



## Preparação de aerogéis contendo óxido de grafeno e sua aplicação na adsorção do corante safranina em águas

**Palavras-Chave:** Adsorção, aerogéis, óxido de grafeno, safranina,

**Bolsista:** Natchelie Pereira da Costa Santos, FT – Unicamp  
**Co-orientadora:** Profa. Dra. Carolina Siqueira Franco Picone  
**Orientadora:** Profa. Dra. Patrícia Prediger, FT - Unicamp

---

### 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O lançamento de efluentes em águas sem tratamento adequado está dentre um dos problemas mais recorrentes relacionados ao meio ambiente. Estes efluentes trazem em sua composição fármacos, corantes e reagentes químicos com alto potencial toxicológico aos seres humanos e aos animais [1]–[3]. Portanto, é imprescindível que novas tecnologias sejam aplicadas no tratamento de águas e efluentes. Para auxiliar no processo da retirada dessas substâncias, surge a adsorção, metodologia que vem sendo explorada em todo o mundo, como um eficiente processo terciário de tratamento que tem alcançado altas taxas de eliminação de poluentes em águas. Dentre os materiais adsorventes, destaca-se o nanomateriais, que são materiais que pelo menos uma dimensão na cada de nanômetros, que possuem grande área superficial, excelentes propriedades mecânicas e são de fácil modificação.

Dentre os nanoadsorventes pode-se destacar o óxido de grafeno (GO), que é produzido pela oxidação do grafite mineral, e que possui alta área superficial e diversos grupos coordenantes em sua estrutura de folhas, como hidroxilas, carboxilas, epóxidos e duplas ligações C=C [4]. O GO tem se destacado no âmbito da adsorção e tem sido bastante explorado. No entanto, GO é um pó muito fino e após o seu uso é necessária sua filtração do meio aquoso, o que dificulta sua aplicação em larga escala. Para se contornar este problema e para se evitar a lixiviação do GO para o meio ambiente, cientistas têm buscado imobilizá-lo em suportes sólidos [5]. Como exemplo, os aerogéis apresentam-se como uma nova oportunidade como suporte sólido para remoção de contaminantes de difícil degradação devido à sua estrutura tridimensional e porosa composta por 99,8% de ar, elevando as chances de remoção, principalmente sendo suporte para o GO [6].

Atualmente, impulsionados pela química verde, diversos pesquisadores têm buscado desenvolver novos suportes sólidos que sejam biodegradáveis, que usem matérias primas baratas, não tóxica, viáveis economicamente e disponíveis localmente. Assim, tem sido reportada a produção de aerogéis de quitosana, alginato, cana de açúcar, ágar, entre outros. O uso de amido de batata doce, por exemplo, para a preparação de aerogéis é uma novidade pois nunca foi explorado.

Sendo assim, essa pesquisa teve como objetivo preparar aerogéis de amido de batata doce contendo GO, caracterizá-los e estudar a sua aplicação na remoção do corante safranina em águas.

## 2. METODOLOGIA

A síntese do óxido de grafeno ocorreu diante à mistura de 2 g de carbono grafite e 2 g de nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ). Após, foi realizada a adição de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Em seguida o sólido foi filtrado e lavado para a remoção de sais, seguindo-se a metodologia de [7].

Os aerogéis de batata-doce (SPS) foram desenvolvidos pelo grupo da profa. Dra. Carolina Picone da FEA-UNICAMP. A produção se deu pela geração de hidrogéis derivados da mistura de batata-doce com água ultrapura. No caso dos aerogéis com GO, o teor de GO no aerogel foi de 1,5% em massa. Para a obtenção do aerogel SPS contendo óxido de grafeno (SPS@GO) e do SPS sem GO houve a liofilização dos mesmos.

Os ensaios de adsorção da safranina ocorreram em batelada e em triplicatas, na qual estudos preliminares e de otimização foram realizados, a fim de se encontrar as melhores porcentagens de remoção (%) do corante. Além disso, até o momento foi realizada a caracterização do material pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Caracterizações dos aerogéis

Para se conhecer a estrutura dos aerogéis realizou-se análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos aerogéis SPS e SPS@GO. Na Fig. 1 observa-se que o material possui uma grande quantidade de poros, principalmente no aerogel SPS. Em contrapartida, nota-se que para o aerogel que contém óxido de grafeno, os poros diminuíram. Isso se deve à presença do GO que se alocou nos poros do aerogel, ocasionando a diminuição do tamanho dos poros.

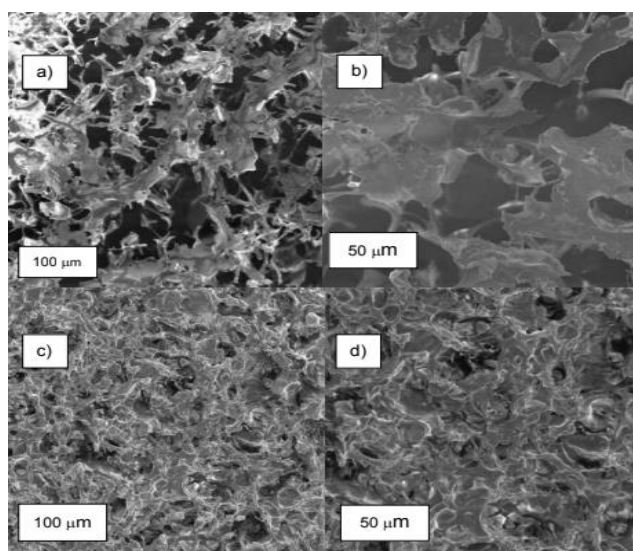


Fig. 1. Imagens de MEV dos aerogéis: (a) SPS 300 magnificações; (b) SPS 800 magnificações; (c) SPS@GO 300 magnificações; (d) SPS@GO 800 magnificações.

### 3.2. Ensaios de adsorção para a remoção do corante safranina utilizando aerogéis SPS e SPS@GO

Foram realizados os testes iniciais de remoção do corante na concentração de 25 mg/L. Para testar a afinidade do aerogel SPS@GO, avaliou-se também a eficiência do aerogel SPS sem o nanomaterial. Os resultados obtidos demonstraram 84% de capacidade de remoção para SPS@GO, em comparação a 56% do SPS, em 24 horas de agitação. Estes resultados indicam que a presença do GO no aerogel aumentou a capacidade de adsorção do material, provavelmente devido às interações entre os grupos ricos em elétrons do GO, como hidroxilas, carboxilas e epóxidos, com os centros catiônicos do corante safranina. Além disso, a presença de anéis aromáticos e duplas ligações no GO e no corante possibilitam interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre o adsorvente e adsorbato. Esta última interação não acontece, acontece no caso do aerogel sem GO uma vez que o amido de batata doce não possui anéis aromáticos ou duplas ligações. Diante dos resultados, o aerogel SPS@GO foi escolhido como o adsorvente mais promissor para a remoção de safranina de águas e os ensaios seguintes foram realizados com este material.

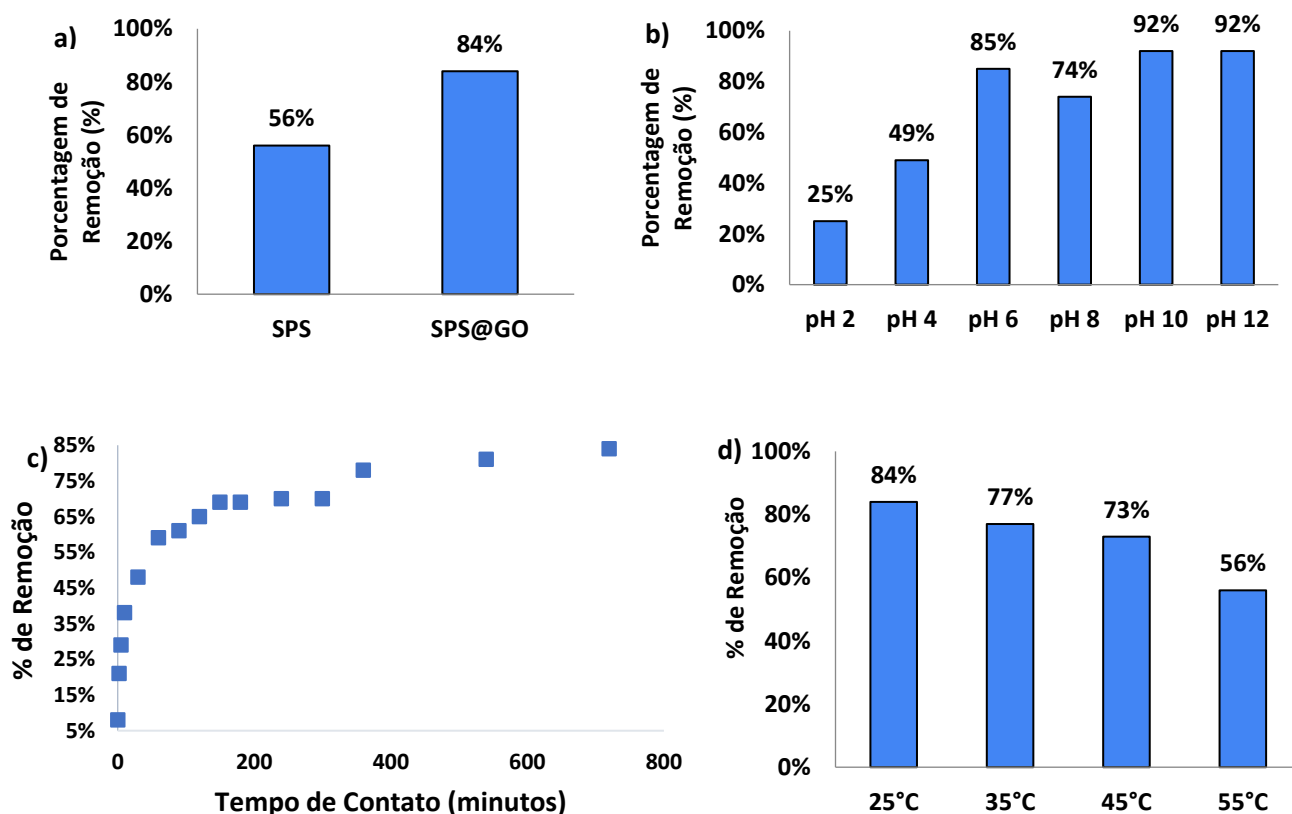


Fig. 2. a) Remoção de safranina no aerogel SPS e SPS@GO. b) Variação do pH inicial. c) Variação do tempo de contato. d) Variação da temperatura.

Para se chegar nas melhores condições para a adsorção do corante safranina em água pelo aerogel SPS@GO, variou-se o pH do meio entre 2 e 12, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 3. Observou-se as melhores taxas de adsorção em pH 6, 8, 10 e 12, tendo sido obtido 85%, 74%, 92% e 92%, respectivamente, sugerindo que em pH básico, as interações entre adsorvente e adsorbato são intensificadas, culminando em maior taxa de remoção. Sabe-se que o corante safranina em pH abaixo de 5 possui duas cargas positivas e acima deste valor possui apenas um grupo catiônico.

Assim, em acima de 6 os grupos carboxílicos do GO estão desprotonados, na forma de carboxilatos, e a safranina está na forma catiônica. Assim, acredita-se que as interações eletrostáticas sejam fortalecidas nesta faixa de pH. Em pH ácido, entre 2 e 4, as adsorções foram inferiores, indicando possíveis repulsões eletrônicas entre o adsorvente carregado positivamente e o corante catiônico. Tendo em vista a boa adsorção de safranina pelo aerogel SPS@GO em pH 6 (85%), e pela facilidade de se realizar os ensaios em pH próximo da água ultrapura e das condições ambientais, optou-se por se realizar os próximos ensaios em pH 6.

Após a análise de pH, realizaram-se testes de tempo de contato (entre 0, 5 e 300 min) para o aerogel SPS@GO na presença do corante safranina (Figura 4). O melhor tempo para a maior eficiência de adsorção de safranina foi encontrado em 12h de teste, com 84% de remoção. No tempo de contato de 540 (9h), 720 (12h) e 1440 min (24h) a adsorção de safranina fica constante, em torno de 80%. Por padronização, estipulou-se o tempo de 12h como sendo o melhor tempo de contato para o sistema.

Por fim, testes controlando a temperatura foram realizados, a fim de se analisar o comportamento do aerogel SPS@GO em temperaturas distintas (Figura 5). Os resultados mostraram uma redução na eficácia de remoção conforme a temperatura aumentava, obtendo-se 56% de remoção em 55°C, contra 84% em temperatura ambiente. Os resultados obtidos mostram que o sistema de adsorção possui perfil exotérmico, onde o aumento da temperatura causa um incremento da energia cinética das moléculas de safranina, comprometendo assim as interações com o adsorvente.

### 3.3. Estudos cinéticos

O perfil cinético de adsorção da safranina para diferentes concentrações do corante são apresentados na Tabela 1. O tempo de equilíbrio para todas as condições foi de 700 min, as concentrações ficaram entre 10  $mg.L^{-1}$  e 300  $mg.L^{-1}$ . Os modelos de cinética lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais de adsorção. Para a determinação do melhor modelo, analisou-se os valores para o  $R^2$  e capacidade de adsorção.

**Tabela 1.** Parâmetros dos modelos cinéticos da adsorção do corante safranina pelo aerogel SPS@GO

		Concentração da safranina ( $mg.L^{-1}$ )				
		10	50	100	200	300
Experimental	$q_e$	3,20	17,47	21,00	38,69	141,26
	$k^{-1}$	-	-0,0025	-0,0016	-0,0039	0,0004
Pseudo-primeira ordem	$q_e$	-	1,7017	3,7653	130,9483	84,3723
	$R^2$	-	0,8251	< 0,7	< 0,7	< 0,7
	$k^{-1}$	-0,1955	0,0018	0,0023	0,0022	0,0004

Pseudo-segunda ordem	$q_e$	3,1240	18,0180	21,6450	38,3141	144,9275
	$R^2$	<b>0,9814</b>	<b>0,9929</b>	<b>0,9959</b>	<b>0,9963</b>	<b>0,9993</b>
Difusão Intrapartícula	$k^{-1}$	0,1247	0,4849	1,2583	0,3823	4,2782
	$R^2$	< 0,7	0,9597	0,898	0,0983	0,9687

Os resultados indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou aos dados experimentais, com  $R^2$  variando de 0,9814 a 0,9993. Este modelo indica que a adsorção predominante não acontece em apenas um local na superfície do aerogel SPS@GO, ocorrendo maior interação. Ademais, na Fig. 3 apresenta a variação da capacidade de adsorção conforme a concentração de safranina aumenta, no modelo de cinética pseudo-segunda ordem.

#### 4. CONCLUSÕES

O aerogel SPS@GO demonstrou ser uma ótima alternativa para a aplicação na retirada do corante safranina em águas. A eficácia do material é alcançada por meio de fatores que não necessitam de uma adequação, como o pH (6) e a temperatura (25°C), visto que o mesmo apresentou uma porcentagem de remoção alta para ambos, podendo ser encontrados em amostras reais de efluentes, além de uma fácil retirada do aerogel após adsorção do meio aquoso.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (311419/2022-4), ao Fundo de Apoio às Atividades de Ensino, Pesquisa e Extensão (FAPEX) (2207/23, 2529/23), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (2022/14834-0).

#### REFERÊNCIAS

- [1] E. S. Caixeta, J. V. Meza Bravo, and B. B. Pereira, "Ecotoxicological assessment of water and sediment river samples to evaluate the environmental risks of anthropogenic contamination," *Chemosphere*, vol. 306, p. 135595, Nov. 2022.
- [2] S. A. Afolalu, O. M. Ikumapayi, T. S. Ogedengbe, R. A. Kazeem, and A. T. Ogundipe, "Waste pollution, wastewater and effluent treatment methods – An overview," *Mater. Today Proc.*, vol. 62, pp. 3282–3288, Jan. 2022.
- [3] A. G. B. Pereira, F. H. A. Rodrigues, A. T. Paulino, A. F. Martins, and A. R. Fajardo, "Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 284, p. 124703, Feb. 2021.
- [4] G. Z. Kyzas, E. A. Deliyanni, and K. A. Matis, "Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 2, pp. 196–205, Feb. 2014.
- [5] O. Mouhtady, E. Obeid, M. Abu-samaha, K. Younes, and N. Murshid, "Evaluation of the Adsorption Efficiency of Graphene Oxide Hydrogels in Wastewater Dye Removal: Application of Principal Component Analysis," *Gels 2022, Vol. 8, Page 447*, vol. 8, no. 7, p. 447, Jul. 2022.
- [6] Y. Jin *et al.*, "Removal of Methylene Blue by Crosslinked Egg White Protein/Graphene Oxide Bionanocomposite Aerogels," *Nanomater. 2022, Vol. 12, Page 2659*, vol. 12, no. 15, p. 2659, Aug. 2022.
- [7] P. Prediger *et al.*, "Graphene oxide nanomaterials for the removal of non-ionic surfactant from water," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 1536–1545, Feb. 2018.