontes metilênicas na resina novolaca.



Fonte: Renda (2015, p. 33)

Em pH 3 a posição para é favorecida com relação a orto, já em pH 5-6 a posição orto é mais reativa. A típica novolaca formada destas reações não tem alto peso molecular e apresentam de 6 a 10 anéis benzênicos. Além disso, o acoplamento também ocorre através de grupos oximetileno, podendo existir diversas possibilidades (RAVVE, 2012).

Os catalisadores mais utilizados na síntese de resina novolaca são ácidos orgânicos de acidez moderada (pH entre 4 e 7) e também catalisadores de acetato de íons metálicos bivalentes (Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Co, Bi) (BARBOSA *et al.* 2010). Quando utiliza-se sais metálicos divalentes como catalisadores, orto substituições são favorecidas e como resultado as pontes o-metilênicas serão predominantes nos produtos (RAVVE, 2012).

#### 2.4.2 Tratamento térmico

As resinas fenólicas são potenciais fontes de carbono e portanto podem ser utilizadas como precursoras na obtenção de adsorventes à base de carbono (PELEKANI; SNOEYINK, 2000), refratários (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013) e compósitos (TEIXEIRA *et al.* 2011). A Tabela 1 mostra a porcentagem de carbono residual de resinas fenólicas comparada ao piche de alcatrão, a poliacrilonitrila e a outras duas classes de resinas termofixas (epóxi e poliéster insaturada).

Tabela 1 - Porcentagem de carbono em piches e polímeros diversos.

Fonte de Carbono	Carbono (% m/m)
Piche	45 – 55
Resinas fenólicas	55 – 70
Resinas furânicas	55 – 60
Resina epóxi	25 – 35
Resina poliéster insaturada	15 - 25
Poliacrilonitrila	≅ 44

Fonte: Adaptado de Bitencourt (2013, p. 3)

O teor total de carbono gerado após tratamento térmico pode ser descrito como uma função do equilíbrio entre três variáveis: o teor original de carbono na resina, a produção de voláteis contendo carbono e o retorno desses voláteis ao estado sólido pelos processos de condensação (RAND; MCENANEY, 1985). O teor máximo de carbono a ser obtido varia muito com as características do termofixo como o tamanho, configuração molecular e composição química das unidades repetitivas da estrutura, a densidade de ligações cruzadas e a presença de heteroátomos em sua estrutura (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

Sabe-se por exemplo que uma maior fração de regiões alifáticas e a presença de oxigênio (principalmente no meio da cadeia principal do polímero) prejudicam a geração de carbono, já que facilitam a ruptura da estrutura polimérica (GARDIZIELLA; SUREN; BELSUE, 1992). No caso de resinas novolacas, por exemplo, há uma redução de um sexto na fixação de carbono quando utiliza-se uma atmosfera oxidante comparada a uma inerte (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013). Já uma configuração molecular mais simétrica leva o polímero a atingir uma estrutura mais densa o que facilita tanto a ocorrência das ligações entre os átomos de carbono durante tratamento térmico, como também dificulta a saída dos voláteis e até mesmo reações com agentes externos como o oxigênio (GARDIZIELLA; SUREN; BELSUE, 1992).

### 2.4.3 Grafitação catalítica

As resinas fenólicas são potenciais fontes para obtenção de carbono polimérico com uma massa residual de carbono entre 52 e 62% após tratamento térmico (RAND; MCENANEY, 1985). O material obtido, chamado carbono vítreo, apresenta alta condutividade elétrica, estabilidade térmica, resistência mecânica e grande intervalo de potencial e por isso pode ser usado como eletrodo de trabalho no monitoramento de processos que envolvam transferência

de carga, suporte para polímeros eletroativos e modificadores de superfície (JENKINS, G; KAWAMURA, 1976).

Com relação à organização dos átomos de carbono, o carbono vítreo é isotrópico, ou seja, apresenta uma estrutura atômica de curta distância, e arranjo atômico desordenado sendo portanto classificado como não grafitizável (JENKINS, G; KAWAMURA, 1976; RAND; MCENANEY, 1985) já que apresenta uma organização cristalográfica bidimensional de curto alcance (limitada à escala nanométrica) (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013). De acordo com Lenghaus, Qiao e Solomon (2001) as ligações cruzadas dificultam a formação do carbono grafítico a partir da pirólise do termofixo, pois elas reduzem a liberdade de movimento dos segmentos da macromolécula, impedindo que ocorra uma organização cristalina de longo alcance. Neste sentido pirolisar a resina sem realizar o processo de cura favorece a sua capacidade de grafitização (LENGHAUS; QIAO; SOLOMON, 2001).

Dentre as resinas fenólicas apenas as derivadas do 3,5-dimetilfenol são capazes de produzir espontaneamente um carbono grafitizável (LENGHAUS et al. 2002). Entretanto há estudos que mostram que a indução grafítica da estrutura de resinas é possível através da grafitização catalítica (IDESAKI *et al.* 2020; ŌYA; MARSH, 1982; OYA; OTANI, 1979; RENDA; BERTHOLDO, 2018). Este processo consiste em acrescentar aditivos, que podem ser um metal ou um composto metálico (OYA; OTANI, 1979), ao carbono não grafítico ou a sua fonte (como as resinas fenólicas) onde as nanopartículas metálicas (NPs) formadas durante o tratamento térmico desempenham a função de catalisadores na formação de uma estrutura grafítica do carbono durante tratamento térmico em temperaturas elevadas (IDESAKI *et al.* 2020; RENDA *et al.* 2019a; BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013). Compostos de metais de transição de Fe, Co e Ni, por exemplo, são adicionados aos polímeros precursores para sintetizar carbono grafítico em uma faixa de temperatura de 800-1000 °C (IDESAKI *et al.* 2020).

A taxa de resfriamento usada durante tratamento térmico influencia diretamente na tendência em formar grafite. Quando as taxas de resfriamento são mais lentas durante a solidificação a grafitização favorecida. Oya e Otani (1979) estudaram a ação catalítica de vinte e dois metais na grafitização de uma resina fenol-formaldeído do tipo resol considerada fonte não grafitizável e uma resina 3,5-dimetilfenol-formaldeído considerada grafitizável. Neste trabalho as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de uma hora a 2600 °C sob atmosfera inerte e o teor de metal utilizado foi de 10% m/m. De acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X e microscopia eletrônica, os metais foram classificados em três grupos: formação de fase grafítica (G), formação das fases grafíticas e turbostrática (GT) e

amostras em que houve a aceleração do processo de grafitação homogênea (A) (OYA; OTANI, 1979). Esta classificação está apresentada na Figura 15

Figura 15. Os metais destacados em azul não apresentaram atividade catalítica.

Figura 15 - Metais avaliados e sua classificação quanto ao resultado da catálise.

IIA												IIIA	IVA	VA
Be												B	C	N
												A		
Mg												A		
												Al	Si	P
												G	-	
												GT	G	
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
G		G	G	G	G	G	G	G	-	-		-		
G		GT	G	-		G								
Sr	Y	Zr	Ni	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
				G						-		-	-	
				GT						-		-	-	
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
				G								-	-	
				GT								-	-	

G: fase grafítica  
 GT: fases grafítica e turbostrática  
 A: grafitação homogênea  
 : sem efeito catalisador

Fonte: Adaptado de Bitencourt (2013, p. 19).

Os autores utilizaram três mecanismos de catálise para classificar os metais quanto ao modo de atuação na grafitação catalítica. Os metais pertencentes aos grupos IVB a VIIB da tabela periódica agem via formação de carbetos pelo mecanismo denominado formação-decomposição através de ciclos. Estes metais apresentam camadas eletrônicas “d” parcialmente preenchidas com 2 a 5 elétrons e por isso ligam-se fortemente ao carbono. O metal reage com o carbono, produzindo um carbeto o qual se decompõe logo em seguida e fica livre da estrutura rígida para formar uma estrutura mais organizada (G ou T) e metal retorna ao início do ciclo. Ca, Si, Al e Mg também formam carbetos com facilidade (OYA; OTANI, 1979).

Metais com camadas “d” quase completas (6 a 8 elétrons) do grupo VIIIB além do Ge e Cu são mais propícios a dissolver o carbono na forma de um cátion e, portanto, geram o mecanismo de catálise denominado dissolução-precipitação. Neste mecanismo há a dissolução contínua do carbono da estrutura não grafítica na partícula metálica, que em seguida precipita de forma mais organizada (G ou T). No terceiro mecanismo citado pelos autores, o catalisador auxilia na formação das fases grafíticas e turbostráticas em um mecanismo denominado aceleração da grafitação homogênea, mas para que esse mecanismo seja possível a fonte de carbono utilizada já deve ser favorável à formação dessas fases sem o uso de qualquer aditivo.

De acordo com os autores, o único metal que atuou por este mecanismo foi o boro que acelerou a grafitação da resina 3,5-dimetilfenol (OYA; OTANI, 1979). Para a utilização do Fe como catalizador duas possibilidades foram propostas pelos autores, uma em que o Fe pode formar componentes grafíticos turboestruturados devido a sua dispersão, formação e decomposição do carboneto ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) a outra possibilidade é que houve a dissolução do carbono amorfo e a difusão e organização do carbono presente sobre as partículas metálicas levando à formação de estrutura grafítica (OYA; OTANI, 1979).

A utilização de ferroceno como catalizador na formação de carbono grafítico pode levar à formação de carbono amorfo, turboestruturado e carbonos grafíticos, estruturas de carbono do tipo cebola, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e de nanopartículas de Fe com propriedades magnéticas de forma pontuais dependendo da temperatura utilizada durante o tratamento térmico (IDESAKI *et al.* 2020; RENDA *et al.* 2019a). De acordo com Bitencourt e Pandolfelli (2013) as propriedades magnéticas isoladas ocorrem porque primeiro o ferroceno deve ser degradado para que os átomos de Fe se difundam e sejam distribuídos pelo material de carbono. Estudos sugerem que a formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorre devido a oxidação do Fe durante o tratamento térmico pela presença água nos reagentes ou gerada pela reação de condensação da resina. Durante a decomposição da resina os componentes voláteis podem retornar à reação e serem depositados nas nanopartículas de Fe formadas pela redução  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (WEI *et al.* 2015).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE DO CARBONO POLIMÉRICO

Estudos realizados por Renda *et al.* (2019b) mostraram que o tipo de agitação utilizado durante a síntese da resina fenólica novalaca interfere significativamente no processo de grafitação catalítica e na formação estrutural do material obtido. Portanto, no presente trabalho investigou-se a influência do nível de agitação no processo de mistura do ferroceno ao pré polímero nas características do material de carbono obtido utilizando um IKA Ultra-Turrax<sup>®</sup> T18 basic como agitador

Em um béquer de 250 mL foram adicionados aproximadamente 15,8 g de fenol (Alfa Aesar, 99%) e 37,5 mL de formaldeído (Synth PA, 36,5 a 38% m/m) que permaneceram sob agitação magnética e temperatura ambiente por 30 min. Após esse tempo, foram adicionados ao mesmo sistema 25 mL do catalisador ácido (HCl 3,2 M Vetec, 37%) e o sistema foi mantido sob agitação magnética por mais 90 min. Após cessar a agitação a mistura foi colocada em um funil de separação onde permaneceu em repouso por 5 min antes que fosse realizada a separação das fases formadas. A fase inferior (pré polímero) foi então coletada em uma proveta e foi adicionado ferroceno (3% (m/m) do pré polímero). A mistura do ferroceno ao pré polímero foi realizada com um agitador IKA Ultra-Turrax<sup>®</sup> T18 basic por 20 min em 4 diferentes níveis de adirtação. As amostras foram nomeadas como CPAG (carbono polimérico agitação) acompanhado de um número (1,2,3 e 4) de acordo com o nível de agitação utilizado como apresentado na Tabela 2.

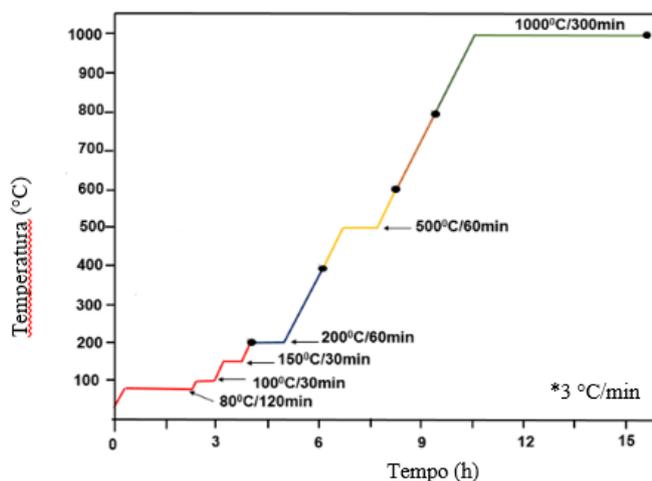
Tabela 2 - Níveis de agitação utilizados durante a mistura do ferroceno ao pré polímero para obtenção da amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Nível de agitação (rpm)</b>
CPAG1	6000
CPAG2	10000
CPAG3	22000
CPAG4	24000

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Após os 20 min, a mistura resultante foi transferida para um recipiente de cerâmica e levada para tratamento térmico (realizado de acordo com a Figura 16) em um forno tubular CPU-10P-LCD Multi-Rampas sob fluxo constante de Argônio ( $0,2 \text{ L min}^{-1}$ ).

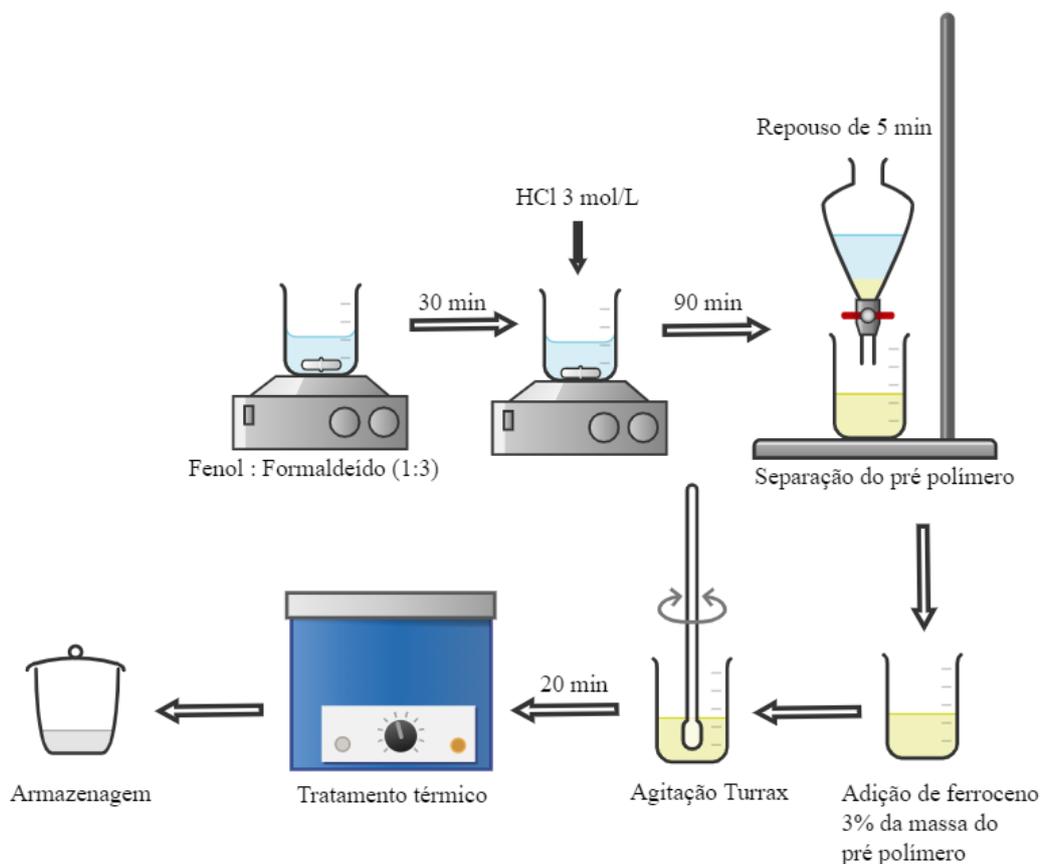
Figura 16 - Rampa de aquecimento utilizada durante tratamento térmico.



Fonte: Adaptado de Renda *et al.* (2019, p. 12198) \*taxa de aquecimento

Após tratamento térmico a amostra foi mantida no forno até que a temperatura ambiente fosse atingida, sendo posteriormente pesada, pulverizada em almofariz de ágata e armazenada em um dessecador para posterior caracterização e utilização nos ensaios adsorptivos. A Figura 17 mostra um esquema simplificado de síntese para obtenção dos materiais.

Figura 17 - Representação esquemática do processo de síntese dos materiais de carbono



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1 Análise de área superficial e tamanho de poros por BET

A área superficial e o tamanho médio de poro das amostras foram determinados através da adsorção física do gás nitrogênio na amostra usando o método de BET. Este método baseia-se na passagem de  $N_2$  gasoso sobre a amostra que é resfriada à 77K e na determinação do volume de gás adsorvido e desorvido em diferentes pressões relativas. O equipamento utilizado nas análises foi um Micromeritics® modelo Gemini VII Surface Area and Porosity – UNIFAL Poços de Caldas.

Aproximadamente 500 mg das amostras foram submetidas a uma pré secagem por 3h a 350 °C sob um vácuo de  $\cong 200$ mTorr em um Micromeritics modelo Vap Prep 061 (Sample Degas Dystem) - UNIFAL Poços de Caldas. Em seguida foi realizada a análise BET

Na obtenção das curvas de histerese, foram coletados 15 pontos de adsorção e 15 pontos de desorção. Para obtenção do valor da área BET foram considerados apenas os pontos que

satisfazem a equação de BET ( $p/p_0$  abaixo de 0,3). Através dos dados fornecidos pelo equipamento de quantidade adsorvida em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ) obteve-se também as isotermas de adsorção e de dessorção em fase gasosa.

### 3.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais de carbonos para identificar os tipos de ligações e caracterizar a rede cristalina quanto ao grau de organização. Os espectros Raman do carbono grafite apresentam, tipicamente, duas bandas principais: a banda D e a banda G. A banda G, observada para materiais de carbono altamente organizados, aparece em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e está associada à vibração no plano de átomos de carbono  $sp^2$  devido aos modos vibracionais presentes nas ligações C=C (TUINSTRAN *et al.* 1970). Na presença de carbonos desorganizados há um deslocamento desta banda para até  $1602\text{ cm}^{-1}$  com o aparecimento de outra banda em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à banda D, que é resultante de imperfeições estruturais ou defeitos, criadas pela inserção de grupos oxigenados no plano de carbono e também pode ser evidência da formação de carbonos com hibridização  $sp^3$  (TUINSTRAN *et al.* 1970). A razão entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) é uma ferramenta qualitativa que permite estimar o nível de desordem de um material.  $I_D/I_G > 1$  indica a interrupção na hibridização  $sp^2$  devido à grande quantidade de defeitos, enquanto um  $I_D/I_G < 1$  é característica de um material com menos defeitos estruturais e uma melhor rede grafítica (TUINSTRAN *et al.* 1970).

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química Inorgânica do IQ/UNESP-Araraquara em um espectrofotômetro Labran HR da Horiba Jobin Yuon que conta com um microscópio óptico acoplado para visualização das amostras. Para a obtenção dos espectros utilizou-se aumentos de 10x e 50x, focando a radiação incidente em uma área de amostra  $100\mu\text{m}^2$ . O laser utilizado foi de He-Ne ( $632,8\text{ nm}$ ) com potência de  $17\mu\text{W}$ . As amostras foram analisadas na forma de pó na região de  $200$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Para ajuste das bandas e determinação das respectivas áreas foi aplicada deconvolução Lorentziana na região espectral de  $800$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  utilizando-se o Software Origin Pro 9<sup>®</sup>.

### 3.2.3 Difração de raios-X

A difração de raio X (DRX) é uma das técnicas mais importantes e mais utilizadas na caracterização de materiais já que ela fornece informações sobre os átomos que constituem o material, arranjo atômico e estrutura cristalina. Os raios-X gerados por uma fonte ao atingirem a superfície do material mudam a sua direção de propagação (difratam). O ângulo dessa difração depende da posição dos átomos no plano e do número de átomos presentes, sendo assim cada material apresenta um padrão de difração característico. A resposta é dada através de um difratograma e, a partir dele, é possível inferir diversas informações acerca da ordem cristalográfica do material analisado (CONNOLLY, 2005).

No presente trabalho a técnica de DRX foi utilizada para investigar as fases de Fe presentes no material e para determinar se houve a formação de carbono amorfo e/ou carbono cristalino. Os difratogramas de raios-X das amostras em pó foram obtidos em um equipamento da Shimadzu® modelo XRD-6000 – UNIFAL Alfenas, com a radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) obtida por 40kV em corrente de filamento de 30mA. A variação  $2\theta$  foi de 5 a 80 graus com passo de  $0,02^\circ$ . A deconvolução do pico 002 foi feita no programa Origin Pro 9®, através de ajuste Gaussiano nas regiões apresentadas. Este procedimento determinou a posição exata do pico, sua área e largura à meia altura.

### 3.2.1 Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como sendo o pH no qual a carga superficial do material é neutra. Para materiais adsorventes, a determinação deste parâmetro é muito importante, já que, a partir dele é possível prever a estabilidade das partículas, a carga superficial do adsorvente em função do pH e a partir daí avaliar qual tipo de adsorbato terá adsorção mais efetiva em sua superfície. Quando o pH da solução é menor que o PCZ do material a superfície deste fica carregada positivamente e os adsorventes são mais eficazes para a remoção, por exemplo, de corantes aniônicos enquanto que em pH maior que o PCZ a superfície do material fica carregada negativamente e o material adsorve, preferencialmente, cátions.

Para a determinação do PCZ através do experimento dos 11 pontos foram adicionados 25 mg do adsorvente em 25 mL de solução aquosa com diferentes pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12 e 13), ajustados com soluções de HCl e/ou NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Após 24 h sob agitação

mecânica (Powder Shaker KJ-202) as soluções foram filtradas e o pH final da solução foi medido. A partir de um gráfico da relação entre o pH inicial e o pH final o PCZ do material foi determinado através da média entre os pontos em que o pH final se manteve constante independentemente do pH inicial.

### 3.3 ENSAIOS ADSORTIVOS

#### 3.3.1 Curva analítica

Para determinação da concentração de ATZ no equilíbrio utilizou-se espectrofotometria na região do UV-Vis em 222nm por ser uma técnica mais rápida e de menor custo comparada à cromatografia líquida. A curva analítica utilizada para a determinação das concentrações de ATZ foi obtida a partir de soluções de ATZ (Sigma-Aldrich 98% de pureza) nas concentrações de 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 mg.L<sup>-1</sup> que foram preparadas a partir de uma solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> do analito. As soluções, as análises por espectrofotometria UV-Vis e todos os ensaios adsortivos foram realizados em triplicata. A equação da reta foi obtida por regressão linear a partir do Origin Pro 9® e a qualidade do ajuste foi avaliada através do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>).

Para a determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) do método utilizado mediu-se 10 vezes o branco (água ultra pura, 18.2 MΩ/cm a 25°C) e utilizou-se as Equações 14 e 15, respectivamente.

$$LD = \frac{3 \times s}{S} \quad (14)$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{S} \quad (15)$$

Onde (S) é o coeficiente angular da curva de calibração e (s) desvio padrão do branco.

#### 3.3.2 Influência do tipo de agitação no potencial adsortivo

Devido às propriedades ferromagnéticas dos materiais avaliou-se a influência do tipo de agitação (magnética e mecânica) na adsorção da ATZ. Nestes ensaios 5 mg do material foram

adicionados a 10 mL de uma solução de ATZ  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  que permaneceu sob agitação magnética por diferentes tempos (10 a 120 min). Após, as amostras foram filtradas com filtro  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  e a quantidade de ATZ restante no equilíbrio foi determinada por espectrofotometria na região do UV-Vis. O mesmo procedimento citado foi realizado utilizando agitação mecânica (Powder Shaker KJ-202), porém, nesta etapa foi utilizada uma solução de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  já que a maior disponibilidade das partículas no meio, devido à ausência de campo magnético, fez com que a capacidade adsorptiva dos materiais aumentasse consideravelmente.

### **3.3.3 Ensaio visual da propriedade ferromagnética das amostras**

Para que pudesse ser observada a propriedade ferromagnética das amostras (CPAG1-4), 5 mg de cada material foram adicionados separadamente a tubos de ensaio contendo 2 mL de água ultra pura ( $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), em seguida aproximou-se um ímã de neodímio por 25s. O procedimento foi todo filmado para que pudesse ser obtida imagens do sistema em  $t = 0\text{s}$  e em  $t = 20\text{s}$ .

### **3.3.4 Estudo do pH**

Para ajuste dos pH estudados, 2,2; 5,4 (pH natural da solução); 5,9; 7,9 e 9,7, foram utilizadas soluções de NaOH e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a concentração de ATZ foi de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e a dosagem do adsorvente foi de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . O adsorvente e o adsorbato permaneceram em contato sob agitação utilizando o Powder Shaker KJ-202 por 180 min, após esse tempo a suspensão foi filtrada com filtro  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  e a concentração de ATZ presente na fase aquosa foi determinada por espectrofotometria UV-vis.

### **3.3.5 Efeito da dosagem do adsorvente**

Foram avaliadas as dosagens de 150, 250, 350, 500 e 700 mg do adsorvente por litro de solução de ATZ. 20 mL de uma solução de ATZ  $15 \text{ mg L}^{-1}$  foi mantida sob agitação usando o Powder Shaker KJ-202 por 180 min para atingir o equilíbrio. Após, a solução foi filtrada com filtro  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  e a concentração de ATZ presente na fase aquosa foi determinada por espectrofotometria UV-vis. A melhor dosagem de adsorvente foi determinada levando-se em consideração a capacidade adsorptiva e a porcentagem de adsorção.

### 3.3.6 Ensaios de dessorção em água e em acetonitrila

Dezoito soluções de ATZ  $15 \text{ mg L}^{-1}$  cada uma com 5 mg de adsorvente permaneceram sob agitação mecânica (Powder Shaker KJ-202) por 180 min. Após equilíbrio, para auxiliar na decantação das partículas, manteve-se um ímã de neodímio próximo à parte inferior de cada tubo por 5 min e em seguida os sistemas foram centrifugados (Daiki DT-20000) a 11000 rpm por 10 min, o sobrenadante foi então retirado, o material lavado duas vezes com água ultra pura ( $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) e seco em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 1 hora. Após secagem adicionou-se 20 mL do solvente em estudo (água ultra pura ( $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) ou acetonitrila) ao material e os sistemas foram mantidos sob agitação mecânica por diferentes tempos (2, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 90 e 120 min), após as suspensões foram filtradas com filtro  $0,22 \mu\text{m}$  e a concentração de ATZ dessorvida foi determinada por espectrofotometria UV-vis.

### 3.3.7 Reuso do adsorvente

Nos ensaios de reuso do adsorvente, 5mg do material foram mantidos sob agitação mecânica em um vortex (Warmnest) a 3000 rpm por 180 min, após equilíbrio, para auxiliar na separação das partículas, manteve-se um ímã de neodímio próximo à parte inferior do tubo por 5 min e em seguida o sistema foi centrifugado (Daiki DT-20000) a 11000 rpm por 10 min, o sobrenadante foi separado para análise e o adsorvente foi lavado duas vezes com água ultra pura ( $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) e seco em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 1 hora. Após secagem adicionou-se 10 mL de acetonitrila ao material que foi mantido em banho ultrassônico por 30 min para dessorção da ATZ adsorvida, após esse tempo o processo de separação utilizando o ímã de neodímio e a centrífuga foi novamente aplicado, o sobrenadante separado para análise e o material seco em estufa para ser utilizado em outro ciclo. Este processo foi repetido até que a eficiência de adsorção do material fosse inferior a 60% comparada ao primeiro ciclo.

## 3.4 ESTUDOS CINÉTICOS

A curva cinética de adsorção foi obtida utilizando-se o adsorvente na dosagem de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , 20 mL de ATZ  $15 \text{ mg L}^{-1}$  equação pH natural da solução (5,46) e temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Os tempos estudados foram pré-estabelecidos (5-180 min) e após este período as soluções foram filtradas com filtro  $0,22 \mu\text{m}$  e a concentração de ATZ remanescente na fase

aquosa foi determinada por espectrofotometria UV-vis. Os experimentos foram realizados em triplicata e a capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) foi determinada com o uso da Equação 2.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de pseudoprimera ordem (Equações 1 e 3) e o modelos de pseudossegunda ordem (Equação 6) apresentados na revisão bibliográfica. A qualidade do ajuste foi avaliada através do coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

### 3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas em diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C) com soluções de ATZ em diferentes concentrações (0,5; 2; 5; 10; 30; 50,75, 100, 150, 200 e 250 mg L<sup>-1</sup>), dosagem de 500 mg L<sup>-1</sup> do adsorvente e pH de 5,4. As soluções foram agitadas a 150 rpm utilizando um banho Dubnoff (Bunker®, modelo NI 1232), por 180 min. Após equilíbrio, as soluções foram filtradas com filtro 0,22 µm e a concentração de ATZ presente na fase aquosa foi determinada por espectrofotometria UV-vis. Os experimentos foram realizados em triplicata e a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foi determinada através da Equação 2.

As curvas obtidas foram ajustadas aos modelos de Langmuir (Equação 9) e de Freundlich (Equação 11) utilizando o Origin Pro 9®. Os parâmetros das isotermas foram estimados por regressão não linear e o modelo com melhor ajuste foi determinado avaliando-se o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

### 3.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

O comportamento termodinâmico da adsorção foi verificado através da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , kJ mol<sup>-1</sup>), variação da entalpia ( $\Delta H$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e variação da entropia ( $\Delta S$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), obtidas por meio das Equações 11, 12 e 13, respectivamente, apresentadas na Revisão Bibliográfica. Para a obtenção do gráfico de Van't Hoff ( $\ln K_a \times 1/T$ ) considerou-se os valores das constantes ( $K$ ) obtidos pelo ajuste de Langmuir, que foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, e a respectiva temperatura estudada. As constantes de equilíbrio obtida nas isotermas de Langmuir primeiramente foram adimensionalizadas através da Equação 17 para só então ser obtido o gráfico de Vant 'Hoff (LIMA *et al.* 2019).

$$K_e^0 = \frac{1000.K_L.peso\ molecular\ do\ adsorbato\ (g\ mol^{-1}).[adsorbato]^0}{\gamma} \quad (17)$$

Onde  $K_L$  é a contante do modelo ajustado ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $[\text{adsorbato}]^0$  é a concentração padrão unitária do adsorbato ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\gamma$  é o coeficiente de atividade adimensional usualmente 1 (LIMA *et al.* 2019) e como peso molecular da ATZ considerou-se o valor de  $215,68 \text{ g mol}^{-1}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.1.1 Área superficial e tamanho de poros por BET

A Tabela 3 apresenta os resultados de área superficial e tamanho de poros para as quatro amostras sintetizadas.

Tabela 3 - Resultados para análise de área superficial e tamanho de poros por BET

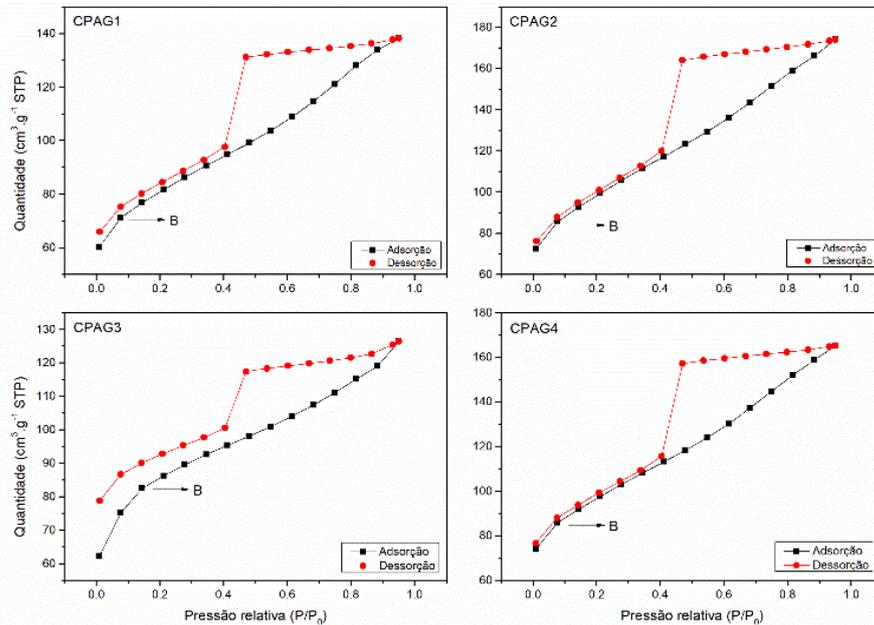
Amostra	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poro ( $\text{Å}$ )
CPAG1	$268 \pm 6,8$	13,9
CPAG2	$330 \pm 6,9$	13,6
CPAG3	$277 \pm 11,5$	13,9
CPAG4	$360 \pm 7,6$	14,2

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

A área superficial e tamanho de poros são características que interferem diretamente no potencial adsorptivo do material (NASCIMENTO *et al.* 2014) além disso, o tamanho médio de poros do adsorvente interfere na competição direta entre diferentes moléculas (PELEKANI; SNOEYINK, 2000). De acordo com o diâmetro médio de poros apresentados na Tabela 3 as amostras são caracterizadas, segundo a IUPAC, como microporosas já que apresentam poros com diâmetro inferior a  $20 \text{ Å}$ , além disso todas elas apresentam um diâmetro médio de poro compatível como o tamanho molecular da ATZ que tem valores entre 0,80 e 0,85 nm (GULLÓN; FONT, 2001) e elevada área superficial indicando uma boa perspectiva em serem utilizadas como adsorventes na remoção de ATZ.

A partir dos dados fornecidos pela técnica BET de quantidade adsorvida em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ) obteve-se as isotermas de adsorção e de dessorção em fase gasosa para os quatro materiais como apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Para as quatro amostras observa-se que houve um aumento na quantidade de gás adsorvido à medida que a pressão relativa aumenta, indicando uma dificuldade do gás em acessar esses poros em menores pressões e sugerindo que os mesmos apresentam entradas estreitas, similares a fendas, com corpos extensos e alongados (LEOFANTI *et al.* 1998; SING, 1982). Os perfis observados enquadram-se em histereses do tipo H2 características de materiais com estruturas mais complexas em que a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas. As amostras CPAG1, CPAG2 e CPAG4 apresentam histereses do tipo H2(a) com dessorção abrupta possivelmente por bloqueios de poros de tamanho estreito ou devido à evaporação por cavitação já a amostra CPAG3 é caracterizada por uma histerese tipo H2(b) relacionada também ao bloqueio de poros, porém com maior largura de “pescoço” dos poros (LEOFANTI *et al.* 1998; SING, 1982).

As isotermas de adsorção obtidas apresentam perfis do tipo II para as quatro amostras sintetizadas. Esse tipo de isoterma é característica de adsorventes não porosos ou macroporosos em que a adsorção ocorre em monocamada e multicamada (LEOFANTI *et al.* 1998). O ponto B, mostrado na Figura 18, indica o estágio em que a cobertura da monocamada está completa e a adsorção da multicamada começa. Na Tabela 4 estão dispostos os dados referentes à

saturação da monocamada e a saturação total dos sítios disponíveis para adsorção. Como pode ser observado as amostras CPAG2 e CPAG4, que têm maiores áreas superficiais, adsorveram maiores quantidades de gás comparado às amostras CPAG1 e CPAG3.

Tabela 4 - Dados de saturação da monocamada e saturação total dos adsorventes.

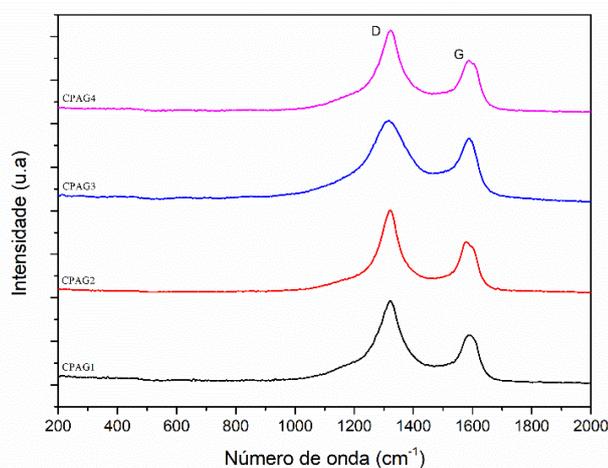
Amostra	Saturação da monocamada (Ponto B)		Saturação dos sítios de adsorção	
	Quantidade (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pressão relativa (P/P <sub>0</sub> )	Quantidade (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pressão relativa (P/P <sub>0</sub> )
CPAG1	71,26	0,076	138,2	0,95
CPAG2	85,66	0,077	174,0	0,95
CPAG3	82,58	0,144	126,4	0,95
CPAG4	85,87	0,076	165,2	0,95

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

#### 4.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para as quatro amostras sintetizadas (Figura 19) apresentam as duas bandas tipicamente observadas em amostras de carbono: uma em torno de 1318 cm<sup>-1</sup>, denominada banda G, e outra em torno de 1580 cm<sup>-1</sup> denominada banda D.

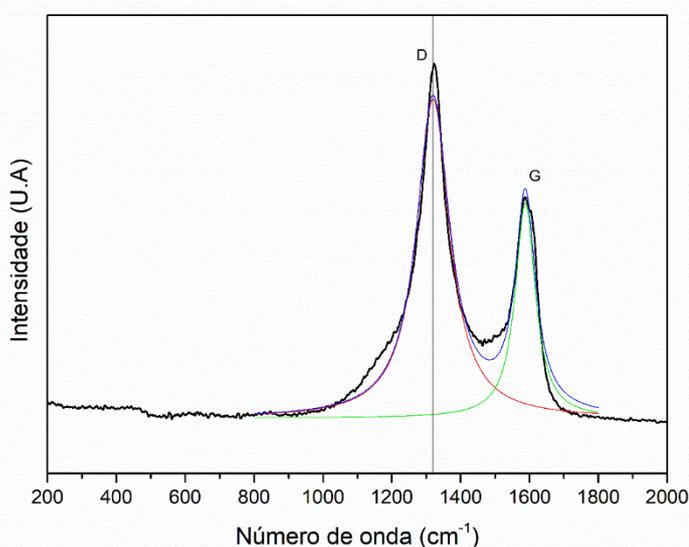
Figura 19 - Espectros Raman ( $\lambda=632,8$  nm) do conjunto de amostras obtidas a partir de diferentes níveis de agitação durante a etapa de mistura do ferroceno.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

De acordo com Tuinstra e Koeing (1970) quanto mais larga e intensa for a banda D mais desordenado o material por outro lado uma banda G mais estreita e intensa indica um material mais grafítico enquanto uma banda G alargada indica um material turbostrático ou amorfo. Os valores de área das bandas D e G mostradas nos espectros Raman (Figura 19), foram calculados a partir da integração da área abaixo das curvas de deconvolução Lorenziana como apresentado na Figura 20 para a amostra CPAG4.

Figura 20 - Espectro Raman ( $\lambda=632,8$  nm) da amostra CPAG4 com deconvolução Lorenziana na região espectral de  $\sim 800$  a  $\sim 1800$   $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Na Tabela 5 estão dispostos os dados de posição e área das bandas D e G bem como a razão  $I_D/I_G$  das amostras sintetizadas e da amostra de carbono polímero recebida já caracterizada.

Tabela 5 - Posições e áreas das bandas D e G e razões  $I_D/I_G$  das amostras sintetizadas

Amostra	Posição da banda D	Área da banda D	Posição da banda G	Área da banda G	Razões $I_D/I_G$
CPAG1	1317,7	160,1	1587,9	52,3	3,0
CPAG2	1318,1	129,1	1582,7	58,6	2,2
CPAG3	1316,6	245,8	1583,8	69,5	3,6
CPAG4	1320,1	153,4	1587,9	62,6	2,5

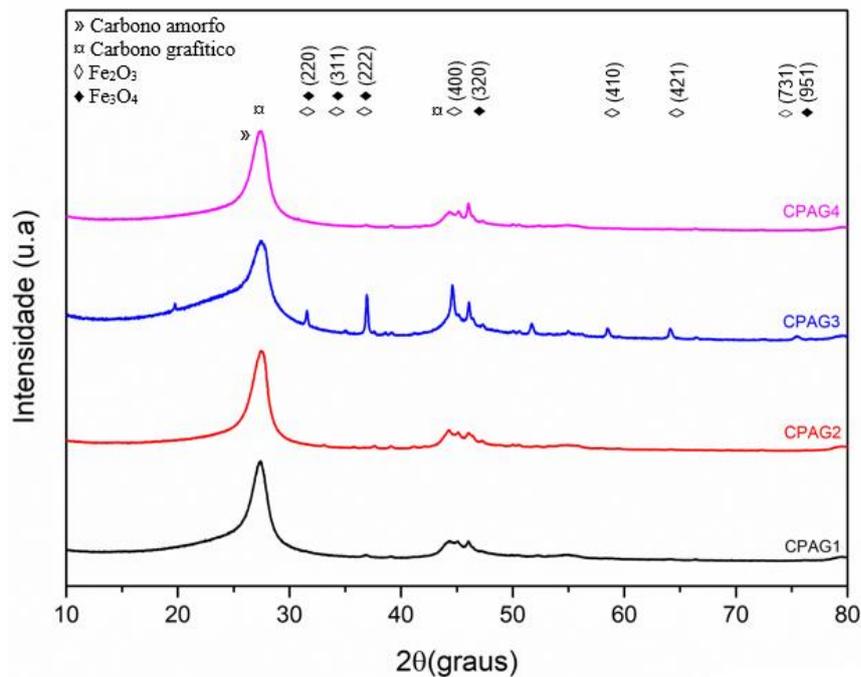
Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

As bandas D e G observadas são características de materiais formados por uma mistura de carbono grafítico e não grafítico. Essa heterogeneidade já era esperada e ela é observada porque o desenvolvimento das fases grafítica e turbostrática decorrente da grafitação catalítica ocorre somente em uma região limitada ao redor das partículas do catalisador tanto no mecanismo de formação-decomposição quanto no mecanismo de dissolução-precipitação e mesmo com a difusão dessas partículas, a microestrutura final do carbono obtido será heterogênea (OYA; OTANI, 1979). Os valores de  $I_D/I_G$  indicam que as amostras CPAG2 e CPAG4 apresentam uma estrutura com maior nível de organização (menores razões  $I_D/I_G$  de 2,2 e 2,5) comparado as demais e ainda  $I_D/I_G > 1$  confirmam uma estrutura turbostrática para todos os materiais sintetizados.

#### 4.1.3 Difração de raios-X

As amostras sintetizadas variando-se o nível de agitação na etapa de mistura do ferroceno, foram analisadas pela técnica de DRX e os difratogramas obtidos estão dispostos na Figura 21. Para comparação dos picos relativos as fases de Fe utilizou-se as fichas cristalográficas 391346 e 653107 do  $Fe_2O_3$  e do  $Fe_3O_4$ , respectivamente.

Figura 21 - Difratogramas das amostras sintetizadas



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Como pode ser observado (Figura 21) todos os difratogramas apresentam um pico bastante alargado devido a sobreposição dos sinais em 24 e 26 graus, que são característicos de materiais constituídos de carbono grafítico e não grafítico, confirmando os resultados obtidos por espectroscopia Raman. Além disso, embora sejam de baixa intensidade, é possível observar também a presença de picos característicos de fases derivadas do ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Difratogramas similares foram obtidos por Renda *et al*, (2019a) para amostras de carbono polimérico ferromagnético obtidas a partir da grafitação catalítica de resina fenólica novalaca utilizando ferroceno como catalisador.

A partir da deconvolução do pico presente nos difratogramas relativo à distância interplanar do grafite ( $d_{002}$ ) foi possível estimar o tamanho dos cristalitos ( $L_c$ ) com o uso da equação de Scherrer (15) e as distâncias interplanares ( $d_{002}$ ) através da Lei de Bragg (Equação 16)

$$L_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

$$d_{002} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta} \quad (16)$$

Onde  $L_c$  é o tamanho do cristalito;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X (tubo de Cu 1,54 Å);  $\beta$  é largura a meia altura (em rad);  $k$  é uma constante (0,9 para cristalitos esféricos);  $d_{002}$  é a distância entre as camadas atômicas,  $n$  é a ordem de reflexão (1) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico 002. A Tabela 6 mostra dados obtidos a partir das deconvoluções e das Equações 15 e 16.

Tabela 6 - Resultados obtidos a partir da deconvolução dos difratogramas, da equação de Scherrer e da Lei de Bragg.

Amostra	$2\theta$ (graus)	Larg. à meia altura (rad)	$d_{002}$ (Å)	$L_c$ (Å)
CPAG1	25,9	0,024	3,44	6,31
CPAG2	26,1	0,019	3,41	8,04
CPAG3	26,0	0,026	3,42	5,82
CPAG4	26,0	0,023	3,42	6,80

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Através das distâncias interplanares é possível diferenciar e classificar os materiais. Carbono grafítico, por exemplo, tem distância interplanar de  $\cong 3,35\text{\AA}$ , o carbono diamante de  $\cong 3,56\text{\AA}$  e o carbono turbostrático apresenta  $d_{002}$  de  $\cong 3,44\text{\AA}$  (OYA; OTANI, 1979). As distâncias interplanares observadas para todas as amostras se aproximaram das distâncias interplanares do carbono isotrópico turbostrático corroborando com espectros Raman (Figura 19) que apresentam bandas referentes ao carbono grafítico (banda G) e não grafítico (banda D), além disso os maiores valores de  $L_c$  para as amostras CPAG2 e CPAG4 estão de acordo com as menores razões  $I_D/I_G$  confirmando que estas são as amostras com maior nível de organização estrutural.

#### 4.1.4 Determinação do ponto de carga zero através do experimento dos 11 pontos

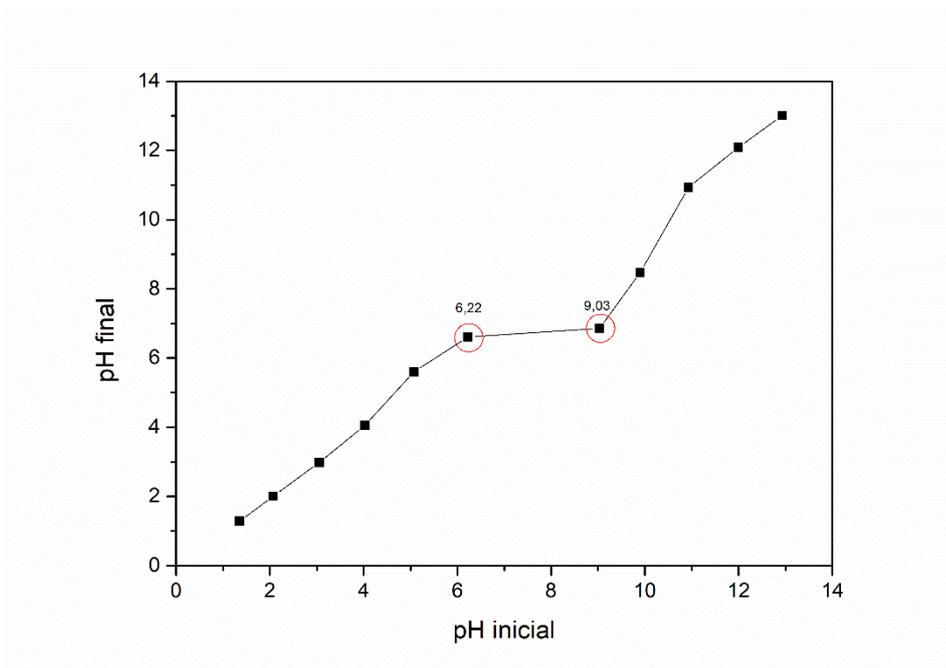
A Tabela 7 apresenta os valores de pH inicial e pH final que foram obtidos através do experimento dos 11 pontos e que foram utilizados para determinação do PCZ

Tabela 7 - Dados obtidos a partir do experimento dos 11 pontos para a amostra CPAG4.

pH inicial	pH final
1,35	1,28
2,07	2,01
3,05	2,98
4,02	4,05
5,07	5,06
<u>6,22</u>	<u>6,61</u>
<u>9,03</u>	<u>6,86</u>
9,9	8,47
10,93	10,93
11,99	12,09
12,93	13,01

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Figura 22 - Representação gráfica do experimento dos 11 pontos para determinação do PCZ da amostra CPAG4.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

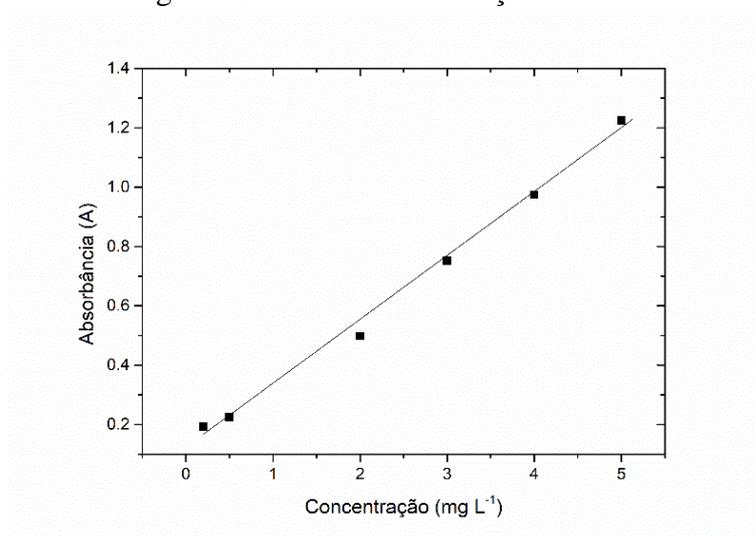
A partir da relação entre o pH inicial e o pH final das soluções estudadas (Figura 22) foi possível calcular o ponto de carga zero do CPAG4, que foi de 7,6, através da média aritmética dos pontos indicados na Figura 22 em que o pH final se mantém constante independente do pH inicial. O conhecimento do PCZ permite prever a ionização de grupos funcionais da superfície e sua interação com espécies em solução o que nos dá uma boa perspectiva de utilização do material na adsorção de outros contaminantes. Em pH acima de 7,6, por exemplo, há a predominância superficial de carga positiva no material e a adsorção de ânions pode ser favorecida, por outro lado, em  $\text{pH} < \text{PCZ}$  o material está carregado predominantemente por cargas negativas o que pode favorecer a adsorção de cátions. Esse resultado é bastante promissor já que ele nos mostra que o material tem potencial em ser utilizado como adsorvente de outros contaminantes, catiônicos e aniônicos, em trabalhos futuros

## 4.2 ENSAIOS ADSORTIVOS

### 4.2.1 Curva analítica

A Figura 23 e a Tabela 8 apresentam, respectivamente, a curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de ATZ no equilíbrio ( $C_e$ ) e os parâmetros que foram estimados a partir dela por regressão linear utilizando o Origin Pro 9®.

Figura 23 - Curva de calibração da ATZ



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Tabela 8 - Parâmetros obtidos pela curva de calibração para determinação de ATZ por espectrofotometria UV-Vis

Parâmetros	
Faixa linear estudada (mg L <sup>-1</sup> )	0,2 – 5
$R^2$	0,994
Coefficiente angular (ABS L mg <sup>-1</sup> )	0,216
Coefficiente linear (ABS)	0,115
Limite de detecção (µg L <sup>-1</sup> )	2,3
Limite de quantificação (µg L <sup>-1</sup> )	7,5

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

A curva analítica fornece uma resposta linear para a relação entre as medidas de absorvância (mAU) e a concentração de ATZ na faixa estudada já que ela apresenta um  $R^2$  superior de 0,99.

#### 4.2.2 Influência do tipo de agitação (agitação magnética/mecânica)

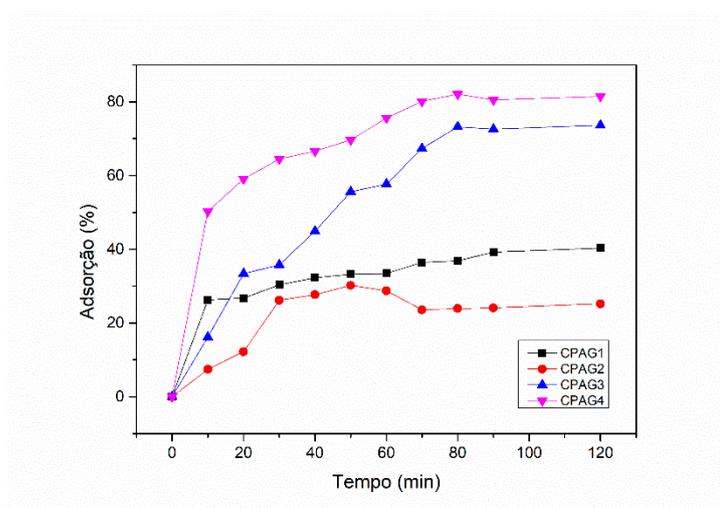
Na Tabela 9 estão dispostos os dados obtidos a partir do estudo da influência da agitação magnética no potencial adsorptivo dos materiais sintetizados.

Tabela 9 - Resultados obtidos para adsorção de ATZ (%) em 180 min de reação utilizando agitação magnética

Amostra	Adsorção (%)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	± Desvio (%)
CPAG1	40,4	2,35	3,3
CPAG2	25,1	1,45	2,9
CPAG3	73,8	4,35	3,8
CPAG4	81,4	4,83	2,9

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Figura 24 - Adsorção de ATZ (%) pelos materias sintetizados em diferentes tempos de reação utilizando agitação magnética

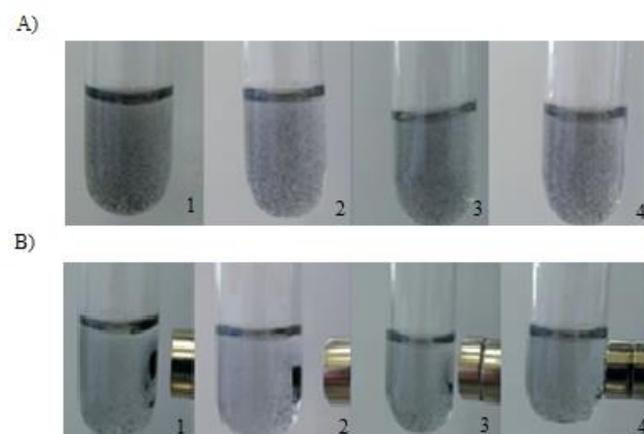


Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

As amostras que apresentaram maior potencial de adsorção para ATZ foram as amostras sintetizadas com maior nível de agitação CPAG3 e CPAG4 com 73,8 e 81,4%, respectivamente, enquanto o percentual de remoção das demais amostras não passou de 45%. As amostras obtidas a partir do processo de grafitação catalítica apresentam propriedades ferromagnéticas e, portanto, parte das partículas ficou retida na barra magnética o que provavelmente interferiu nos resultados obtidos.

Embora seja um teste apenas qualitativo, observa-se na Figura 25 que as amostras CPAG3 e CPAG4 foram as que tiveram menor quantidade de partículas atraídas pelo imã. Esta observação explica os maiores teores de remoção de ATZ por essas amostras, já que uma maior disponibilidade das partículas desses materiais no meio favoreceu o processo de adsorção, diferente das demais que provavelmente tiveram maior massa de adsorvente retida na barra magnética quando utilizou-se agitação magnética (item 5.2.2). A partir destes e dos resultados anteriores podemos inferir que a agitação magnética interferiu diretamente no potencial adsorptivo dos materiais e, portanto, a mesma não deve ser utilizada como método de agitação nos ensaios adsorptivos.

Figura 25 - Teste visual da propriedade ferromagnética dos materiais sintetizados utilizando um imã de neodímio. A)  $t = 0$ ; B)  $t = 20$ s.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Quando utilizou-se agitação mecânica, o potencial adsorptivo das amostras aumentou consideravelmente, sendo necessário o uso de uma solução com maior concentração ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), cerca de 33 vezes maior que a concentração da solução utilizada quando o tipo de agitação foi magnética, para que fosse possível quantificar ATZ após o equilíbrio. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos após 180 min de reação.

Tabela 10 - Resultados obtidos para escolha do adsorvente utilizando-se agitação mecânica

Amostra	Adsorção (%)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	± Desvio (%)
CPAG1	99,93	199,9	2,24
CPAG2	99,77	199,6	2,79
CPAG3	99,60	199,2	2,12
CPAG4	99,80	199,6	2,53

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Os resultados acima mostraram que as quatro amostras são promissoras na remoção de ATZ por adsorção e que qualquer uma delas poderia ser escolhida para dar continuidade a este trabalho já que não houve uma diferença significativa entre os percentuais de remoção obtidos. Neste sentido, a amostra CPAG4 (obtida sob agitação de 24000 rpm) foi selecionada para os ensaios adsorptivos subsequentes, levando-se em conta somente o critério de maior área superficial dentre as amostras obtidas.

#### 4.2.3 Influência do pH

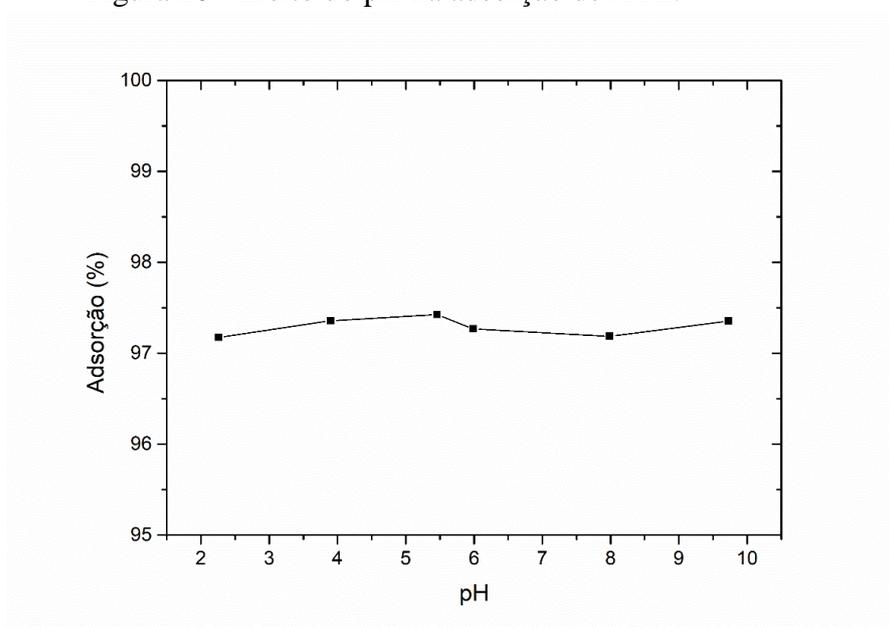
Os materiais de carbono podem apresentar em sua superfície cargas elétricas positivas ou negativas gerando forças atrativas ou repulsivas. Essas forças dependem dos grupamentos presentes na superfície do material e do íon ou molécula que se deseja adsorver. A partir do experimento dos 11 pontos (Figura 22) podemos inferir que em pH acima do PCZ (7,6) há a predominância superficial de carga positiva no sólido, enquanto que em pH abaixo do PCZ o material está carregado negativamente. Na Tabela 11 estão dispostos os resultados de adsorção (%) e potencial adsorptivo do CPAG4 em diferentes pH.

Tabela 11 - Resultados obtidos nos ensaios adsorptivos variando o pH da solução.

pH	Adsorção (%)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	± Desvio (%)
2,26	97,2	29,4	1,2
3,91	97,3	29,5	2,3
5,46	97,4	29,3	1,4
5,99	97,3	29,5	2,1
7,99	97,2	29,2	2,2
9,73	97,4	29,2	1,4

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Figura 26 - Efeito do pH na adsorção de ATZ.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Como pode ser observado nos resultados mostrados acima, a mudança de pH não é um fator determinante na adsorção de ATZ pelo material estudado já que não houve diferença significativa entre o porcentual de remoção de ATZ para todos os pH's estudados. Assim, levando em consideração a otimização de tempo e menor consumo de reagentes, o pH escolhido para dar continuidade nos estudos foi o pH natural da solução (5,4).

#### 4.2.4 Efeito da dosagem de adsorvente

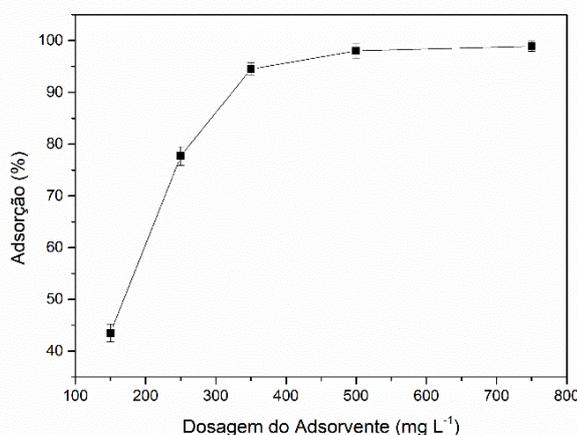
A Tabela 11 e a Figura 27 mostram os resultados obtidos para os estudos de dosagem do adsorvente.

Tabela 12 - Resultados obtidos para o efeito da dosagem de adsorvente

Dosagem ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Adsorção (%)	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\pm$ Desvio (%)
150	43,5	26,1	1,7
250	77,7	46,6	0,3
350	94,5	56,7	2,8
500	98,0	58,8	1,1
750	98,9	59,4	2,1

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Figura 27 - Efeito da dosagem de adsorvente.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Como já era esperado, com o aumento da dosagem de adsorvente houve um aumento no porcentual de remoção de ATZ devido a maior disponibilidade de sítios de adsorção, porém não houve grande diferença adsortiva quando utilizou-se as concentrações de 500 e 700  $\text{mg L}^{-1}$ . Assim, a fim de utilizar menor quantidade de amostra optou-se por utilizar a dosagem de 500  $\text{mg L}^{-1}$  nos estudos seguintes.

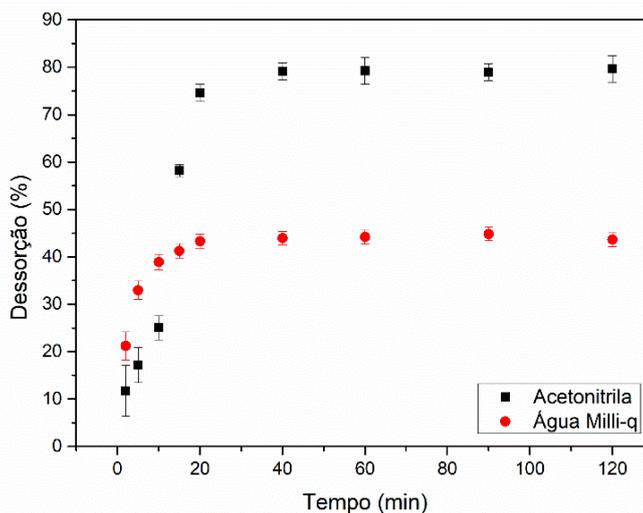
#### 4.2.5 Ensaios de dessorção

Tabela 13 - Resultados obtidos para a dessorção de ATZ em acetonitrila e em água.

Tempo (min)	Acetonitrila		Água	
	Dessorção (%)	Desvio (%)	Dessorção (%)	Desvio (%)
2	11,7	5,41	21,2	2,98
5	17,2	3,70	32,9	1,93
10	25,1	2,54	38,9	1,64
15	58,2	1,29	41,3	1,54
20	74,6	1,79	43,3	1,47
30	79,1	1,80	43,9	1,44
60	79,2	2,81	44,2	1,44
90	78,9	1,80	44,8	1,24
120	79,6	2,80	43,7	1,46

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Figura 28 - Resultados para os ensaios de dessorção de ATZ em água e em acetonitrila



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

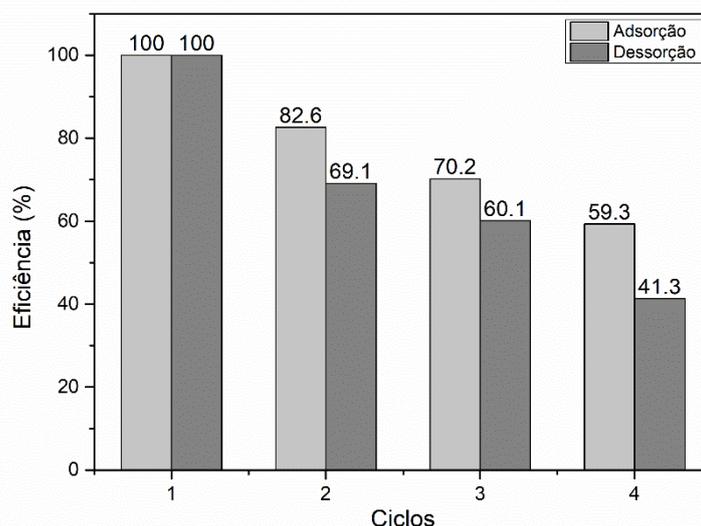
Com 120 min de reação houve 43,7% de dessorção de ATZ em água enquanto com o uso de acetonitrila o percentual de dessorção foi de 58,2% com 15 min de reação atingindo

cerca de 79% no equilíbrio. Dessa forma acetonitrila foi o solvente utilizado na etapa de dessorção do estudo de reuso do adsorvente CPAG4.

#### 4.2.6 Reuso do adsorvente

A fim de avaliar a eficiência do material em novos ciclos de adsorção foi realizado o estudo de reuso do adsorvente utilizando acetonitrila como solvente. Para os cálculos foi considerando 100% de eficiência no primeiro uso e também a perda de massa em cada novo ciclo. A Figura 29 mostra os resultados de adsorção e dessorção obtidos em cada ciclo.

Figura 29 - Eficiência no processo de adsorção e dessorção de ATZ em quatro ciclos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Os resultados apresentados na Figura 29 mostram que houve uma diminuição significativa na eficiência de adsorção do material a cada novo ciclo, atingindo um valor abaixo de 60% em seu 4º reuso. A queda na eficiência dessorativa a cada ciclo e a consequente indisponibilidade dos poros do adsorvente já ocupados por moléculas de ATZ oriundas de processos anteriores justificam essa queda e mostram que o método de dessorção utilizado não foi eficiente para garantir resultados satisfatórios no reuso do adsorvente. Além de alta solubilidade em água ( $33 \text{ mg L}^{-1}$ ) a ATZ é solúvel em acetona e etanol (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999) o uso de um desses solventes em trabalhos futuros pode

resultar em maior eficiência no processo de dessorção e conseqüentemente em melhores resultados de reuso.

#### 4.3 ESTUDO CINÉTICO

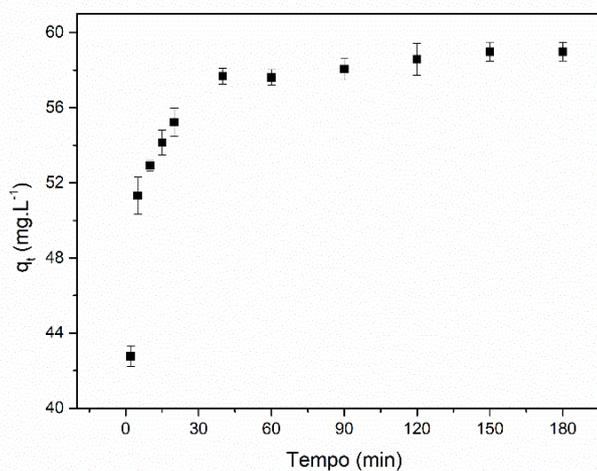
As porcentagens de adsorção de ATZ, bem como a capacidade adsortiva do material nos tempos estudados (5-180 min) estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados obtidos para o estudo cinético de adsorção da ATZ.

Tempo (min)	Adsorção (%)	$q_t$ (mg g <sup>-1</sup> )	± Desvio (%)
2	71,3	42,7	0,53
5	85,5	51,3	0,98
10	88,2	52,9	0,27
15	90,3	54,2	0,67
20	92,1	55,2	0,75
40	96,1	57,7	0,41
60	96,0	57,6	0,42
90	96,8	58,0	0,58
120	97,6	58,6	0,85
150	98,3	58,9	0,50
180	98,3	59,0	0,49

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Figura 30 - Curva cinética de adsorção de ATZ

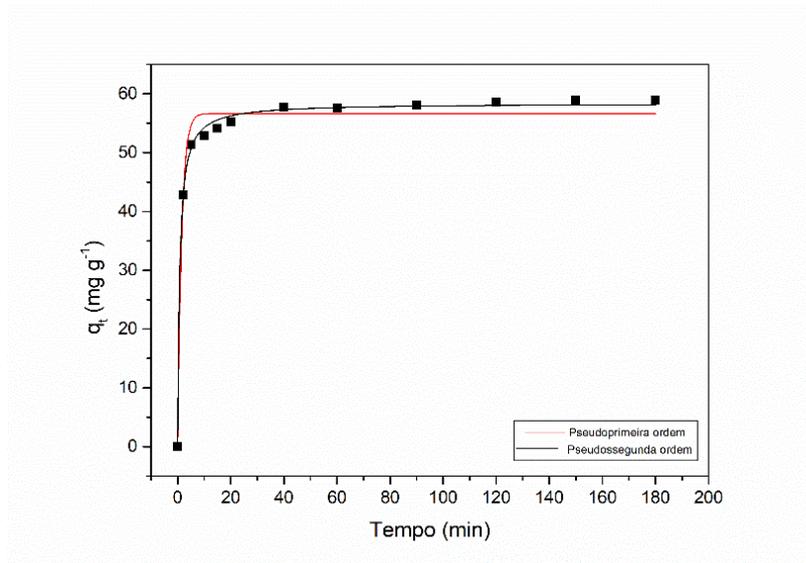


Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

A adsorção de ATZ foi inicialmente rápida, atingindo cerca de 85% da saturação do adsorvente nos primeiros 5 min de experimento. Após 40 min, houve um decréscimo na taxa de adsorção e o equilíbrio foi atingido com aproximadamente 150 min e 98,3% de remoção do pesticida.

Para melhor compreender o comportamento cinético da adsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos. A curva cinética de adsorção de ATZ bem como os modelos ajustados estão apresentados na Figura 31.

Figura 31 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos de adsorção da ATZ.

Modelo	
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	
$q^1$ (mg g <sup>-1</sup> )	56,6
$k^1$ (min <sup>-1</sup> )	0,66
$R^2$	0,98
<b>Pseudossegunda ordem</b>	
$q^2$	58,4
$k^2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	26,1.10 <sup>4</sup>
$R^2$	0,99

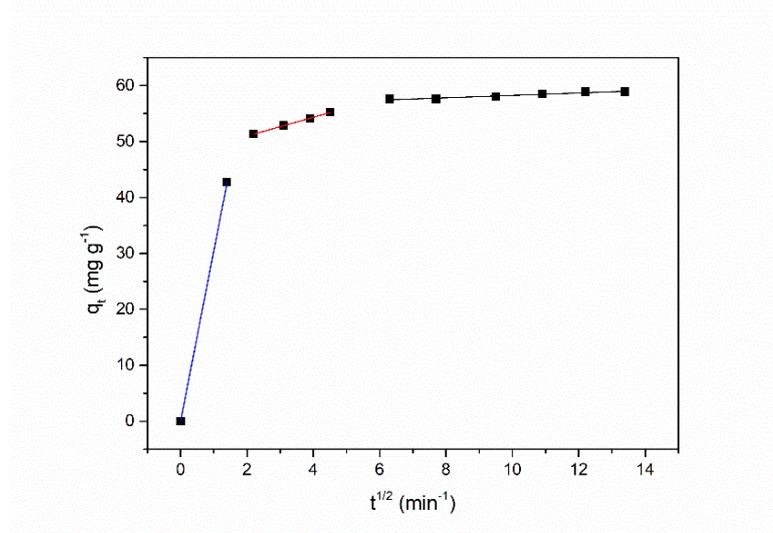
Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Com base nos dados de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) apresentados acima, concluiu-se que o modelo de pseudossegunda ordem foi o mais adequado para representar os dados cinéticos experimentais de adsorção de ATZ no material estudado. O melhor ajuste a esse modelo sugere que o processo de adsorção ocorreu por ambos mecanismos de transferência de massa, externo e interno e que o número de sítios ativos na superfície do adsorvente é diretamente proporcional à taxa de adsorção (HO; MCKAY, 1998; QIU *et al.* 2009) o que pode ser confirmado através do modelo de Weber e Morris.

#### 4.4 ANÁLISE DE WEBER E MORRIS

O modelo de Weber e Morris (Figura 32) foi utilizado para diferenciar as etapas de transferência de massa externa e difusão intrapartícula na adsorção de ATZ.

Figura 32 - Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de ATZ.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

O gráfico da Figura 32 apresenta três diferentes regimes sugerindo que tanto transferência de massa externa como difusão intrapartícula ocorrem no processo de adsorção da ATZ ao material de carbono estudado. Este resultado corrobora com o melhor ajuste apresentado pelo modelo cinético de pseudossegunda ordem aos dados experimentais obtidos, entretanto, como a primeira porção linear do gráfico não passa pela origem o processo é governado por difusão intrapartícula (ZHU *et al.* 2016).

As constantes de difusão obtidas através do ajuste do modelo de Weber e Morris para as porções lineares do gráfico são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros estimados pelo modelo de Weber e Morris.

	$k_{WB}$ (mg g <sup>-1</sup> t <sup>-1/2</sup> )	$C$	$R^2$
2ª porção linear	1,67	47,6	0,99
3ª porção linear	0,61	56,1	0,97

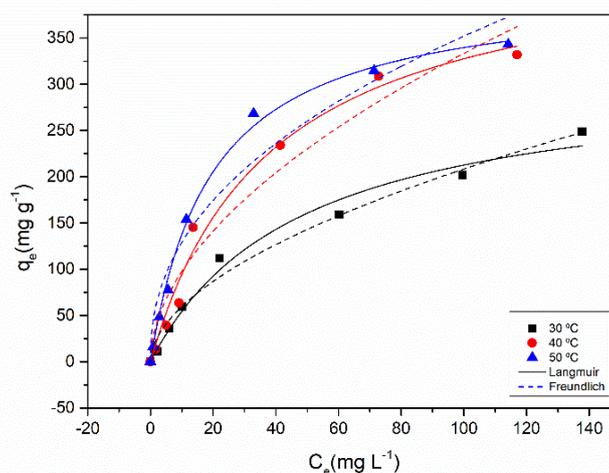
Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Os valores do coeficiente de determinação evidenciam que o modelo de Webber e Morris apresentou um bom ajuste às porções lineares e os valores altos e positivos determinados para  $C$  indicam uma adsorção inicialmente rápida com baixa resistência à transferência de massa na fase líquida (ZHU *et al.* 2016).

#### 4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas em três temperaturas diferentes e 8 concentrações de ATZ. A Figura 33 mostra os dados experimentais obtidos e os ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Figura 33 - Isotermas de adsorção e ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

De acordo com Blázquez *et al.* (2010) o perfil das isotermas de adsorção depende das características do adsorvente e adsorbato e das interações intermoleculares que há entre eles. As curvas apresentadas na Figura 33 são características de isotermas do Tipo I (Figura 5) observadas para adsorventes microporosos, onde o tamanho dos poros não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato (RUTHVEN, 1985) e por isso apresentam um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de monocamada (BLÁZQUEZ *et al.* 2010). O perfil observado está de acordo com os resultados obtidos pela técnica BET (ítem 5.1.1) em que o material é caracterizado como microporoso segundo a IUPAC e o tamanho médio dos poros determinado (14,2Å) não é muito maior que o tamanho molecular da ATZ (que está entre 8 e 8,5 Å).

Os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio e os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de ATZ em CPAG4 obtidos em diferentes temperaturas.

Modelos	Temperatura (°C)		
	30	40	50
<b>Langmuir</b>			
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	314,8	405,9	451,6
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,021	0,026	0,051
$R_L$	0,131	0,086	0,041
$R^2$	0,98	0,98	0,99
<b>Freundlich</b>			
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	17,1	28,5	47,3
$N$	1,84	1,87	2,29
$R^2$	0,97	0,94	0,94

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

De acordo com Ruthven (1985) o perfil da isoterma indica um processo favorável o que está de acordo com o fator de separação ( $R_L$ ) calculado que foi menor que 1 para todas as temperaturas estudadas. Pode-se observar também que o aumento na temperatura levou ao aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio, sendo a maior capacidade máxima de adsorção (451,6 mg g<sup>-1</sup>) atingido na temperatura de 50 °C.

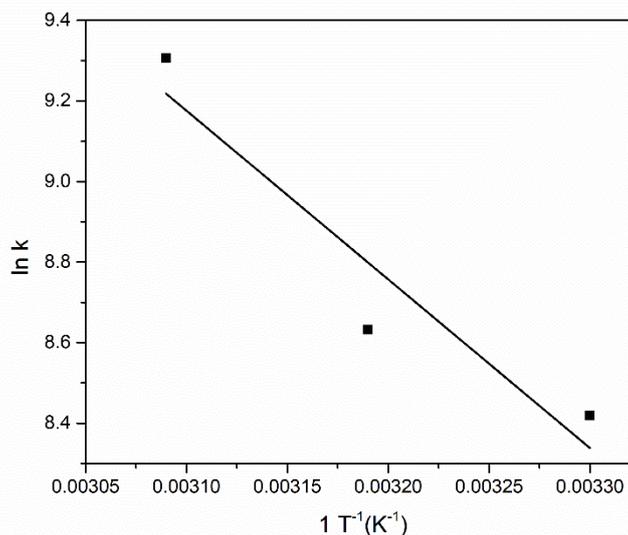
Os maiores valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foram encontrados para o ajuste do modelo de Langmuir nas três temperaturas o que indica uma adsorção em monocamada onde o adsorvente possui uma superfície energeticamente uniforme com sítios idênticos e específicos em que cada um comporta apenas uma molécula adsorvida (BLÁZQUEZ *et al.* 2010; NASCIMENTO *et al.* 2014) o que está de acordo com o perfil da isoterma de adsorção obtida (tipo I) e com o valor determinado para o fator de separação  $R_L$ .

#### 4.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Para compreender o comportamento termodinâmico da adsorção de ATZ utilizando o material de carbono polimérico estudado, foram determinados os parâmetros: variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ). A Figura

34 apresenta o gráfico de Van't Hoff obtido e na Tabela 18 estão dispostos os parâmetros termodinâmicos estimados.

Figura 34 - Relação de Van't Hoff da adsorção de ATZ em CPAG4



Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Tabela 18 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de ATZ em CPAG4

Temperatura (°C)	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )*	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
30	-7,67		
40	-8,48	20,9	94,2
50	-10,6		

Fonte: Elaborada pelo autor (2022)

Os valores negativos de  $\Delta G$  obtidos para todas as temperaturas estudadas mostram que a interação CPAG4-ATZ ocorre de forma favorável e espontânea (LIU, 2009) o que viabiliza o processo e adsorção. Além disso, a obtenção de valores mais negativos na variação da energia livre de Gibbs com o aumento da temperatura confirma que o processo de adsorção é favorecido em maiores temperaturas (LIU, 2009; NASCIMENTO *et al.* 2014) corroborando com os resultados apresentados na Tabela 17 em que a capacidade adsortiva do material chegou ao máximo de 451,6 mg g<sup>-1</sup> em 50 °C.

Valores negativos de  $\Delta G$  acompanhados de valores positivos de  $\Delta S$  (Tabela 18) indicam que o processo de adsorção é espontâneo e de natureza endotérmica, que o adsorvente tem

afinidade pelo adsorbato e que há mudança na organização estrutural e energética do sistema na interface sólido/líquido (NASCIMENTO *et al.* 2014). Além disso, a magnitude do valor de entalpia calculado sugere que as forças envolvidas no sistema são fracas, do tipo Van der Waals, sendo o processo caracterizado como fisissorção (LIU, 2009). O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da relação de Vant' Hoff (Figura 34) foi de 0,804 e, portanto, os valores estimados para a variação da entalpia e variação da entropia podem não ser verdadeiros.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras de carbono polimérico ferromagnético foram obtidos a partir da grafitação catalítica da resina fenólica utilizando diferentes velocidades de agitação na etapa de adição do ferroceno ao pré polímero. As análises de DRX e espectroscopia Raman mostraram que os materiais sintetizados são formados por uma mistura de carbono grafítico e não grafítico com a presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que lhes confere propriedades magnéticas. Todos os materiais estudados apresentaram elevada área superficial e tamanho de poro compatível com o tamanho da molécula de ATZ e os estudos adsorptivos mostraram que qualquer um deles pode ser utilizado como material adsorvente para remoção do contaminante em questão, dessa forma a amostra CPAG4 foi escolhida para uso nos ensaios adsorptivos por apresentar maior área superficial comparada as demais amostras. Devido às propriedades magnéticas destes materiais, ficou evidente que o uso de agitação magnética interfere negativamente no percentual de remoção do pesticida e que agitação mecânica deve ser o método utilizado. Estabeleceu-se a dosagem de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  e pH de 5,4 (natural da solução) já que a variação do mesmo não interfere significativamente no potencial adsorptivo do material. Os ensaios de dessorção estabeleceram um tempo de equilíbrio de 30 min utilizando acetonitrila como solvente, porém os ensaios de reuso mostraram que o método de dessorção utilizado não é satisfatório devido à queda considerável na eficiência do adsorvente a cada novo ciclo, ficando abaixo de 60% no 4 ciclo. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudosegunda ordem sugerindo que o processo ocorre pelos mecanismos de transferência de massa externa e interna o que foi confirmado pelo modelo de Weber e Morris. Com o aumento da temperatura houve um acréscimo no percentual de adsorção de ATZ com capacidade máxima de adsorção de  $451,6 \text{ mg g}^{-1}$  em  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . O modelo de isoterma de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio e o estudo termodinâmico indicou que a adsorção de ATZ no CPAG4 foi espontânea e favorável, do tipo física, endotérmica, controlada entropicamente e que a ATZ tem alta afinidade pelo material adsorptivo estudado. Além de elevado potencial de adsorção de ATZ, o material estudado apresenta boas perspectivas em ser utilizado como adsorvente na remoção de outros contaminantes, tanto cátions quanto ânions, devido à sua elevada área superficial e predominância de diferentes cargas quando variado o pH do meio. Ademais, a propriedade ferromagnética do CPAG4 é um atrativo de grande diferencial que facilitaria e viabilizaria o processo de separação e de reuso.

## REFERÊNCIAS

- AYRANCI, E.; HODA, N. Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1–2, p. 163–168, 2004.
- BARBOSA, V. et al. Biobased composites from tannin-phenolic polymers reinforced with coir fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 305–312, 2010.
- BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V. C. Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 1–26, 2013.
- BLÁZQUEZ, G. *et al.* Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 615–622, 2010.
- BORGES, Sandro Gasparetto. **Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão**. 2004. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- BRAUN, D. *et al.* **Polymer Synthesis: theory and practice - fundamental, methods, experiments**. 5. ed. New York, 2012.
- CAVAS, T. In vivo genotoxicity evaluation of atrazine and atrazine-based herbicide on fish *Carassius auratus* using the micronucleus test and the comet assay. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 6, p. 1431–1435, 2011.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, DF, CONAMA, 2011.
- CONNOLLY, J. R. Introduction to X-ray powder diffraction. **Spring**, p. 1–9, 2005.
- COUGNAUD, A.; FAUR, C.; LE CLOIREC, P. Removal of pesticides from aqueous solution: Quantitative relationship between activated carbon characteristics and adsorption properties. **Environmental Technology**, v. 26, n. 8, p. 857–866, 2005.
- DERYLO-MARCZEWSKA, A. *et al.* Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 2, p. 785–794, 2010.
- DIAS, A. C. L. *et al.* Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da Água: Revisão Bibliográfica. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, n. 2, p. 149–168, 2018.
- ERDOĞAN, S. *et al.* Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324–1331, 2005.

- FAUR, C. *et al.* Modelling the breakthrough of activated carbon filters by pesticides in surface waters with static and recurrent neural networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 1, p. 7–15, 2008.
- FERRARI, E. P.; REZENDE, M. C. Carbono polimérico : processamento e aplicação . n. 012, p. 8–10, 1998.
- GAI, K. *et al.* Effect of dispersion on adsorption of atrazine by aqueous suspensions of fullerenes. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 14, p. 5959–5965, 2011.
- GARDIZIELLA, A.; SUREN, J.; BELSUE, M. Carbon from phenolic resins: carbon yield and volatile components - recent studies. **Interceram**, v. 41, n. 7–8, p. 461–467, 1992.
- GARDIZIELLA, A.; PILATO, L. A.; KNOP, A. **Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology**. 2. ed. Berlin, 2000.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. August 2017, p. 1393–1414, 2018.
- GULLÓN, M.-I.; FONT, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 516–520, 2001.
- HEYDEL, L.; BENOIT, M.; SCHIAVON, M. Reducing atrazine leaching by integrating reduced herbicide use with mechanical weeding in corn (*Zea mays*). **European Journal of Agronomy**, v. 11, n. 3–4, p. 217–225, 1999.
- HO, Y.-S. Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 1, p. 81–86, 2006.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.
- IDESAKI, A. *et al.* Formation of Fe nanoparticles by ion implantation technique for catalytic graphitization of a phenolic resin. **Quantum Beam Science**, v. 4, n. 1, p. 11, 2020.
- INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA. **Exposição no trabalho e no ambiente. Agrotóxico**. Rio de Janeiro, RJ: INCA, 2021. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>>. Acesso em: 21 fev. 2022.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Brasília, DF: IBAMA, 2016. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 29 abr. 2020.
- JAVARONI, R. D. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.

JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric Carbons Carbon Fibre, Glass and Char**. Cambridge University Press, 1976.

KINNIBURGH, D. G. General purpose adsorption isotherms. **Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 9, p. 895–904, 1986.

LENGHAUS, K. *et al.* Controlling carbon microporosity: The structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 743–749, 2002.

LENGHAUS, K.; QIAO, G. G. H.; SOLOMON, D. H. 3,5-Dimethylphenol resole resins: Their structure and mechanism of thermal decomposition leading to graphitisation. **Polymer**, v. 42, n. 18, p. 7523–7529, 2001.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LIMA, E. C. *et al.* A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425–434, 2019.

LIN, K. Y.; CHU, W. Simulation and quantification of the natural decay of a typical endocrine disrupting chemical atrazine in an aquatic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1260–1266, 2011.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.

LLADÓ, J. *et al.* Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 51–59, 2015.

LUO, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MA, H. Y. *et al.* Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 10568–10573, 2005.

MCMARTIN, D. W. *et al.* Photolysis of atrazine and ametryne herbicides in barbados sugar cane plantation soils and water. v. 1234, n. 3, p. 293–303, 2003.

MELO, D. Q. *et al.* Adsorption equilibria of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  on EDTA-functionalized silica spheres. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 798–806, 2013.

MOHAMAD NOR, N. *et al.* Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 658–666, 2013.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Equilíbrio de adsorção**: adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: UFC, 2014.

ŌYA, A.; MARSH, H. Phenomena of catalytic graphitization. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 2, p. 309–322, 1982.

OYA, A.; OTANI, S. Catalytic graphitization of carbons by various metals. **Fuel**, v. 58, n. 7, p. 495–500, 1979.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, n. 10, p. 1423–1436, 2000.

QIU, H. *et al.* review Adsorption kinetic models 2009. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAMBABU, N. *et al.* Adsorption characteristics of atrazine on granulated activated carbon and carbon nanotubes. **Chemical Engineering and Technology**, v. 35, n. 2, p. 272–280, 2012.

RAND, B.; MCENANEY, B. Carbon binders from polymeric resins and pitch, Part I - Pyrolysis behaviour and structure of the carbons. **Ceramic Transaction**, p. 157–165, 1985.

RAVVE, A. **Principles of Polymer Chemistry**. 3. ed. New York, 2000.

RENDA, C. G. *et al.* Thermal decomposition of ferrocene during the Graphitization of Phenolic Resins. **Materials Chemistry and Physics**, p. 1–32, 2019a.

RENDA, C. G. *et al.* Influence of the mixing process on the graphitization of phenolic resins. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 12196–12204, 2019b.

RENDA, C. G.; BERTHOLDO, R. Study of phenolic resin and their tendency for carbon graphitization. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 11, 2018.

ROSENFELD, P. E.; LYDIA G H FENG. Emerging contaminants. **Risks of Hazardous Wastes**, p. 215–222, 2011.

RUTHVEN, M. D. Principles of adsorption and adsorption processes. **Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents**, v. 4, n. 1, p. 62, 1985.

SANDLER, S. R.; KARO, W. **Polymer Syntheses**. Orlando: Academic Press Inc, 1977.

SASS, J. B.; COLANGELO, A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 12, n. 3, p. 260–267, 2006.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **International Union of Pure And Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

ŠVORC, L.; RIEVAJ, M.; BUSTIN, D. Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 181, p. 294–300, 2013.

TEIXEIRA, M. *et al.* Composite phenolic resin-based carbon molecular sieve membranes for gas separation. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4348–4358, 2011.

THUY, P. T. *et al.* To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation-flocculation? **Water and Environment Journal**, v. 22, n. 3, p. 217–223, 2008.

WEI, G. *et al.* Microstructure and mechanical properties of low-carbon MgO-C refractories bonded by an Fe nanosheet-modified phenol resin. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1553–1566, 2015.

YAHYA, A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235, 2015.

ZHANG, J. *et al.* Structural changes in four different precursors with heat treatment at high temperature and resin carbon structural model. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 15, p. 5891–5899, 2012.