

GRAFENO INDUZIDO A LASER ATIVADO POR ZnCl_2 A PARTIR DE CASCAS DE BATATA PARA ADSORÇÃO DE CORANTE VERMELHO CONGO

EDUARDA VITORIA MORAIS¹; ALAOR VALÉRIO FILHO²; GUILHERME KURZ MARON³; LUANA VAZ THOLOZAN⁴; NEFTALI LENIN VILLARREAL CARREÑO⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – eduarda.avm@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – vfalaor@gmail.com

³Universidad Tecnológica del Uruguay – g_maron@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – luanavtholozan@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – nlv.carreno@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A contaminação da água tem se tornado uma das principais preocupações globais nas últimas décadas, com impactos ambientais como a degradação de ecossistemas aquáticos e a perda de biodiversidade. O contínuo aumento da atividade industrial e populacional tem intensificado ainda mais a liberação de contaminantes. Dentre a vasta gama, os corantes sintéticos são de particular preocupação pois são amplamente utilizados em vários setores industriais devido à sua relação custo-benefício, escalabilidade e ampla gama de cores vibrantes (OLADOYE et al. 2022; RICHARDSON e KIMURA, 2017).

O corante Vermelho Congo (CR), amplamente usado em indústrias como a têxtil, é particularmente preocupante. Sua estrutura estável o torna resistente à processos naturais de degradação e a sua decomposição libera aminas aromáticas, substâncias altamente tóxicas e potencialmente cancerígenas. Estas representam graves riscos para a saúde humana e para organismos fotossintéticos, por meio da bioacumulação na cadeia alimentar (OLADOYE et al. 2022). A busca por soluções eficazes para a remoção de CR tem focado na adsorção, uma técnica custo-benefício, eficiente e sustentável, dado que adsorventes podem ser sintetizados utilizando diversos materiais residuais como fontes precursoras.

Recentemente, a produção de grafeno induzido por laser (LIG) a partir de recursos naturais renováveis tem ganhado destaque, oferecendo vantagens ambientais e econômicas significativas em comparação com materiais poliméricos baseados em combustíveis fósseis ou métodos convencionais como a pirólise, visto que, o processo do LIG se tornou uma alternativa superior sendo mais rápido, energeticamente eficiente e escalável. (LIN et al. 2014; KUMAR et al. 2024).

Nesse contexto, esse trabalho buscou enfatizar o uso de biomassa residual como fonte promissora de carbono com objetivo de sintetizar grafeno induzido por laser (LIG) ativado por ZnCl_2 a partir da casca de batata, tornando o processo renovável e de baixo custo e assim, avaliar seu potencial de utilização como adsorvente para a remoção de CR em soluções aquosas. Integrando a valorização de resíduos agrícolas com um método ambientalmente correto para a produção de adsorventes de alto desempenho, este trabalho não apenas propõe uma solução eficaz para o tratamento de águas residuais contaminadas com corantes, mas também contribui para a gestão sustentável de resíduos agroindustriais.

2. METODOLOGIA

Para a preparação do LIG as cascas de batata foram inicialmente secas a 100 °C por 24 h, moídas em moinho de facas e peneiradas para atingir um tamanho de

partícula menor que 45 μm . A solução precursora de LIGPS consistiu na utilização de 15mg de Óxido de Grafeno (GO) como agente catalítico, disperso em 3 mL de água destilada em banho de ultrassom. Posteriormente adicionou-se 300mg de casca de batata como fonte de carbono e 150mg de ZnCl_2 como agente ativador. Para garantir a formação homogênea do filme foram usados 30mg de goma arábica como aglutinante e 30mg de glicerol como plastificante, em seguida a mistura foi agitada a 50 °C até formar uma solução homogênea e viscosa. Para a conformação do filme usou-se a técnica de Doctor Blade em substratos de policarbonato (10×15 cm) limpos com etanol e após o revestimento, os filmes foram secos a 50 °C por 24 h. Os filmes precursores foram submetidos à gravação direta a laser (DLW) usando uma máquina de corte a laser infravermelho de CO_2 sob condições ambientais, o procedimento a laser foi realizado a 3 W, com uma velocidade de varredura de 100 mm s^{-1} . Filmes de controle também foram preparados sob as mesmas condições, excluindo a adição de ZnCl_2 , assim as amostras são denotadas com base na porcentagem presente de ZnCl_2 como um agente ativador. A Figura 1 mostra um esquema ilustrativo da síntese e aplicação de LIGPS.

Para os estudos de adsorção os experimentos foram conduzidos em sistema de batelada utilizando frascos Erlenmeyer contendo as amostras de LIG e 20 mL de uma solução aquosa de CR com concentração inicial de 50 mg L^{-1} sob agitação a 150 rpm para promover a interação entre as moléculas do corante e a superfície do adsorvente. A concentração residual de CR foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-VIS a 478 nm. A quantidade de CR adsorvida no adsorvente foi calculada utilizando a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção (YOUSEFI et al. 2019).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da conversão de cascas de batata em LIG foi realizada por meio de espectroscopia Raman (Figura 1.a). Os resultados mostraram a presença das bandas típicas D, G e 2D, que confirmam a formação do material. Os materiais LIGPS e LIGPS50 apresentaram baixas razões ID/IG (0,24 e 0,17, respectivamente), o que indica a formação de uma estrutura gráfica altamente ordenada (ZHANG et al. 2024). A análise da porosidade por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) reforçou a importância do ZnCl_2 (Figura 1.b). O LIGPS50, que foi ativado com ZnCl_2 , apresentou um volume total de poros significativamente maior (0,253 cm^3g^{-1}) em comparação com o LIGPS (0,016 cm^3g^{-1}). Esse resultado comprova que o ativador promoveu o desenvolvimento de uma estrutura mais porosa, revelando um aumento evidente na superfície do LIGPS50. A transição para uma rede mesoporosa com poros em forma de fenda é especialmente benéfica para a capacidade de adsorção do material. A composição química do LIGPS50 foi avaliada por espectroscopia de FTIR. Os espectros exibiram poucos picos, indicando que a casca da batata passou por uma carbonização quase completa (Figura 1.c). A presença de pequenas bandas em 2921 e 2855 cm^{-1} foi atribuída a vibrações de estiramento C-H. Após o processo de adsorção, o aumento das bandas em 657 e 549 cm^{-1} sugere que houve uma interação entre os grupos oxigenados do LIG e os grupos sulfonato do corante CR (WAZIR e KUNDI, 2016).

A capacidade de adsorção do LIGPS50 para o corante CR foi investigada por meio de estudos cinéticos. As curvas cinéticas (Figura 2.a) exibem comportamento típico de primeira ordem, caracterizado por um rápido aumento inicial na

capacidade de adsorção, impulsionado principalmente pela disponibilidade de sítios livres na superfície do adsorvente. À medida que o tempo de exposição aumenta e os sítios livres são gradualmente ocupados, o equilíbrio é alcançado após aproximadamente 30 minutos (Figura 2.b). A Tabela 1 identifica o modelo de pseudoprimeira ordem como o mais adequado para descrever a adsorção de CR em LIGPS50, sugerindo que a adsorção de CR ocorre principalmente por mecanismos físicos (XIE et al. 2019). Os modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich também sugerem que a quimissorção pode estar envolvida no processo de adsorção de CR por meio da troca de elétrons, que está associada a dois tipos de reações: uma ocorrendo em paralelo, progredindo rapidamente até o equilíbrio, e outra ocorrendo em série, avançando mais lentamente ao longo do tempo (VALÉRIO FILHO et al. 2023). De acordo com a análise termodinâmica (Tabela 2 e Figura 2.c), a adsorção é um processo impulsionado pela fisissorção, dominado principalmente por interações π - π e eletrostáticas (AHMAD e ANSARI, 2021).

Figura 1. Caracterizações. a) Espectro Raman; b) Imagens MEV; c) Espectros FTIR.

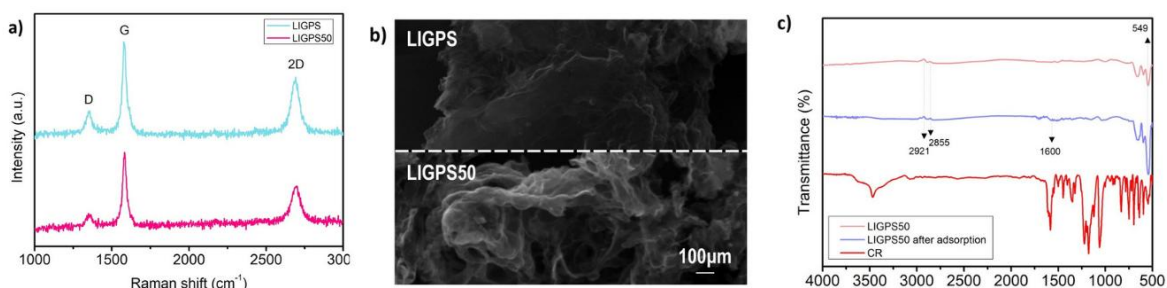


Figura 2. Ensaios e análises. a) Curvas Cinéticas; b) Curvas de equilíbrio; c) Mecanismos dos Processos.

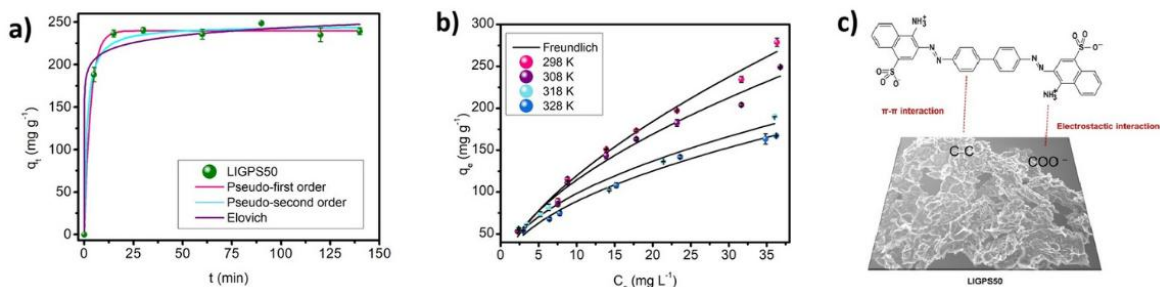


Tabela 1. Parâmetros Cinéticos.

Tabela 1 - Parâmetros Cinéticos de CR em LIGPS50

Models	Pseudo-first order	Pseudo-second order	Elovich
Parameters	$q_e = 239.68$ $k_1 = 0.307$	$q_e = 245.92$ $k_2 = 0.003$	$\alpha = 0.081$ $\beta = 3,569,140$
R^2	0.997	0.997	0.997
Adj. R^2	0.995	0.991	0.983
ARE	2.172	2.973	7.461
X^2	24.16	35.60	114.69

Tabela 2. Parâmetros Termodinâmicos.

Tabela 2 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de LIGPS50 para CR

T (K)	$k_d(-)$	$\Delta G(kJ mol^{-1})$	$\Delta H(kJ mol^{-1})$	$\Delta S(kJ mol^{-1} K^{-1})$
298	7.359	-4.952	-13.285	-27.927
308	6.479	-4.785		
318	5.046	-4.279		
328	4.640	-4.185		

4. CONCLUSÕES

O LIGPS50 mostrou-se ser um adsorvente eficaz para a remoção do corante Vermelho Congo (CR), onde obteve-se uma estrutura altamente grafitada com porosidade aumentada devido à ativação com cloreto de zinco ($ZnCl_2$), o que se

tornou crucial para a adsorção eficaz do corante. O estudo cinético indicou que o processo é rápido, atingindo o equilíbrio em apenas 30 minutos. Com uma capacidade máxima de adsorção de 278,65 mg g⁻¹. Em suma, esse trabalho proporcionou uma integralização envolvendo o manejo de reaproveitamento de resíduos agrícolas a um método ecologicamente sustentável, destacando o LIGPS50 como um material eficiente para o tratamento de águas residuais contaminadas com corantes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

OLADOYE, P. O.; BAMIGBOYE, M. O.; OGUNBIYI, O. D.; AKAMO, M. T. Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye. **Groundwater for Sustainable Development**, v.19, 100844, 2022.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology & Innovation**, v.8, p. 40-56, 2017.

LIN, J.; PENG, Z.; LIU, Y.; RUIZ-ZEPEDA, F.; YE, R.; SAMUEL E. L. G.; YACAMAN, M. J.; YAKOBSON, B. I.; TOUR, J. M. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. **Nature Communications**, v.5, p.5714, 2014.

KUMAR, R.; PANDEY, R.; JOANNI, E.; SAVU, R. Laser-induced and catalyst-free formation of graphene materials for energy storage and sensing applications. **Chemical Engineering Journal**, v.497, p. 154968, 2024.

YOUSEFI, M.; NABIZADEH, R.; ALIMOHAMMADI, M.; MOHAMMADI, A. A.; MAHVI, A. H. Removal of phosphate from aqueous solutions using granular ferric hydroxide process optimization by response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v.158, p.290-300, 2019.

ZHANG, H.; LI, Q.; HAMMOND, K. D.; HE, X.; LIN, J.; WAN, C. Probing laser-induced structural transformation of lignin into few-layer graphene. **Green Chem**, v.26, p.5921-5932, 2024.

WAZIR, A. H.; KUNDI, I. W. Synthesis of Graphene Nano Sheets by the Rapid Reduction of Electrochemically Exfoliated Graphene Oxide Induced by Microwaves. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**. v.38, p.11-16, 2016.

XIE, X.; GAO, H.; LUO, X.; SU, T.; ZHANG, Y.; QIN, Z. Polyethyleneimine modified activated carbon for adsorption of Cd(II) in aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, p.103183, 2019.

VALÉRIO FILHO, A.; THOLOZAN, L. V.; ARIM, A. L. High-performance removal of anti-inflammatory using activated carbon from water treatment plant sludge: fixed-bed and batch studies. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, v.20, p.3633–3644, 2023.

AHMA, R.; ANSARI, K. Comparative study for adsorption of congo red and methylene blue dye on chitosan modified hybrid nanocomposite. **Process Biochemistry**, v.108, p.90-102, 2021.