

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO BASEADO EM QUARTZITO-CARBONO (QC) POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

Lucas Destefani Paquini^{1,2}, Lília Togneri Marconsini¹, Joyce de Almeida Carminati¹, Bruno Sanches de Lima³, Luciene Paula Roberto Profeti¹, Josimar Ribeiro², Demetrius Profeti¹

¹ Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil, lucas.paquini@edu.ufes.br, lilia.marconsini@edu.ufes.br, joyceacarminati@gmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

² Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil, lucas.paquini@edu.ufes.br, labpdeletrog@gmail.com

³ Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 13083-859 Campinas, SP, Brasil delima.bs@gmail.com

Resumo

Nas últimas décadas, compósitos adsorventes têm sido utilizados para mitigar a presença de micropoluentes presentes em solução aquosa. A caracterização desses materiais, realizada por Espectroscopia Raman e Fotoeletrônica de Raios X (XPS), é de grande importância e foi conduzida neste estudo para condições prévias e posteriores a adsorção dos corantes Azul de Metileno (MB) e Preto Reativo 5 (RB-5). A Espectroscopia Raman evidenciou que o compósito possui recobrimento de carbono de baixa ordenação e hibridização Sp^2 predominante, associada à ligação do corante à superfície e ao stress mecânico durante os ensaios. A análise por XPS revelou uma composição de 71,8% de carbono, 20,3% de oxigênio e 7,9% de silício. Após a adsorção de MB, os níveis de O e Si aumentaram para 22,9% e 12,3%, respectivamente; com RB-5, para 25,9% e 8,1%. Isso elucida um desgaste no recobrimento, expondo mais o suporte (SiO_2). Os espectros de alta resolução em C 1s mostraram aumento dos subcomponentes C-C após a adsorção de MB e RB-5, reiterando a ligação efetiva dos corantes à superfície.

Palavras-chave: Compósitos. Adsorção. Espectroscopia. Raman. XPS.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.

Introdução

A degradação de recursos hídricos ocasionada pelo setor industrial têxtil tornou-se, ao longo das últimas décadas, um fator contundente; principalmente por conta dos frequentes despejos de águas residuárias não tratadas, as quais exibem altas cargas de contaminantes de grande toxicidade (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; RAJKUMAR; KIM, 2006; STETER; BRILLAS; SIRÉS, 2016). Perante o exposto, diversas metodologias voltadas ao tratamento de efluentes ricos em POPs têm sido propostas. Nesse sentido, destaca-se a precipitação, seguida de coagulação, filtração por membrana, ozonização, fotocatalise, processos oxidativos avançados, processos eletroquímicos oxidativos avançados e adsorção (DOMINGUEZ *et al.*, 2018). Dentre os métodos convencionais de tratamento de água destacados, a adsorção emerge como uma alternativa promissora, apresentando ótimos indicadores de custo/eficiência (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020). Diferentes materiais têm sido utilizados para remover ou minimizar a presença de vários poluentes presentes em soluções aquosas. Por exemplo, adsorventes derivados de recursos naturais, como subprodutos agrícolas, são materiais sustentáveis e de baixo custo para remoção de corantes (BHARATHI; RAMESH, 2013; SULTMAN; NAMIESNIK; GIERAK, 2017). Materiais compósitos aplicados a adsorção podem ser preparados a partir da combinação entre diferentes substratos, sendo eles orgânico-orgânico (e.g. quitosana-alginato, quitosana-proteína e quitosana-amido), orgânico-inorgânico (e.g. quitosana- TiO_2 , alginato- TiO_2 e amido- TiO_2) e híbridos inorgânico – inorgânico (e.g. TiO_2 – ZnO , TiO_2 – MgO e TiO_2 – Ag). Adicionalmente, estes materiais podem ser sintetizados por diferentes metodologias como, por exemplo, intercalação polimérica, sol-gel, hidrotérmico, eletrodeposição, deposição química e física de

vapor, suspensão, deposição em fase líquida e pirólise/co-pirólise (BUI; PARK; LEE, 2017). No que concerne ao preparo e aplicação de compósitos na adsorção, materiais baseados em Carbono-SiO₂ e Carbono-TiO₂ têm recebido grande atenção nos últimos anos (LAMY-MENDES; SILVA; DURÃES, 2018). De acordo com Liu *et al.* (2023) e Zhao, Nie e Zhou (2019), óxidos de Silício, Titânio e Magnésio podem melhorar consideravelmente a estabilidade de estruturas de carbono e a capacidade de adsorção de poluentes devido aos efeitos doador-aceptor de elétrons $\pi-\pi$ e efeitos de preenchimento de poros.

Ademais, a caracterização de materiais compósitos por meio de técnicas avançadas como, por exemplo, a Espectroscopia Raman e a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), fazem-se necessárias e de relevante importância. De acordo com Schuepfer *et al.* (2020) e Khania *et al.* (2020), as informações relatadas por ambas as técnicas permitem melhor elucidar: (i) as características e disponibilidade das estruturas de carbonos C-Sp^x presentes no recobrimento; (ii) O grau de grafitação; (iii) a magnitude das interações entre suporte/recobrimento de C e molécula de adsorvato e (iv) os estados químicos/transição da superfície e grupos funcionais potencialmente presentes. Diante do exposto, o presente estudo visa caracterizar um compósito adsorvente baseado em Quartzito-Carbono aplicando-se, para tanto, a Espectroscopia Raman e Fotoeletrônica de Raios X (XPS). Estas técnicas fornecerão subsídios para se avaliar as características e disponibilidade das estruturas de carbonos C-Sp^x presentes no recobrimento, a magnitude das interações entre suporte/recobrimento de C e molécula de adsorvato, e os estados químicos/transição da superfície e grupos funcionais potencialmente presentes.

Metodologia

Síntese do compósito QC

A síntese do compósito consistiu na coleta do resíduo de quartzito com posterior tratamento térmico simples de secagem, durante 4h em uma estufa a 150°C. Após a secagem, foi solubilizado cerca de 64g de sacarose em 100 mL de água (padrão mili-Q 18 MΩ.cm⁻¹) em uma temperatura de 120°C. Após, houve a adição de 120 g resíduo de quartzito seguida de agitação vigorosa para garantir homogeneização ao sistema. Posteriormente, o compósito QC foi levado ao forno mufla para secagem mais intensa, em uma temperatura de 250°C durante 3h. Após secar, este foi triturado grosseiramente e levado a um forno tubular com atmosfera inerte (N₂ (g)) a uma temperatura de 600 °C durante 4h. Posteriormente, o compósito QC passou por um processo mais rigoroso de trituração, sendo realizado uma seleção granulométrica.

Caracterização por Espectroscopia Raman e Fotoeletrônica de Raios X

A caracterização estrutural do compósito QC foi desenvolvida por meio das técnicas de Espectroscopia Raman e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X, sob condição pré-adsorção e pós-adsorção com os corantes Azul de Metileno (MB) e Preto Reativo 5 (RB-5) na concentração inicial de 100 mg L⁻¹, durante um tempo de 24h e temperatura de 25°C. Os espectros Raman obtidos para o material foram levantados utilizando um microscópio Witec equipado com lentes Nikon e uma célula Peltier tipo CCD. As amostras foram excitadas com um laser baseado em Ar-ion operando em um comprimento de onda de 514 nm (laser verde). Os dados foram tratados utilizando um software específico e os resultados apresentados na forma de gráficos e tabelações.

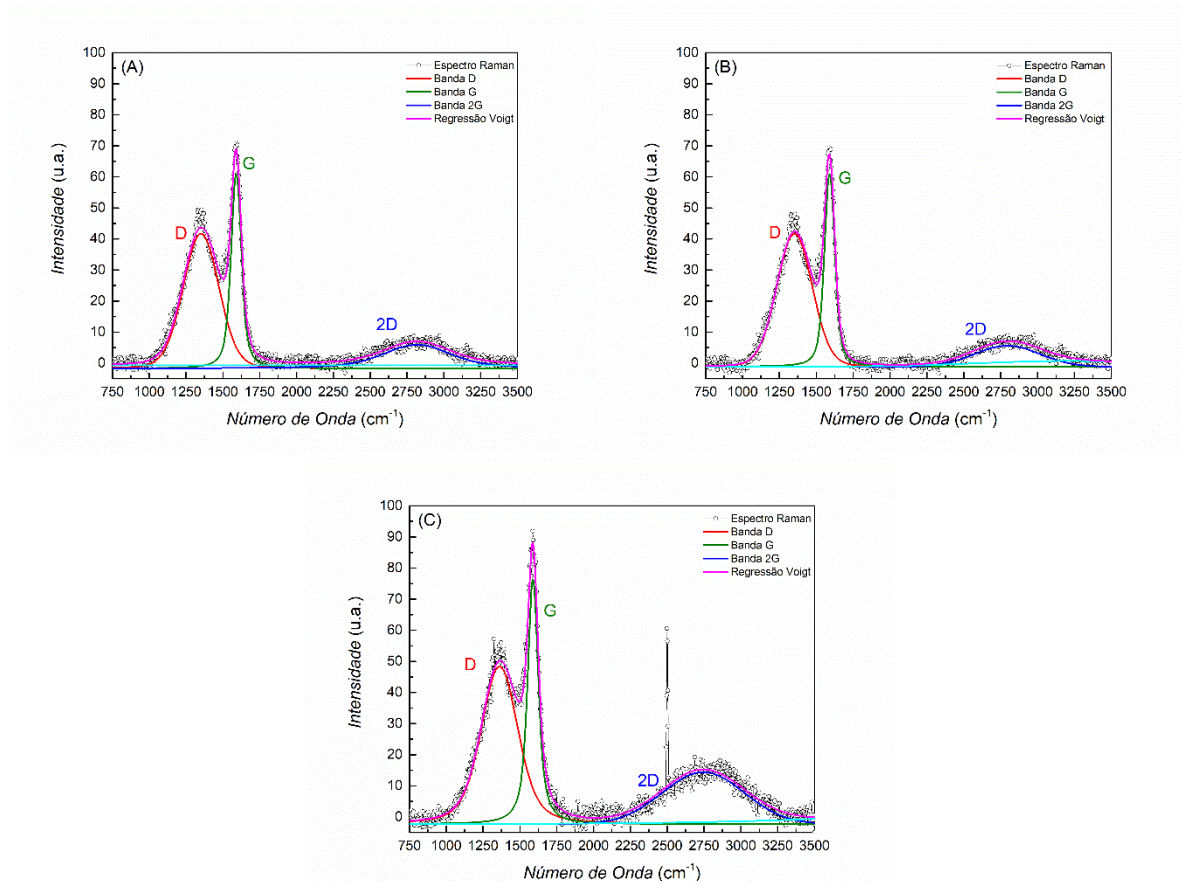
Os estados químicos/transição da superfície do compósito produzido foram investigados por meio da técnica de XPS. A aquisição de dados foi realizada utilizando um espectrofotômetro Scientia Omicron ESCA com uma fonte de Raios X monocromática (Al-K α = 1486,7 eV), operando a uma potência de 280 W e passo de energia contante de 50 eV. Os picos oriundos da análise de XPS foram caracterizados por meio da regressão dos dados espectrais à função Voigt, juntamente com uma correção de *background*. Durante o procedimento de regressão, os valores de Largura Total à Meia Altura de pico (FWHM) foram fixados ao componente C 1s, enquanto a posição de cada pico variou em até 0,5 eV dentro da faixa de energia de ligação.

Resultados e Discussão

Caracterização do QC por Espectroscopia Raman

As análises conduzidas por meio da espectroscopia Raman buscaram melhor avaliar as características estruturais do compósito QC, em condições prévias e posteriores à adsorção com os corantes MB e RB-5. Partindo desse pressuposto, a Figura 1 evidencia os espectros de varredura do QC, QC – MB e QC – RB-5.

Figura 1 – Espectros de varredura FT - Raman para o compósito QC sob condições: (A) prévias; (B) após adsorção com MB e (C) após adsorção com RB-5. Condições experimentais: Microscópio: Witec; $\lambda = 514 \text{ nm}$; Regressão: Voigt.



Fonte: Os autores (2024).

Adicionalmente, os parâmetros oriundos da varredura espectral conduzida no compósito podem ser melhor apresentados por meio da Tabela 1. Nessa constam as intensidades das bandas D e G, assim como o índice de grafitação do material como uma razão entre as respectivas intensidades de bandas.

Tabela 1 – Intensidades das bandas D, G e 2D provenientes da regressão não-linear dos dados de Raman à função Voigt.

Material	D	G	2D	I_D/I_G
QC – S/ Adsorção	1351,85	1590,70	2817,84	0,8498
QC – MB	1352,81	1590,62	2794,23	0,8504
QC – RB-5	1362,04	1588,76	2745,12	0,8572

Fonte: Os autores (2024).

A partir dos dados dispostos nos espectros, verifica-se a presença proeminente de dois picos localizados em $\sim 1351,85 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1590,70 \text{ cm}^{-1}$, os quais podem ser atribuídos às bandas D e G dos sítios de carbono Sp^2 (KONG *et al.*, 2020). Diante disso, a localização das bandas foi elucidada por meio da regressão dos dados espectrais ao modelo não-linear de Voigt. Para os três espectros validados, percebe-se que a presença da banda D é um indício da ocorrência de simetria A_{1g} nos sítios de C com potencial desordem estrutural presente no recobrimento do compósito (carbono amorfo). Por outro lado, a presença da banda G no espectro indica os estados vibracionais das ligações C – C sob hibridização Sp^2 e simetria E_{2g} (FERRARI; ROBERTSON, 2000; KUNDU; CHOWDHURY; NASKAR, 2017). Assim, percebe-se que a intensidade da banda D tende a ser ligeiramente maior após o processo de adsorção em detrimento a banda G. Isto valida que a adsorção foi responsável pelo aumento no conteúdo de carbono amorfo, na superfície do QC (CANÇADO *et al.*, 2011; FERRARI; ROBERTSON, 2000). Logo, a intensidade da banda G reduziu ligeiramente após a adsorção, indicando uma ruptura dos estados gráficos sob hibridização Sp^2 e simetria E_{2g} . Por estas características, infere-se que a ligação dos corantes à superfície do QC e o stress mecânico do processo de agitação promoveram alterações na organização das camadas de carbono, em especial após os ensaios envolvendo o RB-5. Estudos relatados por Paz *et al.* (2021) ressaltaram que a adsorção de uma mistura de corantes azo, promovida por uma MOF (do inglês *metallic-organic-framework*), ocasionou alterações na conformação das ligações C – C e na hibridização, tornando a superfície localmente mais desorganizada. Em complementariedade ao exposto, outra importante característica presente no espectro se refere a banda 2D, localizada por volta de $\sim 2780 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros. De acordo com Zhang *et al.* (2024), a presença dessa banda na maioria das estruturas de carbono indica uma vibração secundária da banda D original, elucidando também a presença de estruturas C – C e C = C desordenadas. Um último parâmetro a ser averiguado se refere a razão entre as intensidades da banda D e G. De acordo com a Tabela 1, em todas as condições a razão se manteve próximo a 1,0, inferindo a natureza mais amorfa do que gráfica das estruturas de carbono em superfície (FERRARI; ROBERTSON, 2000; ISAENKO *et al.*, 2024).

Análise dos Estados de Superfície

As análises promovidas por meio da técnica de XPS foram realizadas visando melhor compreender os estados de superfície do compósito QC preparado, nos estágios pré e pós adsorção. A quantificação das espécies presentes nas regiões de baixa resolução (survey) e alta resolução para carbono (C 1s) podem ser melhor verificadas a partir da Tabela 2.

Tabela 2 – Dados oriundos da análise de XPS para a varredura espectral geral e para a região de C 1s.

Espectro de Varredura (Baixa Resolução)			
	QC-S-ADS	QC-MB	QC-RB5
O 1s	20,3	22,9	25,9
C 1s	71,8	64,8	65,3
N 1s	-	-	0,7
Si 2p	7,9	12,3	8,1
C 1s (Alta Resolução)			
C-C	73,6	74,4	83,2
C-O	15,8	15,4	9,8
C=O	10,7	10,2	7,0

Fonte: Os autores (2024).

Diante dos dados expostos na Tabela 2, verifica-se que a varredura espectral obtida para o QC sob condições prévias à adsorção indicou um material com superfície majoritariamente composta por Carbono (cerca de 71,8 %). Adicionalmente, a análise também evidenciou uma superfície abundante em Oxigênio (20,3%) e com alguns traços de Silício (7,9%). Após o processo de adsorção de Azul de Metileno, foi possível validar que os níveis de O e Si foram aumentados nas proporções de 22,9% e 12,3%, respectivamente. Similarmente, a adsorção de RB-5 promoveu um aumento de 25,9% e 8,1% nesses mesmos elementos. De acordo com Khanyia *et al.* (2020) este comportamento evidencia que o “stress” mecânico sofrido durante o processo de adsorção propiciou um desgaste no recobrimento do

QC, expondo a superfície do quartzo, rica em SiO_2 , após o processo de adsorção. Em relação aos espectros de alta resolução em C 1s, verificou-se um aumento dos subcomponentes C-C após a adsorção de MB (73,6% para 74,4%) e, especialmente em RB-5 (73,6% para 83,2%). Este comportamento pode ser justificado pela existência de uma ligação efetiva entre RB-5 e a superfície do QC e o maior tamanho da cadeia carbônica de RB-5 em detrimento ao MB. A literatura aponta que a análise de superfície desempenhada pela técnica de XPS pode ser uma importante ferramenta qualitativa/quantitativa no acompanhamento de processos que não ocorrem em bulk. Desse modo, Mohamad *et al.* (2024) caracterizou um compósito baseado em Polipropirrol – Polietilenodiamina para adsorção do corante violeta cristal. Similarmente ao observado no presente estudo, os autores constataram maior quantificação de oxigênio após o processo de adsorção (*survey*) e maior presença de estruturas com ligação C – C (C 1s), o que evidencia a efetiva ligação do corante à superfície do compósito.

Conclusão

Conforme apresentado, verifica-se que o desenvolvimento de materiais compósitos adsorventes se tornou uma importante ferramenta para a mitigação dos ecotoxicológicos dos corantes no ambiente. Deste modo, a síntese e caracterização de um compósito baseado em TiO_2/C foi discutida no presente trabalho. As caracterizações conduzidas foram realizadas em condições prévias e posteriores ao processo de adsorção, empregando-se as Espectroscopias Raman e Fotoeletrônica de Raios X (XPS). A investigação por Espectroscopia Raman demonstrou que o QC apresenta um recobrimento de carbono de baixa ordenação e de majoritária hibridização Sp^2 . Ademais, essa característica pôde ser atribuída ao processo de ligação do corante à superfície aliado ao stress mecânico sofrido durante os ensaios em batelada. Atrelado a isto, a razão entre as bandas D e G elucidou um recobrimento com baixa grafenização. A análise *survey* (XPS) validou uma composição de 71,8 % de carbono, 20,3% de oxigênio e 7,9% de Silício. Após o processo de adsorção de Azul de Metileno, os níveis de O e Si foram aumentados 22,9% e 12,3%, respectivamente. De mesmo modo, a adsorção de RB-5 promoveu um aumento de 25,9% e 8,1% nesses mesmos elementos. Isto sugere que o “stress” mecânico sofrido durante o processo de adsorção propiciou um desgaste no recobrimento do QC, deixando a estrutura do suporte (SiO_2) mais proeminente nas análises pós-processo. Os espectros de alta resolução em C 1s evidenciaram um aumento dos subcomponentes C-C após a adsorção de MB (73,6% para 74,4%) e, especialmente em RB-5 (73,6% para 83,2%). A partir das características evidenciadas, valida-se que o compósito QC apresenta características adequadas para processos de adsorção em batelada.

Referências

- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, jul. 2020.
- BHARATHI, K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, v. 3, n. 4, p. 773–790, 17 dez. 2013.
- BUI, V.; PARK, D.; LEE, Y.-C. Chitosan Combined with ZnO, TiO_2 and Ag Nanoparticles for Antimicrobial Wound Healing Applications: A Mini Review of the Research Trends. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 21, 9 jan. 2017.
- CANÇADO, L. G. *et al.* Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 10 ago. 2011.
- DOMINGUEZ, C. M. *et al.* Removal of organochlorine pesticides from lindane production wastes by electrochemical oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 35, p. 34985–34994, 14 dez. 2018.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 15 maio 2000.

ISAENKO, S. *et al.* Multi-wavelength Raman spectroscopy of natural nanostructured carbons. **American Mineralogist**, v. 109, n. 6, p. 1118–1128, 1 jun. 2024.

KHANIYA, A. *et al.* Ru(0001) and SiO₂/Ru(0001): XPS study. **Surface Science Spectra**, v. 27, n. 2, 1 dez. 2020.

KONG, X. *et al.* Adsorption of phenol on porous carbon from *Toona sinensis* leaves and its mechanism. **Chemical Physics Letters**, v. 739, p. 137046, jan. 2020.

KUNDU, S.; CHOWDHURY, I. H.; NASKAR, M. K. Synthesis of hexagonal shaped nanoporous carbon for efficient adsorption of methyl orange dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 234, p. 417–423, maio 2017.

LAMY-MENDES, A.; SILVA, R. F.; DURÃES, L. Advances in carbon nanostructure–silica aerogel composites: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 4, p. 1340–1369, 2018.

LIU, J. *et al.* Preparation and photocatalytic performances of sodium alginate/aluminum fumarate/TiO₂ amorphous composite. **Research on Chemical Intermediates**, v. 49, n. 8, p. 3363–3379, 15 ago. 2023.

MOHAMAD, N.; SALLEH, N.; MAHMUD, H. N. M. E. Synthesis, characterization and analysis of conducting polymer composites toward dye adsorption. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 29, n. 2, p. 127–145, 17 fev. 2024.

PAZ, R. *et al.* Fabrication of magnetic cerium-organic framework-activated carbon composite for charged dye removal from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 337, p. 116578, set. 2021.

RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 2, p. 203–212, 2006.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 101026, ago. 2020.

SCHUEPFER, D. B. *et al.* Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 161, p. 359–372, maio 2020.

STETER, J. R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. On the selection of the anode material for the electrochemical removal of methylparaben from different aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1464–1474, 2016.

SULYMAN, M.; NAMIESNIK, J.; GIERAK, A. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 2, p. 479–510, 22 mar. 2017.

ZHANG, P. *et al.* Insights into the role of defects on the Raman spectroscopy of carbon nanotube and biomass-derived carbon. **Carbon**, v. 222, p. 118998, mar. 2024.

ZHAO, Z.; NIE, T.; ZHOU, W. Enhanced biochar stabilities and adsorption properties for tetracycline by synthesizing silica-composited biochar. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 113015, nov. 2019.

Agradecimentos

À Capes, Fapes e CNPq