

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Rayane Cristian Ferreira Silva

**UTILIZAÇÃO DE UM REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO PARA A PRODUÇÃO DE
NANOMATERIAIS DE CARBONO EM LEITO FLUIDIZADO E APLICAÇÃO
DESSES MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE UM CONTAMINANTE EMERGENTE**

Belo Horizonte

2018

Rayane Cristian Ferreira Silva

**UTILIZAÇÃO DE UM REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO PARA A PRODUÇÃO DE
NANOMATERIAIS DE CARBONO EM LEITO FLUIDIZADO E APLICAÇÃO
DESSES MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE UM CONTAMINANTE EMERGENTE**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientadora: Maria Helena de Araújo.

Belo Horizonte

2018

Silva, Rayane Cristian Ferreira
S581u Utilização de um rejeito de minério de ferro para a
2018 produção de nanomateriais de carbono em leito
D fluidizado e aplicação desses materiais na adsorção de
um contaminante emergente [manuscrito] /Rayane
Cristian Ferreira Silva. 2018.
xvi, 103 f. : il.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientadora: Maria Helena de Araújo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química Inorgânica -Teses 2. Nanotubo de carbono
- Teses 3. Adsorção -Teses 4.Resíduo de mineração-
Teses. I. Teixeira, Ana Paula de Carvalho Orientadora
II. Araújo, Maria Helena de Coorientadora III. Título.

CDU 043



**"Utilização de um Rejeito de Minério de Ferro para a Produção de
Nanomateriais de Carbono em Leito Fluidizado e Aplicação desses Materiais na
Adsorção de um Contaminante Emergente"**

Rayane Cristian Ferreira Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prófa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo - Coorientadora
UFMG

Prof. Marcelo Gonçalves Rosmaninho
UFOP

Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Belo Horizonte, 23 de julho de 2018.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu amigo Jesus, pelo cuidado durante a minha vida. Depois de todo conhecimento que vi e vivi, tenho ainda mais certeza, que “*Ele existe antes de tudo o que há, e Nele todas as coisas subsistem*”. No ambiente científico, alguns associam fé com a falta de conhecimento. Acham que para acreditar em Deus é preciso cometer suicídio acadêmico. No entanto, Jesus pediu para que eu o amasse com todo o meu coração, alma e *entendimento*. Ele morreu e ressuscitou para perdoar os meus pecados e não para retirar a minha inteligência. A minha fé pensa e é por isso que minha razão pode crer.

Agradeço a minha mãe Edivane, por sua dedicação, exemplo e amor. Por ter me incentivado a ler e a estudar desde de pequena. Sem dúvida ela é a minha melhor “Universidade”. Agradeço também ao meu saudoso pai, Luiz, que apesar do pouco estudo, me ensinou que trabalhar muito é a nossa maior defesa contra as injustiças sociais.

Aos meus irmãos, que amo tanto, Rayara, Raikênia, Raynara e Samuel, por todo carinho e preocupação. Por acreditarem e me motivarem a seguir meus sonhos. Por serem os meus melhores amigos.

Agradeço também a todos os meus demais familiares.

Ao meu querido Herculano, por ser companheiro, amigo, incentivador e meu maior apoio em BH. Obrigada por cuidar de mim, ouvir as minhas lamúrias e por me ensinar tantas coisas sobre meu trabalho.

A professora Ana Paula, orientadora e amiga, por todo carinho e dedicação. Por se preocupar não só com a pesquisa, mas também com meu bem estar. Por ser a melhor orientadora e uma das melhores pessoas que já conheci. Agradeço também a professora Maria Helena, que mesmo com todas as suas ocupações, aceitou coorientar essa pesquisa, sempre demonstrando muito carinho por mim e confiando que eu poderia fazer um bom trabalho.

A Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Química, incluindo todos os funcionários em especial seu Luiz e Alessandra, por sempre demonstrarem muita dedicação e alegria.

A todos os amigos do GRUTAM, por serem exemplos de profissionais. Por me ajudarem com o cadiño da TG e me ensinarem tantas outras coisas. Por

compartilharem momentos de descontração e motivação na hora do café. Tenho muito orgulho de fazer parte de um grupo tão forte e tão competente.

Aos amigos do Lab 277 (precisamos de um nome): Vivian, Rubens, Jade, Carol e Tayline. Obrigada por terem paciência com a minha chatice, por me amarem mesmo eu não gostando muito de dar abraços e por serem exemplos de resiliência. Sem vocês tudo teria sido mais difícil!

As amigas Selma, Carla e Jade por sempre estarem preocupadas com meu bem estar. Pelos desabafos e momentos de descontração. E claro, pela amizade sincera ao logo desses dois anos.

A todos os amigos que fiz em Belo Horizonte e na UFMG.

As amigas-irmãs da república, Vivian, Junielly, Juliane e agora Tarciane. Obrigada pelo apoio, pelas conversas, pelas gordices, pela paciência e carinho que demonstraram ao longo desse tempo.

A todos os amigos que fiz em Viçosa e a minha querida UFV onde tudo começou. Em especial a galera do SeboQui e da Batista Sião. Vocês farão pra sempre parte da minha vida.

As melhores amigas que a vida poderia me dar, Ana e Betânia, por sempre acreditarem em mim.

Agradeço ainda aos membros da banca que aceitaram o convite de participar e compartilhar conhecimento, contribuindo com esse trabalho.

A CAPES por conceder a bolsa que foi essencial durante esse período.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da UFMG e ao CNPq pela estrutura fornecida para a realização desse trabalho.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises de MEV e MET e ao LNNano pelas análises de XPS.

Por fim, à todos os negros e negras que lutaram e lutam, por um mundo de iguais oportunidades. Ainda estamos muito longe do ideal, porém não deixaremos o sonho do Martin Luther King morrer. Continuaremos lutando!

Quando eu parti partiu-se em mim meu coração
Meus pés tremeram ao pisar em outro chão
Eu disse adeus e a Deus eu disse sem razão
Que a minha companhia era a solidão

Por sobre a estrada anoiteceu e amanheceu
E eu vi que os dias mais sombrios também são teus
O homem que eu parti de casa se perdeu
E a caminhada fabricou um novo eu

O fogo me queimou, mas me aqueceu
A luz que me cegou, me fez ver Deus
Minh'alma se fartou sem água e pão
A mãe da esperança é a provação

Estevão Queiroga

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivos Gerais	2
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 Justificativa	3
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1 Nanotubos de carbono: aspectos gerais	4
2.2 Metodologias para a produção de NTCs	5
2.3 CVD: principais implicações para a produção de NTCs	6
2.3.1 Temperatura e Fonte de carbono	6
2.3.2 Catalisadores e suporte	9
2.3.1 Fornos utilizados em CVD	10
2.4 Rejeito de mineração de ferro: um potencial catalisador suportado para CVD ...	12
2.5 Nanotubos de carbono aplicados à adsorção de contaminantes emergentes....	13
2.5.1 Origens da capacidade adsorptiva dos NTCs.....	13
2.5.2 Contaminante emergente: 17α-Etinilestradiol	15
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA	17
3.1 Síntese dos nanomateriais de carbono	17
3.2 Técnicas utilizadas para caracterização dos materiais.....	19
Difração de Raios X	19
Espectroscopia Raman.....	19

<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)</i>	19
<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	20
<i>Análise térmica</i>	20
<i>Análise de sorção de nitrogênio</i>	20
<i>Análise Elementar (CHN)</i>	20
<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	21
<i>Espectrometria de Absorção atômica</i>	21
3.3 Aplicação dos materiais como adsorventes para 17α-Etinilestradiol	22
3.3.1 Teste de contato	22
3.3.2 Estudo Cinético	23
3.3.3 Isotermas de adsorção	24
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES: SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO	26
4.1 Caracterização do rejeito de ferro: catalisador suportado	26
4.2 Caracterização dos nanomateriais de carbono	34
4.2.1 Materiais da Série Etileno	36
4.2.2 Materiais da Série Acetonitrila	53
4.2.3 Comparação geral entre os materiais das duas séries	71
CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS COMO ADSORVENTES PARA 17α-ETINILESTRADIOL	73
5.1 Teste de contato	73
5.2 Estudo Cinético	75
5.3 Isotermas de sorção	79
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	85
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE	100

RESUMO

O presente trabalho relata a utilização de um rejeito de minério de ferro como catalisador e suporte para a produção de nanomateriais de carbono (NMCs) e aplicação dos mesmos na adsorção do hormônio 17α -Etinilestradiol (EE). A síntese ocorreu por meio da técnica de CVD (*Chemical Vapour Deposition*) em um forno do tipo Leito Fluidizado (*Fluidized Bed- FB*). O crescimento dos NMCs, deu-se a partir de duas fontes de carbono, etileno nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C, e acetonitrila à 500, 600, 700, 800 e 900 °C, assim obteve-se duas classes de materiais distintos. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET), mostraram que as duas maiores temperaturas em cada caso, favoreceram a formação de nanoestruturas do tipo nanotubos de carbono (NTCs), com bons rendimentos. A fonte etileno gerou estruturas tubulares clássicas de múltiplas paredes. Já a acetonitrila, propiciou a formação de tubos com menor organização, conhecidos como *bamboo like*. Essa morfologia foi ocasionada pela inserção do nitrogênio na estrutura grafítica (dopagem), que é oriundo da fonte de carbono. De fato, pela espectroscopia Raman os materiais de etileno mostraram-se mais bem estruturados, pois apresentaram maiores intensidades para a banda G em relação a banda D. Quando comparada à outros trabalhos na literatura, a capacidade adsorptiva dos materiais para o 17α -Etinilestradiol mostrou-se positiva, variando entre $9,2 \text{ mg g}^{-1}$ e $22,3 \text{ mg g}^{-1}$. Foi realizado ainda o estudo cinético e de isoterma de adsorção para os sistemas. Quanto a cinética, todos apresentam comportamento de pseudo-segunda ordem. Logo, a velocidade das reações depende tanto da concentração do hormônio como da massa de material. Já em relação ao tipo de isoterma, os sistemas demonstraram comportamento de Freundlich, ou seja, a adsorção ocorre em múltiplas camadas. Por fim, concluiu-se ser viável a utilização de um rejeito de minério de ferro como catalisador na produção de NMCs por CVD. Os materiais sintetizados, ainda apresentaram boa capacidade adsorptiva para um contaminante emergente. Sendo assim, esse estudo possibilitou a investigação de dois problemas ambientais.

Palavras chave: nanotubos de carbono; rejeito de ferro; 17α -Etinilestradiol

ABSTRACT

The present work reports the use of iron ore tailings as a catalyst and support for the production of carbon nanomaterials (CNMs) and their application in the adsorption of the 17 α -Ethinylestradiol (EE) hormone. The synthesis was carried out by means of the CVD (Chemical Vapor Deposition) technique in a Fluidized Bed (FB) type oven. The growth of NMCs occurred from two sources of carbon: ethylene at temperatures of 500, 600 and 700 °C, and acetonitrile at 500, 600, 700, 800 and 900 °C. Two classes of different materials were obtained. The transmission electron microscopy (TEM) results showed that the two higher temperatures in each case favored the formation of nanostructures of the type carbon nanotubes (CNTs), with good yields. The ethylene source generated classic tubular structures of multiple walls. On the other hand, acetonitrile provided the formation of pipes with less organization, known as bamboo like. This morphology was caused by the insertion of nitrogen into the graphite structure (doping), which originates from the carbon source. In fact, by Raman spectroscopy the ethylene materials were better structured because they presented higher intensities for the G band in relation to the D band. When compared to other works in the literature, the adsorptive capacity of the materials for 17 α -Ethinylestradiol showed positive, ranging from 9.2 mg g⁻¹ to 22.3 mg g⁻¹. The kinetic and adsorption isotherm studies were also performed for the systems. As for kinetics, all of them present pseudo-second order behavior. Therefore, the speed of reactions depends on both the concentration of the hormone and the mass of the material. In relation to the type of isotherm, the systems showed Freundlich behavior, that is, the adsorption occurs in multiple layers. Finally, it was concluded that the use of an iron ore tail as a catalyst in the production of CNMs by CVD is feasible. The materials synthesized still had good adsorptive capacity for an emerging contaminant. Thus, this study allowed the investigation of two environmental problems.

Keywords: carbon nanotubes; iron waste; 17 α -Ethinylestradiol

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

- Ac500- material obtido por acetonitrila a 500 °C
Ac600- material obtido por acetonitrila a 600 °C
Ac700- material obtido por acetonitrila a 700 °C
Ac800- material obtido por acetonitrila a 800 °C
Ac900- material obtido por acetonitrila a 900 °C
BET – área superficial (Brunett-Emmer-Teller)
BJH – Análise de Barret, Joyer, Halenda
CA – carvão ativo
CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CEs – Contaminantes Emergentes
CHN – Análise Elementar para carbono, nitrogênio e hidrogênio
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CVD – Deposição química em fase vapor
DEs- Desreguladores Endócrinos
DRX – Difração de Raio-X
DTG- Análise Termogravimétrica Diferencial
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
EE – 17 α -Etinilestradiol
Et500 – material obtido por etileno a 500 °C
Et600 – material obtido por etileno a 600 °C
Et700 – material obtido por etileno a 700 °C
EU- União Europeia
EUA- Estados Unidos da América
FB – Leito Fluidizado
FBCVD- Deposição química em fase vapor em leito fluidizado
IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração
IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada
IUPAC – União Internacional da Química Pura e Aplicada
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LNNano – Laboratório Nacional Brasileiro de Nanotecnologia
MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MWCNTs- Multi Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de parede multiplas)
NMCs – Nanomateriais de carbono
N-NTCs- Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio
NTCs – Natotunos de carbono
NTs – Nanotubos
pH – Potencial hidrogeniônico
RMF – Rejeito de Minério de Ferro
SM – Sílica mesoporosa
SWCNTs – Single Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de parede simples)
TG – Análise Termogravimétrica
UV-Vis – Ultravioleta visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação dos tipos de NTCs: a) NTCs de paredes simples SWNTCs; b) NTCs de parede múltiplas - MWNTCs; Adaptado de Gupta et al. ¹⁸	4
Figura 2: Cinética de formação de carbono para diferentes temperaturas, através do sistema etileno- Fe/Al ₂ O ₃ . Adaptado de Alexiadis & Verykios. ³⁵	7
Figura 3: Micrografias de transmissão de morfologias típicas de N-NTCs (a) semelhantes a bambu (compartimentalizadas); (b) semelhante a bambu (em ponte); (c) helicoidal. ³⁷	9
Figura 4: Representação de fornos com geometria vertical (a) e horizontal (b), usados em CVD.....	10
Figura 5: Representação da reação em FB antes (a) e durante a fluidização (b). ...	11
Figura 6: Quantidade de rejeito gerado pela mineração de ferro no Brasil. ⁵¹	12
Figura 7: Representação dos possíveis sítios de adsorção para SWCNTs (a) e proposta de um quinto sítio de adsorção (b) para MWCNTs. Adaptado de Ren et al. ⁹	14
Figura 8: Representação da fórmula estrutural do 17 β -Etinilestradiol (a) e do 17 α -Etinilestradiol (b). ¹⁵	15
Figura 9: Representação geral para a síntese dos materiais por CVD em Leito Fluidizado.....	17
Figura 10: Espectro EDS do rejeito de minério de ferro	26
Figura 11: Difratograma de raios X de pó para o rejeito de minério de ferro.....	27
Figura 12: Espectro Mössbauer para o rejeito de minério de ferro.....	29
Figura 13: Espectro Raman para o rejeito de minério de ferro.....	30
Figura 14: Curva de análise termogravimétrica (TG) para o rejeito de ferro em atmosfera oxidante.....	31
Figura 15: Micrografias de varredura para o rejeito de minério de ferro.....	32
Figura 16: Mapeamento por EDS do rejeito de minério de ferro.	33
Figura 17: Nomenclatura dos materiais formados em relação a fonte de carbono e temperatura utilizada no processo CVD.....	34

Figura 18: Variação de energia de Gibbs para a formação de carbono sólido a partir de diversas fontes de carbono (Adaptado de Tessonier & Su ⁷).....	35
Figura 19: Micrografias de varredura para a série etileno.....	37
Figura 20: Micrografias de Transmissão para a série etileno.....	38
Figura 21: Difratogramas de raios X para os materiais Et500, Et600 e Et700.....	41
Figura 22: Espectros Mössbauer para os materiais Et500, Et600 e Et700.....	42
Figura 23: Espectros Raman para os materiais Et500, Et600 e Et700.....	43
Figura 24: Espectros Raman e sinais obtidos por deconvolução pelo modelo Lorentz, para os materiais de etileno na região de 1100 a 1800cm ⁻¹	47
Figura 25: Curvas TG e DTG, em atmosfera oxidante para os materiais da série etileno.....	49
Figura 26: Isotermas de sorção de N ₂ para os materiais Et500, Et600 e Et700.....	50
Figura 27: Distribuição do diâmetro de poros para os materiais Et500, Et600 e Et700.....	51
Figura 28: Micrografias de varredura para os materiais da série acetonitrila: Ac500 e Ac600.....	53
Figura 29: Micrografias de varredura para os materiais da série acetonitrila: Ac700, Ac800 e Ac900.....	54
Figura 30: Micrografias de Transmissão para os materiais Ac500, Ac600 e Ac700.....	56
Figura 31: Micrografias de transmissão para Ac800.....	57
Figura 32: Micrografias de Transmissão para Ac900.....	58
Figura 33: Difratogramas de raio X para os materiais Ac500, Ac600, Ac700, Ac800 e Ac900.....	59
Figura 34: Espectros Mössbauer para os materiais Ac500, Ac600, Ac700, Ac800 e Ac900.....	61
Figura 35: Espectros Raman para a série acetonitrila: Ac900, Ac800, Ac700, Ac600 e Ac500.....	63
Figura 36: Espectros Raman e sinais obtidos por deconvolução pelo modelo Lorentz, para os materiais de acetonitrila na região de 1100 a 1800 cm ⁻¹	65

Figura 37: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera oxidante para os compósitos Ac800 e Ac900	68
Figura 38: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera oxidante para Ac500, Ac600 e Ac700.....	68
Figura 39: Isotermas de sorção de N ₂ : a)Ac600; b) Ac700; c)Ac500; d) Ac800; e) Ac900.....	69
Figura 40: Distribuição de poros para materiais Ac500, Ac600, Ac700, Ac800 e Ac900 obtidos por BJH.....	69
Figura 41: Valores de remoção de EE, concentração de 20mgL ⁻¹ , pH 6, nos tempos de 3 e 24 horas, por 10 mg dos compósitos Ac500, Ac600, Ac700, Ac800, Ac900, Et500, Et600, Et700 e RMF.....	73
Figura 42: Estudo cinético de adsorção de EE, concentração de 20 mg L ⁻¹ , pH = 6, por 10 mg dos compósitos Ac800, Ac800, Et700 e Et600.	75
Figura 43: Comparação entre os valores de EE adsorvido, concentração 20 mg L ⁻¹ , pH = 6, por 10 mg dos compósitos (qt) e normalização pelo teor de carbono (qtC) no tempo de equilíbrio (180 min).....	76
Figura 44: Ajustes dos modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem para EE, pH = 6 e concentração 20 mg L ⁻¹ , na adsorção pelos compósitos	77
Figura 45: Isotermas de adsorção de EE, pH 6, 25 °C, para compósitos Ac800, Ac900, Et700 e Et600.....	79
Figura 46: Comparação entre a quantidade de EE adsorvido, concentração 200 mg/L, pH = 6, 25 °C, por 10 mg dos compósitos (qe) e normalizado por seus teores de carbono (qec).	80
Figura 47: Ajuste dos modelos de Langmuir (a), e Freundlich (b) para EE, em pH = 6, 25 °C, na adsorção pelos compósitos Ac800, Ac900, Et700 e Et600.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura dos materiais obtidos a partir das condições de síntese ...	18
Tabela 2: Resultados de espectrometria de absorção atômica para o rejeito de ferro.	27
.....	
Tabela 3: Parâmetros hiperfínicos para o rejeito de minério de ferro.....	29
Tabela 4: Parâmetros hiperfínicos para os materiais Et500, Et600 e Et700.	43
Tabela 5: Valores de área Superficial BET e diâmetro médio de poros obtidos por BJH para os materiais da série etileno.....	52
Tabela 6: Parâmetros hiperfínicos para os materiais Ac500, Ac600, Ac700, Ac800 e Ac900.	62
Tabela 7: Área superficial BET para a série acetonitrila e distribuição de poros por BJH.	70
Tabela 8: Tabela comparativa entre algumas características das duas séries de materiais sintetizados.....	72
Tabela 9: Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.	78
Tabela 10: Parâmetros relacionados aos modelos teóricos de isoterma de Langmuir e Freundlich.....	83

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

1.1 Introdução

A mineração de ferro é uma atividade de extrema importância para o desenvolvimento econômico, social e tecnológico mundial. O Brasil, por exemplo, possui uma das maiores matrizes ferríferas do mundo.¹ Entretanto, os processos de beneficiamento de minério levam a geração de uma quantidade elevada de diversos tipos de rejeitos, tornando notória a necessidade de desenvolver ações que visem minimiza-los e/ou aplica-los.²

O rompimento da barragem de Fundão em novembro de 2015, considerada uma das maiores tragédia ambientais do Brasil³, deixou bem clara a extensão desse problema. O volume de rejeito de mineração de ferro (RMF) liberado para o ambiente causou grandes estragos em Bento Rodrigues, distrito de Mariana, e afetou diretamente outras cidades de Minas Gerais e Espírito Santo.³

Esse rejeito é proveniente do processo de deslamagem, sendo basicamente composto por fases finas de óxidos de ferro (Fe_xO_y) e quartzo (SiO_2).^{2; 4} O ferro, por sua vez, é um elemento bem interessante, pois além de existir em várias fases com diferentes estados de oxidação e estruturas ele possui diversas finalidades.⁵ Uma delas está relacionada a sua capacidade de catalisar a síntese de nanomateriais de carbono (NMCs) como por exemplo, os nanotubos (NTs), por meio de um processo denominado como Deposição Química em Fase Vapor (*Chemical Vapour Deposition-CVD*).^{6; 7}

Nesse método substâncias gasosas como etileno, metano e gás carbônico, ou ainda solventes tais como etanol e acetonitrila, são utilizados como fonte de carbono.⁷ O catalisador atuará na decomposição dessa fonte e na estruturação dos nanotubos de carbono (NTCs).⁶ Geralmente na CVD, esse catalisador metálico é suportado em uma matriz porosa como óxidos de silício e magnésio.⁷

Além de precursores de ferro o RMF oriundo da deslamagem, possui quartzo (SiO_2) em sua composição, que configura-se como suporte já utilizado em CVD.^{6; 7}

Logo, esse rejeito pode ser tratado como um potencial catalisador suportado para a produção de NTCs.

Devido às suas propriedades físico-químicas promissoras, NTCs são materiais amplamente estudados e podem ser usados para diversas finalidades.⁸ Uma delas trata-se da adsorção de contaminantes ambientais, favorecida por sua elevada área superficial e volume de poros.⁹ Assim, podem estabelecer interações físicas ou químicas com o poluente.¹⁰ O hormônio feminino sintético 17 α -etinilestradiol (EE), é um exemplo de contaminante e vem tornando-se um problema emergente, pois mesmo em baixas concentrações já é capaz de afetar a vida marinha e o sistema endócrino dos seres humanos.¹¹

Mas apesar das pesquisas e processos de produção de NTCs serem bem difundidos, sua produção em grande escala ainda encontra desafios econômicos e técnicos.^{8; 12} Nessa perspectiva, a realização da CVD em um reator conhecido como Leito Fluidizado (Fluidize Bed –FB) vem se destacando com um método promissor para a síntese desses materiais em grande escala.¹³

Diante de todos os fatos expostos até aqui, surgiu a ideia de utilizar um rejeito de mineração de ferro para a produção de nanotubos de carbono por CVD em Leito Fluidizado (FBCVD) e aplicação dos materiais sintetizados na adsorção do hormônio 17 α -etinilestradiol. A motivação para essa pesquisa, sustenta-se na possibilidade de transformar um rejeito tão comum à indústria brasileira, principalmente ao estado de Minas Gerais, em um material com propriedades tecnológicas de grande interesse científico, como os NTCs.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Utilizar um rejeito de minério de ferro, proveniente da etapa de deslamagem, para a produção de nanotubos de carbono por CVD em leito fluidizado, tendo etileno e acetonitrila como fontes de carbono. Por fim, aplicar os materiais sintetizados na adsorção do hormônio 17 α -etinilestradiol.

1.2.2 Objetivos Específicos

Para que os objetivos gerais sejam alcançados, alguns objetivos específicos devem ser delimitados. São eles:

- Caracterizar o rejeito de minério de ferro a fim de conhecer sua composição, estabilidade e morfologia;
- Caracterizar os materiais obtidos por diferentes técnicas;
- Estudar a influência da temperatura na formação dos materiais;
- Estudar a influência das fontes de carbono nas características dos materiais;
- Testar a capacidade adsorptiva dos materiais para o contaminante ambiental 17 α -etinilestradiol;
- Realizar estudos cinéticos e de isoterma de sorção do contaminante ambiental 17 α -etinilestradiol para os materiais sintetizados que apresentarem melhor capacidade adsorptiva.

1.3 Justificativa

A aplicação de rejeitos de mineração para a produção de NTCs, pode ajudar a amenizar os problemas ambientais causados pela elevada produção de minério de ferro no Brasil.¹ Além de trazer uma proposta de solução tecnológica para aplicação dos resíduos gerados pelo rompimento da barragem de Fundão.

Entretanto, a síntese de nanotubos de carbono em escala industrial ainda encontra desafios econômicos e técnicos.^{12; 14} Nessa perspectiva a utilização de CVD em Leito Fluidizado é um método promissor e eficaz para a produção de NTCs com bons rendimentos e morfologia. Porém, existem poucos trabalhos abordando o seu uso.¹³

Por fim, esses NMCs sintetizados tem potencial para serem utilizados na adsorção de 17 α -etinilestradiol, desregulador endócrino que vem causando grande preocupação ambiental nos últimos anos.¹⁵

CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Nanotubos de carbono: aspectos gerais

A produção dos nanomateriais de carbono (NMCs) e o estudo de suas propriedades impulsionaram a pesquisa nos últimos 25 anos.⁷ A importância dessa área para o desenvolvimento tecnológico e científico foi reconhecida por meio de dois prémios Nobel. O primeiro concedido a Harry Kroto (1996) pela descoberta dos fulerenos¹⁶ e o segundo a Geim e Novoselov (2010) por pesquisas inovadoras com grafeno.⁷

Os nanotubos de carbono também são considerados NMCs, cuja primeira produção, creditada-a Iijima (1991),¹⁷ trouxe grande impacto para a ciência de materiais. Tratam-se de estruturas cilíndricas formados por folhas de grafeno enroladas em torno do seu próprio eixo. Basicamente são classificados como nanotubos de parede simples (Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNTs) ou nanotubos de paredes múltiplas (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNTs),^{7;9} cujas representações podem ser observadas na figura 1.

Figura 1: Representação dos tipos de NTCs: a) NTCs de paredes simples SWNTCs; b) NTCs de parede múltiplas - MWNTCs; Adaptado de Gupta *et al.*¹⁸.

Esses materiais apresentam propriedades físicas e químicas interessantes, tais como, alta resistência mecânica, condutividade elétrica, estabilidade química e elevada área superficial.⁸ Essas características os tornam únicos e abrem um leque de possibilidades para sua utilização. Na eletrônica,¹⁹ por exemplo, podem ser aplicados como sensores, baterias e capacitores. Também encontram aplicação na

catálise,²⁰ armazenagem de hidrogênio²¹ e até mesmo em áreas biomédicas,²² como por exemplo, os biosensores.¹⁸

Sua elevada área superficial e volume de poros, ainda possibilitam sua aplicação na adsorção de substâncias tóxicas, como por exemplo, metais pesados.²³ Além disso, o fato de serem constituídos apenas de carbono com hibridização do tipo sp^2 , ricos em elétrons π , aumenta ainda mais a sua capacidade adsorptiva para compostos orgânicos, pois podem estabelecer interações π - π com os mesmos.¹⁰ De fato, já foram relatados diversos estudos envolvendo a adsorção dos principais contaminantes ambientais orgânicos como corantes²⁴, fármacos⁹, bisfenol A²⁵ e hormônios em NTCs.²⁵

Diante de tantas possibilidades de utilização, o desafio para o futuro é desenvolver estratégias que visem diminuir os custos envolvidos na síntese de NTCs, ampliando sua produção em grande escala.¹⁴

2.2 Metodologias para a produção de NTCs

Várias são as metodologias encontradas na literatura para a produção de NTCs.²⁶ A escolha irá variar de acordo com a natureza ou aplicação do material a ser produzido.⁹ Dentre elas, as três mais utilizadas são: descarga por arco elétrico; ablação por laser; e CVD.²⁶

A *Descarga por arco elétrico* foi utilizada para sintetizar os primeiros nanotubos.^{26; 27} Existem vários estudos que visam explicar as nuances nessa técnica.^{28; 29} Basicamente ela consiste da passagem de uma corrente elétrica por dois eletrodos de grafite ocos, preenchidos com metais de transição (Fe, Ni ou Co), e mantidos em atmosfera inerte.²⁷ Isso propicia a formação de plasma, que devido a altíssima temperatura (3000 a 4000 °C), sublima o grafite que posteriormente precipita como material de carbono.²⁶ Mas apesar de seu pioneirismo, trata-se de uma técnica cara e basicamente realizada em laboratórios.²⁷

Diversos trabalhos que explicam e utilizam o processo de síntese por ablação por laser também podem ser encontrados.^{26; 27; 30} Nessa técnica, os materiais são produzido pela vaporização de uma barra de grafite, que se dá através de um laser. A reação ocorrem em atmosfera inerte dentro de fornos tubulares horizontais com temperatura próxima a 1200 °C.^{26; 27} No entanto, mesmo produzindo materiais de

elevada qualidade e pureza, seu alto custo de produção e difícil aplicabilidade industrial, destacam-se como pontos negativos para sua utilização.²⁷

Já no processo de deposição química em fase vapor, um catalisador metálico, geralmente Fe, Ni e Co, é adicionado no interior de um tubo de quartzo ou aço e conectado a um forno de temperatura controlada.^{6; 27} Por ele passa-se uma fonte de carbono volátil, como etileno, tolueno ou metano.^{7;26} Basicamente ocorre desidrogenação térmica dessa fonte na presença do catalisador, seguida de precipitação do carbono sólido.^{6; 7; 27}

Essas reações ocorrem em temperaturas relativamente baixas (500 -1000 °C) e em fornos de fácil funcionamento. Assim, destaca-se como um processo simplificado, bem controlado e economicamente mais vantajoso.^{27; 31} Essas características, justificam o fato do CVD ser uma das metodologia mais utilizadas para a síntese de NTCs, tanto em laboratório como em escala industrial.³²

Em sua revisão Mubarak *et al.*²⁷, apresentam um quadro comparativo entre essas três metodologias, destacando que além da CVD ser economicamente mais competitiva em relação a descarga por arco e ablação por laser, ela produz materiais de alta qualidade. E por meio da variação de parâmetros como tipo de catalisador, fonte de carbono e temperatura é possível obter diferentes materiais carbonáceos.^{6; 7}

2.3 CVD: principais implicações para a produção de NTCs

2.3.1 Temperatura e Fonte de carbono

Os parâmetros termodinâmicos são fatores chaves do processo CVD, pois as reações que levam à formação de carbono sólido precisam ser beneficiadas por condições específicas de temperatura e pressão.^{7; 33} Nessa perspectiva, a escolha da fonte de carbono é muito importante, já que ela influenciará diretamente na temperatura de síntese e na morfologia do material obtido.^{6; 33}

Geralmente, temperaturas mais elevadas favorecem a formação de materiais mais bem estruturados e com maior rendimento.⁶ Porém, em uma revisão sobre a produção de NTCs pelo processo CVD, MacKenzie *et al.*³⁴ cunham o termo “temperatura ótima de reação”. Segundo eles, trata-se da temperatura na qual os materiais formam-se com melhor rendimento, morfologia e qualidade.^{6; 35} De fato, a

maioria dos hidrocarbonetos são bastante instáveis em temperaturas elevadas, o que pode causar a formação de materiais carbonáceos com estruturas diferentes de tubos.⁶

As reações que geram os SWCNTs apresentam maiores energias de ativação que as de formação de MWCNTs. Logo, eles são produzidos em temperaturas mais elevadas (acima de 850 °C), exigindo fontes de carbono mais estáveis como o metano e monóxido de carbono.^{6; 7} Já fontes como etileno e acetileno, podem ser usadas para produzir MWCNTs em temperaturas mais baixas de CVD (600 a 800 °C).⁷

2.3.1.1 Etileno

O etileno (C_2H_4) é uma fonte clássica na produção de NTCs⁷, cuja as reações ocorrem em temperaturas que variam de 500 a 750 °C.^{35; 36} Essa fonte tende a produzir nanotubos de parede múltipla e com boa organização estrutural. Alexiadis & Verykios³⁵, realizaram um estudo cinético sobre a influência da temperatura para o sistema etileno-Fe/ Al_2O_3 , cujo resultado pode ser observado na figura 2.

Figura 2: Cinética de formação de carbono para diferentes temperaturas, através do sistema etileno-Fe/ Al_2O_3 . Adaptado de Alexiadis & Verykios.³⁵

Os autores concluíram que a temperatura ótima para a fonte seria igual a 650 °C. Observaram ainda, que apesar da temperatura de 800 °C favorecer a maior taxa

inicial de formação, nela essa taxa é rapidamente reduzida se aproximando de zero com o decorrer do tempo. Já à 500 °C, o ganho de massa relativo é muito baixo.³⁵

2.3.1.2 Acetonitrila

Uma modificação interessante, que pode ser realizada pelo processo CVD é a dopagem. Trata-se da inserção de um heteroátomo na estrutura grafítica dos materiais.³⁷ A dopagem com nitrogênio vem se destacando e pode ser feita pelo acréscimo de vapores de amônia,³⁸ ou ainda pelo uso de fontes de carbono que contenha o átomo dopante.^{39; 40} A acetonitrila (CH_3CN) é um exemplo desse tipo de fonte. O fato de possuir temperatura de ebulação próxima a 80 °C, favorece a sua vaporização, etapa necessária para a síntese.³⁹

A inserção de nitrogênio, pode induzir o surgimento de novas propriedades físicas, químicas e eletrônicas à esses materiais.³⁷ Em um estudo teórico, Mandupal *et al.*⁴¹ discutem que a dopagem aproxima as bandas de condução e de valência dos NTCs, melhorando suas propriedades eletrônicas. Assim, eles podem se tornar por exemplo, semicondutores do tipo n.⁴²

A polaridade desses materiais também pode aumentar.⁴⁰ NTCs comuns são bastante hidrofóbicos.¹⁰ A presença do nitrogênio pode dar a eles certo caráter anfifílico e melhorar sua dispersão em ambientes polares.⁴⁰ Essa melhora na propriedade dispersiva é muito importante para aplicação desses compostos com adsorventes de contaminantes presentes, por exemplo, em sistemas aquosos.²⁴

Além da diferenças nas propriedades, nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (N-NTCs), apresentam uma morfologia distinta. Como representado pela figura 3, os defeitos causam o fechamento das camadas grafíticas ao longo de todo o tubo, gerando estruturas conhecidas como *bamboo like*. Sumpter *et al.*⁴³ discutem que esses fechamentos ocorrem porque a ligação C-N é mais curta que a ligação C-C. Assim, o nitrogênio promove curvaturas por toda a estrutura grafítica.^{39; 44}

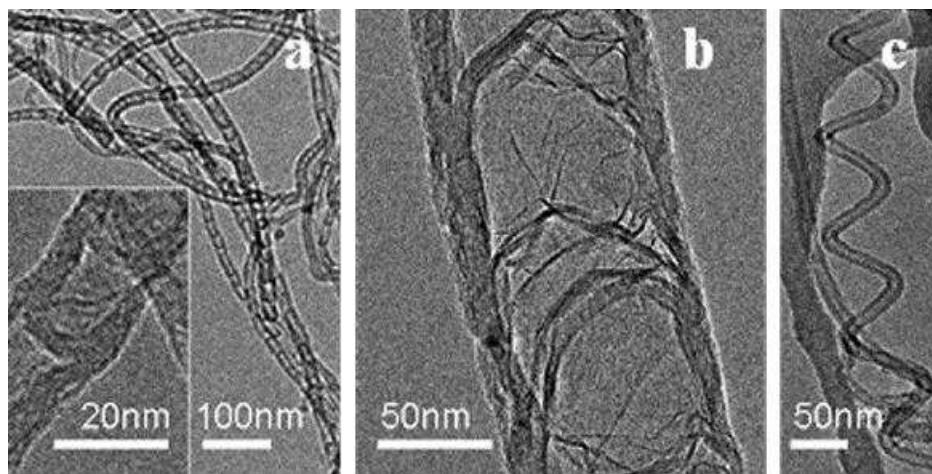


Figura 3: Micrografias de transmissão de morfologias típicas de N-NTCs (a) semelhantes a bambu (compartimentalizadas); (b) semelhante a bambu (em ponte); (c) helicoidal.³⁷

2.3.2 Catalisadores e suporte

Em relação aos catalisadores do processo CVD, os mais comumente utilizados são o ferro (Fe), o níquel (Ni) e o cobalto (Co), suportados em um material poroso como os óxidos de silício, magnésio ou alumínio.⁶ Alguns trabalhos fazem uso de outros metais como cobre (Cu) e prata (Ag), ou ainda catalisadores bimetálicos do tipo Ferro/Molibdênio.⁶

Dentre os três metais de transição mais usados, o ferro é bastante relatado.⁶ Isso pode relacionar-se ao fato dele ser um precursor mais barato em relação a níquel e cobalto, possuir maior estabilidade e gerar materiais bem estruturados.^{5; 6}

Também costuma-se utilizar compostos organometálicos ou outros tipos de complexos na síntese de NTCs. Denomina-se esses catalisadores como “não suportados”, pois são adicionados diretamente ao forno por meio de sistemas de injeção.^{6; 45} Nesse tipo de metodologia, o ferroceno destaca-se com um dos mais utilizados, podendo funcionar como catalisador e como precursor de carbono.^{46; 47}

Apesar dos mecanismos relacionados à formação de NTCs por CVD ainda não serem completamente claros,^{7; 33} entende-se que o catalisador pode atuar tanto na desidrogenação e decomposição dos gases doadores de carbono, como na nucleação e crescimento dos materiais.^{6; 7} O papel do suporte também é bastante discutido, mas sabe-se que ele tende a influenciar no rendimento e morfologia do material.⁶ Além disso, por meio de interações físicas com o metal, pode contribuir com a estabilização do mesmo e impedir sua sintetização em temperaturas muito extremas.^{6; 7}

2.3.1 Fornos utilizados em CVD

Uma classificação simples, porém eficaz para diferenciar os tipos de fornos utilizados no processo CVD é em relação a geometria dos mesmos, que pode ser horizontal ou vertical.⁸ Ambas estão representados na figura 4.

Figura 4: Representação de fornos com geometria vertical (a) e horizontal (b), usados em CVD.

O forno horizontal, também chamado forno de leito fixo, é o mais utilizado para a síntese de NMCs por CVD.²⁷ Nele o catalisador suportado é comumente colocado em uma barquinha de alumina, que é inserida em um tubo de quartzo conectado ao forno. Nesse tipo de geometria a taxa de fluxo da fonte de carbono costuma ser baixa. Além disso, ela não movimenta bem as partículas do catalisador, pois flui sobre e através dele.³² Com isso, a difusão da fonte é limitada e diminui o contato eficiente entre os reagentes. Logo, apesar de eficaz para a síntese de NTCs, os fornos horizontais provocam rendimentos relativamente baixos. Isso revela uma limitação desse tipo de reator, principalmente para a produção dos nanomateriais em grande escala.^{8; 32}

Já no forno vertical, o tubo de quartzo utilizado costuma ter uma placa porosa no centro, onde o catalisador suportado é depositado, podendo assim ser alinhado verticalmente ao forno. Essa geometria faz com que a fonte de carbono movimente efetivamente o catalisador, que se estiver em dimensões nanométricas pode ser

fluidizado (figura 5).^{13; 32} Assim, as partículas do catalisador e do gás misturam-se de forma mais efetiva, aumentando a superfície de contato para a reação.⁴⁸ A difusão mais eficiente pode aumentar o rendimento desses materiais, principalmente quando comparados ao leito fixo.¹³

Figura 5: Representação da reação em FB antes (a) e durante a fluidização (b).

Esse tipo de forno é denominado leito fluidizado (*Fluidized Bed-FB*), e sua utilização vem se destacando como uma técnica promissora para a produção de NTCs.^{12; 49} Reatores desse tipo já são utilizados na indústria, como por exemplo em processos de craqueamento e combustão.¹⁴ Fazer uso desse sistema em conjunto com a CVD, pode-se caracterizar como uma metodologia eficaz de custo relativamente baixo e alto rendimento. Assim, a técnica de CVD por leito fluidizado (FBCVD) apresenta grande potencial para a produção em grande escala desses NMCs.¹⁴

2.4 Rejeito de mineração de ferro: um potencial catalisador suportado para CVD

Segundo dados do IBRAM⁵⁰ (Instituto Brasileiro de Mineração), o Brasil é 2º maior produtor de minério de ferro do mundo. Destaca-se também como exportador, já que esse material ocupa o primeiro lugar na lista de rendas de exportação nacional.^{1; 50} Relatórios ainda indicam, que o país ocupa a quarta posição no ranking mundial de maiores jazidas e que 48% delas encontram-se no estado de Minas Gerais.⁵⁰ Além disso, quando considera-se a porcentagem de ferro total, o minério brasileiro ganha maior destaque, pois elevados teores do metal podem ser encontrados em minerais da região do Pará (60%) e Minas Gerais (50%).¹

Entretanto, as etapas de beneficiamento de minério de ferro acabam gerando quantidades expressivas de rejeitos. Estima-se que a cada 1 tonelada de minério beneficiada, cerca de 0,4 toneladas de rejeito são produzidos.⁵¹ Dados do relatório realizado pelo IPEA⁵¹ (Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada) apresentados na figura 6, mostram que de 1996 a 2005, a mineração de ferro brasileira gerou aproximadamente 766 milhões de toneladas de rejeito. O estudo ainda estimou que até 2030 poderão ser produzidos cerca de 462 bilhões de toneladas.⁵¹

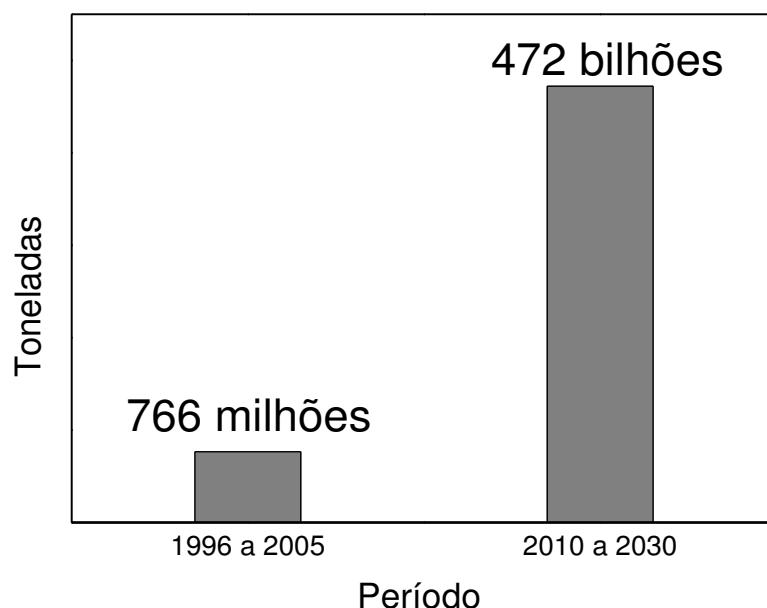


Figura 6: Quantidade de rejeito gerado pela mineração de ferro no Brasil.⁵¹

Em 2015 essa problemática acabou ganhando destaque no cenário nacional e internacional com o rompimento da barragem de Fundão, pertencente a empresa Samarco.^{52; 53} O desastre trouxe impactos ambientais e humanos para a região de Bento Rodrigues, situada em Mariana (MG), e afetou a distribuição de recursos hídricos em outras cidades mineiras e do Espírito Santo.³

Tendo em vista que a mineração possui grande importância para o desenvolvimento econômico, tecnológico e social do país⁵⁰ é necessário elaborar projetos e medidas que visem diminuir a produção de rejeitos, reaproveitá-los, ou ainda aplica-los.

Do ponto de vista tecnológico e científico, a utilização de rejeitos de mineração de ferro (RMF) para a produção de nanomateriais de carbono trata-se de uma aplicação bastante interessante. Ela é possibilitada pelo fato desses rejeitos apresentarem elevados teores de fases férricas e óxidos de silício.^{2; 4; 54} Como discutido anteriormente, o ferro é um catalisador amplamente utilizado para a produção de NMCs pelo processo CVD. Além disso, SiO₂, constitui-se como um importante suporte para o metal.⁶

Alguns trabalhos fazem uso dos óxidos, Fe₃O₄ e γ-Fe₂O₃, para modificação de MWCNTs e criação de compósitos baseados nesses NTCs.^{55; 56} Também há relatos sobre a produção de NMCs por CVD utilizando minerais como crisotila,⁵⁷ vermiculita⁵⁸ e argila.⁵⁹ Além de diminuírem os custos da produção, esses precursores alternativos podem melhorar suas propriedades magnéticas e dispersivas.²⁴ Assim, o RMF também pode ser tratado como precursor alternativo e de baixo custo.

2.5 Nanotubos de carbono aplicados à adsorção de contaminantes emergentes

2.5.1 Origens da capacidade adsorptiva dos NTCs

A capacidade adsorptiva de alguns materiais sólidos tem sido bastante explorada em diversas áreas. Uma delas trata-se da remoção de contaminantes ambientais.²⁴ Nesse método, o adsorvato pode interagir com o adsorvente por processos químicos e/ou físicos. O primeiro é denominado como quimissorção e ocorre por ligações químicas. Já o segundo é chamado de fisissorção e acontece por

interações físicas, como por exemplo de Van der Waals e ligação de hidrogênio.^{24; 60} Quando comparadas, a quimissorção é considerada mais forte.⁶⁰

Devido a porosidade e a elevada área superficial, os principais adsorventes utilizados, como carvão ativado (CA) e sílica mesoporosa (SM), geralmente atuam por mecanismos de fisissorção.⁹ Os NTCs também vem ganhando bastante destaque, pois além de apresentaram áreas superficiais elevadas, possuem maior volume de poros, que por exemplo, CA.⁹ Eles também podem estabelecer interações hidrofóbicas fortes, conhecidas como ligações π - π ,^{10; 24; 61} principalmente com compostos orgânicos devido aos seus elétrons π deslocalizados.

Alguns estudos foram conduzidos com o objetivo de conhecer os possíveis sítios de adsorção presentes em NTCs.^{62; 63} Na revisão sobre aplicação desses materiais como adsorventes de poluentes, Ren *et al.*⁹ discutem que para SWCNTs, existem quatro tipos de sítios ativos possíveis (figura 7a) : (1) interior do tubo, considerado de difícil acesso principalmente se estiver fechado por catalisador; (2) canais intersticiais, que encontram-se entre os tubos; (3) região externa entre dois tubos, com boa capacidade adsorptiva; (4) superfície externa, parte curva do nanotubo individual, que apresenta maior área superficial e potencial de adsorção.

Devido às semelhanças estruturais, os mesmos sítios podem ser utilizados para prever a adsorção em MWCNTs. Além disso, como representado na figura 7b pode-se propor uma quinta região (5), que se encontra entre as múltiplas folhas de grafeno. Por se tratar das bordas do material, assim como os canais intersticiais ela deve apresentar baixa capacidade de adsorção, quando comparadas às regiões externas.

Figura 7: Representação dos possíveis sítios de adsorção para SWCNTs (a) e proposta de um quinto sítio de adsorção (b) para MWCNTs. Adaptado de Ren *et al.*⁹

Caso os materiais apresentem grupos ou átomos em sua superfície que possam formar ligações com os contaminantes, além da fisissorção pode ocorrer também a quimissorção.⁶⁰ Modificações estruturais em NTCs, como a dopagem já elucidada nos tópicos anteriores e a funcionalização,⁶⁴ que consiste da inserção de grupos funcionais por meio de tratamentos com ácidos e/ou bases fortes, tendem a favorecer esse mecanismo.

2.5.2 Contaminante emergente: 17 α -Etinilestradiol

Considerados contaminantes emergentes (CE), os desreguladores endócrinos (DEs) são substâncias que podem interferir no sistema hormonal e prejudicar o desenvolvimento, a reprodução, as funções neurológicas e imunológicas, tanto em seres humanos quanto em animais.⁶⁵ Dos diversos compostos químicos que apresentam essas características, o hormônio sintético 17 α -Etinilestradiol (EE), vem sendo relatado por possuir maiores capacidades disruptoras.^{66; 67}

O EE é um hormônio sintético usado como contraceptivo. Ele é derivado do estrogênio natural 17 β -Etinilestradiol⁶⁶ e as fórmula estruturais para ambos estão representadas na figura 8. A sua presença nos recursos hídricos, pode relacionar-se ao fato dele ser um dos principais componentes de diversos anticoncepcionais, medicamentos amplamente utilizados em todo mundo.^{15; 68} Essa contaminação é bastante preocupante, pois sabe-se que níveis superiores a 1 ng L⁻¹ de EE já são suficientes para causar danos à vida marinha.⁶⁹

Figura 8: Representação da fórmula estrutural do 17 β -Etinilestradiol (a) e do 17 α -Etinilestradiol (b).¹⁵

Os países da União Europeia (UA), tem buscado ampliar o monitoramento e regulamentação desse e outros contaminantes emergentes em águas de consumo humano e corpos hídricos. Nos Estados Unidos (EUA), a normalização em relação a água potável tem avançado bastante, porém ainda precisa ser ampliada para efluentes.⁷⁰ Entretanto, a maioria dos países ainda não possui dispositivos legais e normativos que visem controlar as concentrações de 17 α -etinilestradiol e outros CEs em água. O Brasil é um exemplo dessa preocupante realidade.⁷⁰

Tendo em vista que a remoção desse contaminante é de grande interesse científico e industrial, alguns trabalhos visam desenvolver métodos e materiais com essa capacidade. Na literatura são encontrados estudos envolvendo o uso de filtração por membrana,^{66; 71} degradação a partir de processos oxidativos avançados⁷² e catalisadores heterogêneos,⁷³ no tratamento de efluentes contaminados com esse hormônio. Porém, muitos desses processos apresentam custo elevado ou são muito severos, podendo levar à formação de substâncias ainda mais tóxicas no sistema.⁶⁶

Diante disso, a adsorção vem se destacando como uma técnica alternativa, eficaz e economicamente vantajosa para a remoção de poluentes.⁶⁶ Em relação ao EE, materiais que apresentam elevadas áreas superficiais e/ou grupos capazes de interagir com esse contaminante, já vem sendo empregados como por exemplo: Lodo ativo,⁷⁴ carvão ativo⁷⁵ e poliamidas alifáticas.⁷⁶

Nessa perspectiva, nanomateriais de carbono, como por exemplo os NTCs, podem ser considerados potenciais adsorventes para 17 α -Etinilestradiol. Como já discutido, nanotubos de carbono tendem a apresentar elevada área superficial e volume de poros, o que possibilita a adsorção. Além disso, podem ser obtidos pelo processo CVD, um método simples e economicamente vantajoso.

Diante de tudo que foi exposto até aqui, nesse trabalho serão sintetizados NTCs por CVD em leito fluidizado, utilizando um rejeito de minério de ferro como catalisador e suporte do processo. Posteriormente, os materiais produzidos serão aplicados na adsorção do 17 α -Etinilestradiol. Assim, objetiva-se propor solução para dois problemas ambientais: o elevado volume de rejeito de ferro produzido pela mineração brasileira e a contaminação de efluentes por desreguladores endócrinos.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.1 Síntese dos nanomateriais de carbono

A lama do rejeito de minério de ferro utilizada nessa pesquisa é oriunda do processo de deslamagem da empresa Samarco Mineração S.A. Para ser utilizada como catalisador na CVD, ela foi seca em estufa durante a noite à 120 °C e depois macerada. Após essa etapa, 500 mg do rejeito seco foi adicionado em um tubo de quartzo que possui uma placa porosa no centro capaz de sustentar o catalisador. O tubo foi alinhado a um forno vertical (SHANCHIS) do tipo Leito Fluidizado (FB), onde ocorreu os ensaios de crescimento dos nanomateriais. Um esquema geral do processo pode ser representado pela figura 9.

Figura 9: Representação geral para a síntese dos materiais por CVD em Leito Fluidizado.

Foram utilizadas duas fontes de carbono distintas durante a síntese, sendo elas acetonitrila e etileno, o que gerou duas classes de materiais. A primeira parte da

síntese apresentou duas etapas idênticas para ambas as fontes, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo:

- (i) Fluxo de gás N_2 (300 mL min^{-1}) até que o forno atingisse $800\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- (ii) Redução do material por 30 minutos com uma mistura de N_2 e H_2 na proporção 1:1 (vazão de 300 mL min^{-1} para cada gás) à uma temperatura fixa de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$;

Já a segunda parte se distinguiu para cada fonte. Por ser líquida à temperatura ambiente é necessário arrastar a acetonitrila para dentro do sistema reacional de forma que ela entre em contato com o catalisador. Esse processo é realizado através de um gás inerte e seu esquema está representado na figura 9. Para o etileno não foi necessária essa etapa de arraste, já que ele encontra-se no estado gasoso a temperatura ambiente.

Assim, a terceira etapa do processo CVD de acordo com a fonte, deu-se como descrito a seguir:

- (iii) **Materiais produzidos a partir da acetonitrila:** passagem de N_2 (600 mL min^{-1}) durante 30 minutos por um *trap* contendo acetonitrila. Nessa etapa, cinco temperaturas diferentes foram utilizadas (500 , 600 , 700 , 800 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), gerando assim cinco materiais.
- (iii) **Materiais produzidos a partir do etileno:** Fluxo com uma mistura de gás etileno e N_2 (300 mL min^{-1} para cada gás) durante 30 minutos, em três diferentes temperaturas (500 , 600 e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), sendo produzidos três tipos de materiais.

Os resultados obtidos à partir das condições de síntese podem ser observados na tabela 1.

Tabela 1: Nomenclatura dos materiais obtidos a partir das condições de síntese

Temperatura CVD	Fonte de carbono	
	Etileno	Acetonitrila
500 $^{\circ}\text{C}$	Et500	Ac500
600 $^{\circ}\text{C}$	Et600	Ac600
700 $^{\circ}\text{C}$	Et700	Ac700
800 $^{\circ}\text{C}$	-	Ac800
900 $^{\circ}\text{C}$	-	Ac900

3.2 Técnicas utilizadas para caracterização dos materiais

Difração de Raios X

As análises de difração de raio X foram realizadas em um aparelho Shimadzu de modelo XRD-7000 X-Ray Diffractometer, pertencente ao Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando-se um tubo de cobre, velocidade de 4° min^{-1} , na faixa de 10 a $70\ 2\theta^\circ$. Os picos característicos das diferentes fases das amostras foram identificados utilizando o programa Search Match e informações bibliográficas.

Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um equipamento Senterra da Bruker com um detector CCD, acoplado a um microscópio ótico (OLYMPUS BX51). Um laser de comprimento de onda 633 nm foi utilizado para excitar as amostras à uma potência de 2 mW para os materiais sintetizados e 0,2 mW para o rejeito de minério de ferro. As medidas foram realizadas com 10 acumulações de 10 segundos, em 10 diferentes pontos da amostra. Para a construção do espectro foi realizada uma média desses pontos.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizada para estudar a morfologia dos materiais sintetizados e do rejeito. As amostras na forma de pó foram preparadas sobre uma fita de dupla face de carbono, as quais foram fixadas em um porta amostra de alumínio. As medidas foram obtidas sob alto vácuo, utilizando detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados. As imagens foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um microscópio eletrônico de varredura (FEG – Quanta 3D FEI), constituído de microscópio dual com feixe iônico e eletrônico, canhão de elétrons de emissão por efeito de campo. Nesse equipamento também foram realizadas as análises de EDS.

Microscopia eletrônica de transmissão

As estruturas nanométricas dos materiais sintetizados foram verificadas por medidas de microscopia eletrônica de transmissão. O preparo das amostras foi realizado dispersando as amostras em um solvente P.A: acetona para os materiais sintetizados a partir de acetonitrila e isopropanol para os sintetizados a partir de etileno. Posteriormente, foram gotejadas sobre uma tela de carbono, Holey carbon-200. As imagens foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG, em um equipamento Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV.

Análise térmica

As medidas termogravimétricas (TG-DTG) foram realizadas no equipamento de análise térmica Shimadzu 60H, com porta amostra de cadrinho de alumina. Utilizou-se de 2-5 mg de cada amostra para as análises, que ocorreram com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1} .

Análise de sorção de nitrogênio

A análise de sorção de nitrogênio foi realizada utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome, EUA) a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, faixa de pressão relativa de $3,38 \times 10^{-2}$ a 1,0 atm. Antes da análise as amostras sintetizadas foram desgaseificadas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas sob condições de vácuo. Já o rejeito, foi desgaseificado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas sob condições de vácuo.

Análise Elementar (CHN)

Para determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi utilizado um analisador elementar Perkin-Elmer - Séries II - CHNS/O Analyzer 2400, com uma câmara de combustão com temperatura de trabalho próxima a $926\text{ }^{\circ}\text{C}$. As medidas foram realizadas em um equipamento presente no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos a partir de análise em espectrômetro (CMTE Modelo MA250) do Laboratório de Física Aplicada do CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear), com aceleração constante e fonte de ^{57}Co e matriz de Ródio (Rh). As análises foram realizadas sem aplicação de campo e em temperatura ambiente (298 K).

Espectrometria de Absorção atômica

As análises de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Absorção atômica do Departamento de Química da UFMG, em espectrômetro de modelo VARIAN AA240FS com atomizador por chamas.

3.3 Aplicação dos materiais como adsorventes para 17α-Etinilestradiol

3.3.1 Teste de contato

Os materiais sintetizados foram aplicados na adsorção do hormônio 17α-Etinilestradiol (Sigma Aldrich). A primeira etapa do estudo consistiu em um teste de contato. Em frascos de vidro com tampa, foram adicionados 10 mg de cada material e 10 mL de uma solução padrão 20 mg L⁻¹ de EE. O mesmo procedimento foi realizado para o rejeito. Devido à baixa solubilidade do hormônio em água, a solução padrão foi preparada em 20% de acetonitrila. Além disso, foi utilizada água de torneira na tentativa de simular o pH em que esse contaminante é encontrado no ambiente natural.

Os frascos foram mantidos sob agitação à 180 rpm em um *shaker* (Ovan modelo OL30 – ME), durante 3 e 24 horas. Terminado o experimento, foram realizadas leituras dos espectros de absorção em espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível (Shimadzu). O sinal analítico no comprimento 280 nm, onde o EE apresenta absorção máxima, foi usado para calcular o valor da concentração de equilíbrio a partir da curva analítica presente no apêndice I.

Os teores de remoção foram calculados usando a equação 1:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad \text{Eq 1}$$

Onde:

C₀ - Concentração inicial (mg L⁻¹)

C_e: concentração de equilíbrio (mg L⁻¹)

As demais etapas seguiram apenas para os materiais que apresentaram os melhores teores de remoção

3.3.2 Estudo Cinético

Foi realizado o estudo cinético a partir de uma solução padrão 20 mg L⁻¹ de EE, preparada nas mesmas condições do teste de contato. Em frascos de vidro com tampa, adicionou-se 10 mg dos materiais, que apresentaram os melhores resultados de remoções na etapa anterior, a 10 mL da solução de hormônio. Os sistemas foram mantidos sob agitação à 180 rpm em um shaker e as leituras foram realizadas em diferentes intervalos de tempo (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 1440 minutos).

A quantidade de hormônio adsorvida em cada tempo (q_t), foi calculada a partir do sinal analítico à 280 nm, da curva analítica para EE e da equação 2.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad Eq\ 2$$

Onde:

q_t : capacidade de adsorção (mg g⁻¹);

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹);

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

Os dados experimentais obtidos foram ajustados à dois modelos cinéticos muito utilizados em adsorções. O primeiro trata-se do modelo de pseudo-primeira ordem, obtido pela equação de Lagergren,^{60; 77; 78} cuja a forma linearizada está representada na equação 3.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad Eq\ 3$$

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹);

q_e e q_t (mg.L⁻¹): são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

O valor de k_1 e q_e puderam ser determinados através dos coeficientes angular e linear da curva observado no gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t .

Já o segundo modelo é conhecido como pseudo-segunda ordem,^{60; 77; 78} cujo os parâmetros cinéticos podem ser calculados a partir da equação linearizada (Eq 4).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad Eq\ 4$$

Onde:

K_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem.

q_e e q_t (mg L⁻¹): são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

Os valores de q_e e K_2 foram obtidos através dos coeficientes linear e angular da curva observada no gráfico de t/qt (min g mg⁻¹) versus t (min).

3.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas por meio de dados experimentais obtidos em batelada e à temperatura ambiente. Adicionou-se 10 mg de material à 10 mL de soluções padrões de EE, preparadas nas mesmas condições dos estudos anteriores, porém em diferentes concentrações: 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 e 200 mg L⁻¹.

A fim de garantir o equilíbrio de adsorção, o sistema foi mantido sob agitação por 24 horas em um shaker à 180 rpm. As concentrações de equilíbrio (C_e) foram obtidas a partir do sinal analítico à 280 nm e da curva analítica para EE. A quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente, foi calculada por meio da equação 2, utilizada para o q_t cinético, porém aqui ele foi denominado como q_e .

Os dados experimentais foram ajustados utilizando dois modelos clássicos de isotermas encontrados na literatura. O primeiro trata-se do modelo de Langmuir,^{60; 79} representado pela equação 5.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad Eq\ 5$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg L^{-1});

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Para calcular os valores de K_L e q_{\max} a equação 5 foi rearranjada para a equação 6. Assim, por meio dela construiu-se o gráfico de $1/q_e$ (g mg^{-1}) versos $1/C_e$ (L mg^{-1}), obtendo-se a equação da reta e os coeficiente de correlação (R^2).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \quad \text{Eq 6}$$

O segundo modelo aplicado foi o de Freundlich,⁶⁰ cuja a isoterma pode ser representada pela equação 7:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Eq 7}$$

Essa equação pode ser linearizada como representado pela equação 8:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Eq 8}$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Assim, por meio da equação 8, plotou-se um gráfico de $\log(q_e)$ versus $\log(C_e)$, para obter os parâmetros desse modelo

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES: SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO

4.1 Caracterização do rejeito de ferro: catalisador suportado

Com o objetivo de identificar os principais elementos que compõem o rejeito de minério de ferro (RMF), foram realizadas medidas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Pelos resultados obtidos, figura 10, nota-se a presença de silício (Si), ferro (Fe) e um sinal de baixa intensidade para alumínio (Al), que além da composição química do rejeito, pode relacionar-se ao porta amostras utilizado durante as medidas. O pico intenso de oxigênio pode ser associado aos óxidos dos elementos citados acima. Já o sinal de carbono, provavelmente refere-se à fita de carbono na qual a amostra foi depositada para realizar a análise.

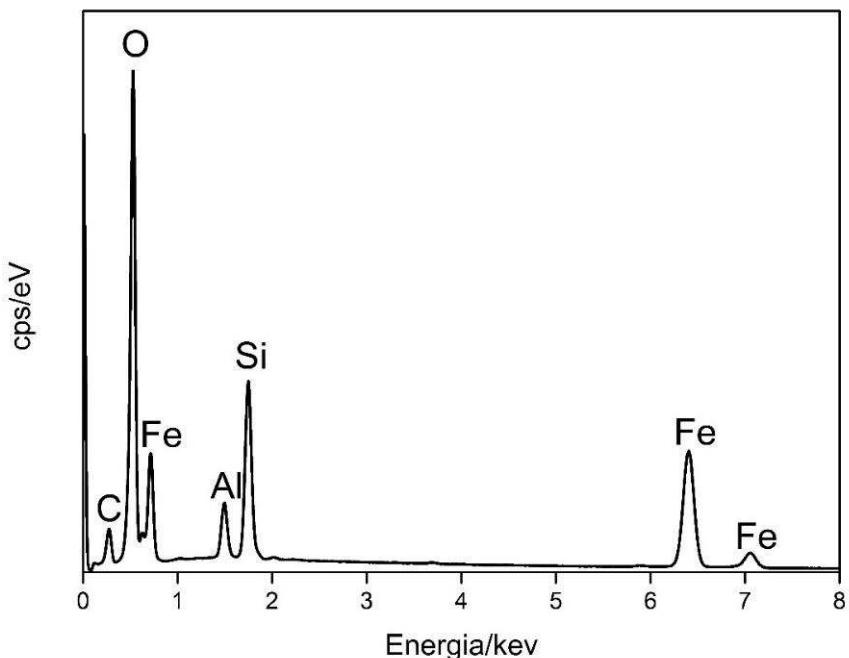


Figura 10: Espectro EDS do rejeito de minério de ferro

O EDS detectou ainda traços de outros elementos como: magnésio, cálcio, titânio, sódio e fósforo. Esse resultado podem ser verificado no Apêndice II. De fato, rejeitos de mineração tratam-se de sistemas heterogêneos, podendo apresentar diferentes fases minerais em sua composição.^{2; 54}

A fim de verificar o teor dos metais detectados, foram realizadas medidas por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos, tabela 2, indicam que os teores dos demais metais são irrisórios quando comparados ao do ferro.

Tabela 2: Resultados de espectrometria de absorção atômica para o rejeito de ferro.

Elemento	Teor/%
Fe	43,8
Al	0,6
Mn	0,1
Ca	0,2
Ti	0,4

O rejeito utilizado nesse trabalho também foi caracterizado por difração de raios X de pó (DRX), objetivando verificar em quais fases cristalinas os elementos detectados por EDS encontram-se. Os resultados estão apresentados na figura 11.

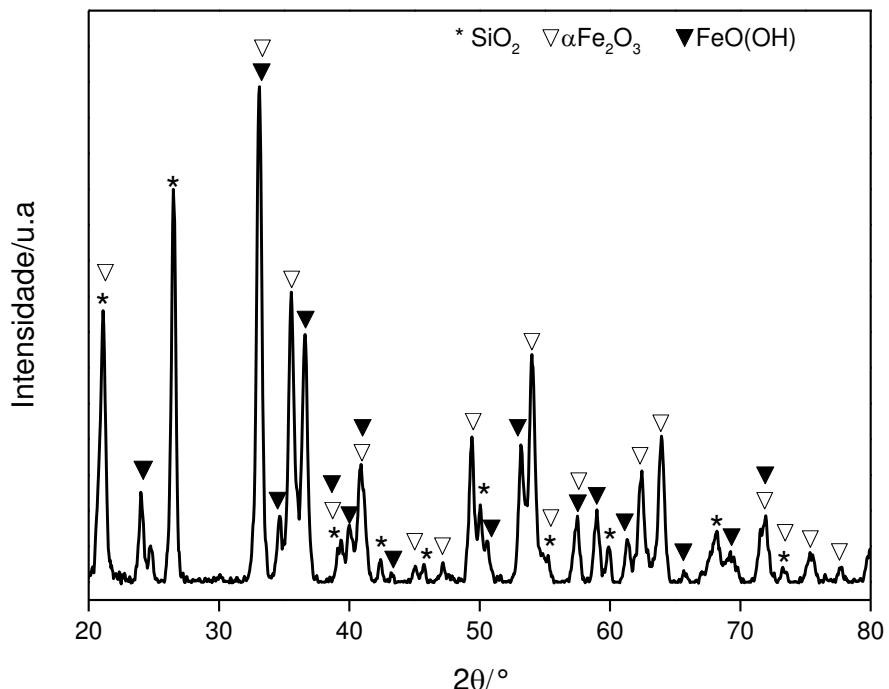


Figura 11: Difratograma de raios X de pó para o rejeito de minério de ferro.

Nota-se a presença de quartzo (JCPDS 46-1045) SiO_2 , cujo pico de maior intensidade encontra-se na posição 2θ igual a $26,65^\circ$. Já para o ferro as fases identificadas foram hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS - 33664) e goethita FeO(OH) (JCPDS - 81463), com picos de maior intensidade em 2θ igual a $33,1^\circ$ e $21,2^\circ$ respectivamente.

O elevado número de picos e alargamento de alguns deles, pode estar relacionado a complexidade da composição química do RMF. Além das fases férricas, o minério bruto pode apresentar outros minerais como quartzo (SiO_2), caulinita (AlSi_2O_5) e gibbsita (Al(OH)_3).^{54; 80} Na mineração, as etapas de beneficiamento visam aumentar o teor férrico no produto final. Logo, essas outras fases terão suas concentrações aumentadas no rejeito, tornando-o um sistema multifásico.

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada com o objetivo de confirmar as fases de ferro detectadas pela DRX. A partir dos parâmetros hiperfínicos contidos na tabela 3 e dos espectro apresentado na figura 12. Nota-se que o material apresenta um sexteto com valor de campo magnético igual a $51,8 \text{ T}$, característico da fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Possui ainda outro sexteto com campo igual a $37,8 \text{ T}$ que pode ser associado à fase goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$).^{80; 81} As áreas subespectrais relativas encontradas para essas fases foram 51% e 43%, respectivamente.

Observa-se ainda a presença de um duplo, com deslocamento isomérico igual a $0,52 \text{ mm s}^{-1}$, associado à íons Fe^{3+} . Essa fase pode tratar-se de ferro paramagnético substituído em aluminosilicatos, o que é muito comum para estudos envolvendo argilas e solos.^{80; 81} Pode relacionar-se também a óxidos de ferro em dimensões nanométricas, como a hematita e/ou goethita, sob efeito de relaxação superparamagnética.^{82; 83; 84}

O rejeito em questão é proveniente do processo de deslamagem, que consiste na remoção de partículas com tamanhos geralmente inferiores a $10 \mu\text{m}$.⁸⁵ Logo, ele pode conter traços de fases férricas superfinais, que são conhecidas por apresentarem essas propriedades paramagnéticas e superparamagnéticas em temperatura ambiente.⁸⁴

Tabela 3: Parâmetros hiperfínicos para o rejeito de minério de ferro.

Amostra	Composto/estad o de oxidação	δ (mm s ⁻¹) ± (0,05 mm/s)	Δ/ε (mm s ⁻¹) ± (0,05 mm/s)	B_{HF} (T) ± (0,5 T)	Área relativa ±(1 %)
RMF	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,18	51,8	51
	FeO(OH)	0,36	-0,245	37,8	43
	Fe^{3+}	0,52	1,76	-	6

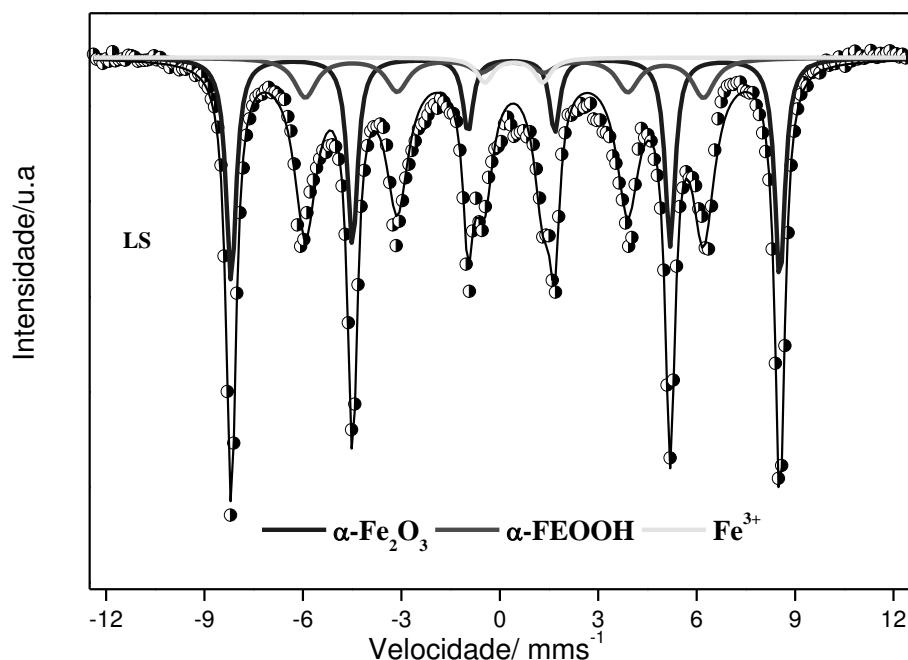


Figura 12: Espectro Mössbauer para o rejeito de minério de ferro.

As fases minerais presentes nesse rejeito ainda foram investigadas por espectroscopia Raman. Como resultado (figura 13) observou-se de forma predominante bandas na região de baixa frequência entre 150 e 600 cm⁻¹. Esses sinais são características de óxidos de ferro, tais como hematita e goethita, denominados no espectro como H e G respectivamente.^{86; 87; 88} Concordando assim, com as caracterizações apresentadas até aqui.

Nota-se ainda, uma banda bem intensa na região de 1320 cm⁻¹. Como discutido por Brolly *et al.*⁸⁷, essa banda relaciona-se a defeitos na rede cristalina da hematita. Nesse trabalho, seu elevado sinal pode ser associado ao grande teor desse mineral

no rejeito e também à oxidação de parte da goethita, pela energia do laser e/ou potência utilizados durante as medidas de Raman.^{87; 89}

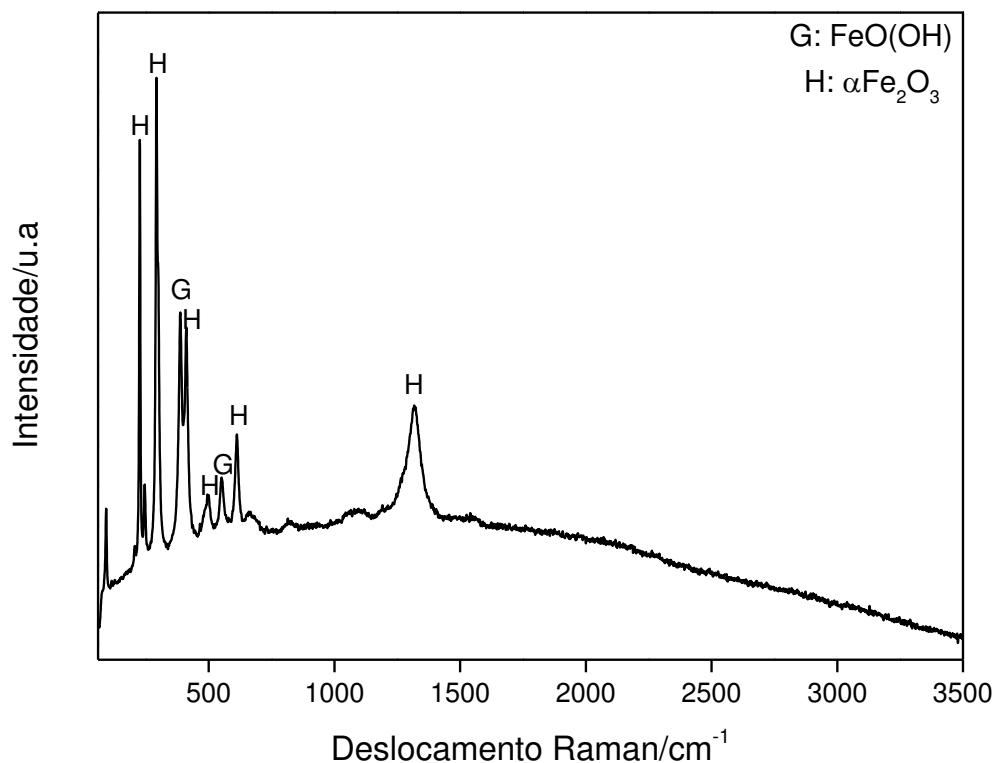


Figura 13: Espectro Raman para o rejeito de minério de ferro.

A fim de obter informações sobre a estabilidade térmica do rejeito, foi realizada a análise termogravimétrica desse material, em atmosfera oxidante. O resultado pode ser observado na figura 14.

Pode-se inferir que as perdas de massa abaixo de 100 °C, referem-se ao desprendimento de água adsorvida na superfície do rejeito ou presente em sua estrutura. Já as demais perdas, que ocorrem principalmente a 290 °C e 326 °C, devem relacionar-se à desidratação da goethita e consequentemente sua transformação em hematita.^{86; 89} De forma geral o RMF apresenta um teor de perda de massa pequeno, cerca de 10%, indicando uma alta estabilidade.

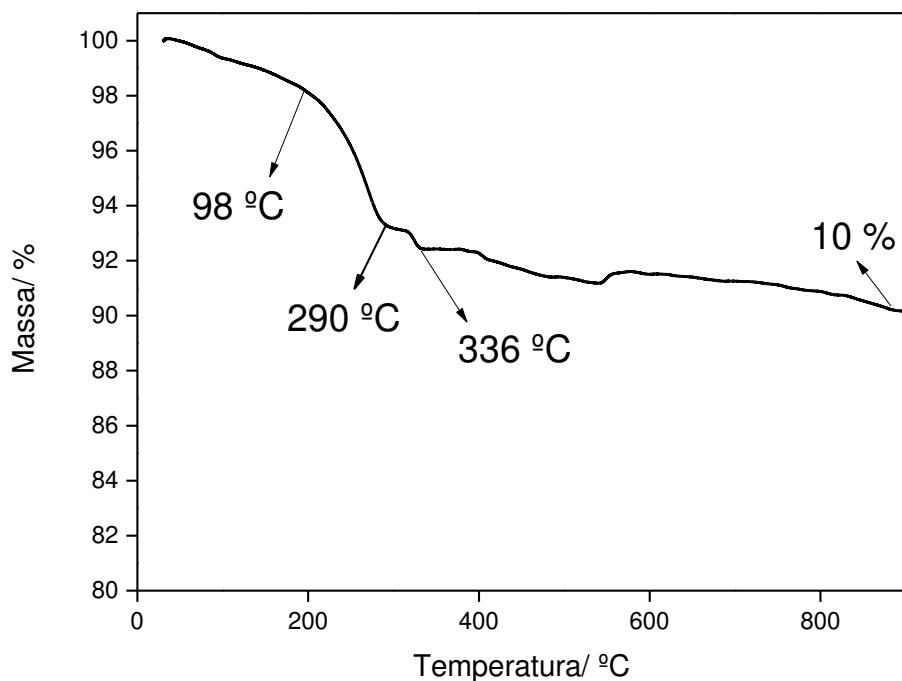


Figura 14: Curva de análise termogravimétrica (TG) para o rejeito de ferro em atmosfera oxidante

Após compreender a composição química desse material e sua estabilidade térmica, realizaram-se medidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) objetivando entender mais sobre a morfologia e distribuição das fases minerais. As imagens obtidas estão apresentadas na figura 15. Verificou-se que o material possui uma morfologia bastante heterogênea, constituída por um aglomerado de partículas de tamanhos irregulares cujos diâmetros variam entre 4 e 20 μm .

Também foi realizado o mapeamento EDS na região quadriculada em azul, da micrografia apresentada na figura 15. O resultado pode ser observado na figura 16, onde os átomos de silício estão indicados em amarelo, ferro em vermelho e alumínio em azul. Nota-se, que as fases distribuem-se de forma irregular pela superfície do rejeito, mas em alguns pontos acabam se misturando.

Figura 15: Micrografias de varredura para o rejeito de minério de ferro.

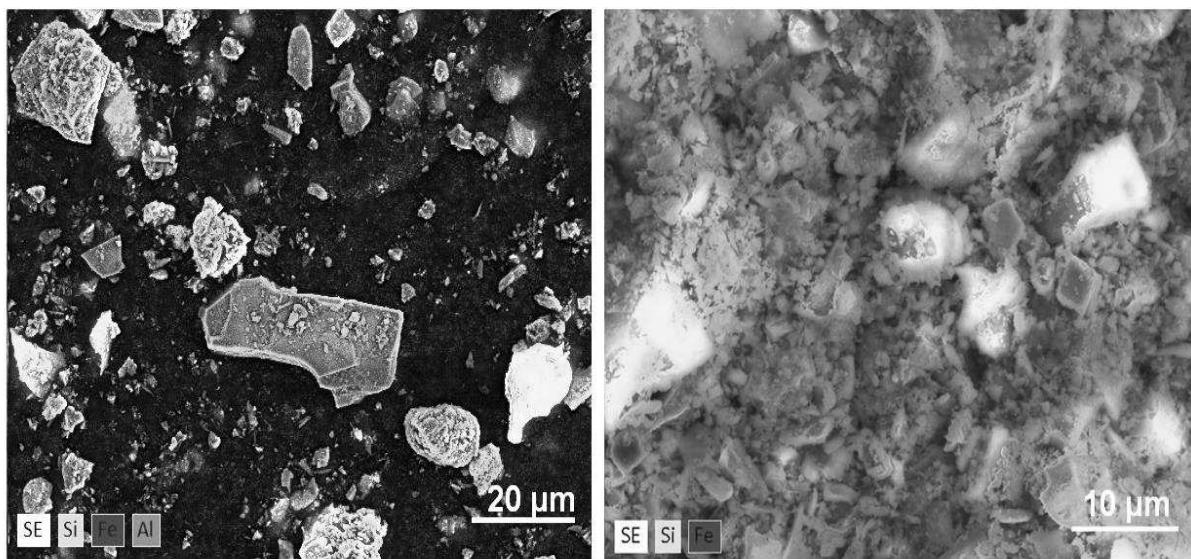


Figura 16: Mapeamento por EDS do rejeito de minério de ferro.

Pelos resultados apresentados até aqui, conclui-se que apesar do rejeito estudado tratar-se de um sistema misto, ele é majoritariamente composto por óxidos de ferro e silício. Isso confirma-o como um potencial catalisador para a síntese de nanomateriais de carbono (NMCs) por CVD. Assim, seguem-se as discussões sobre os materiais obtidos utilizando o rejeito da mineração de ferro como suporte/catalisador.

4.2 Caracterização dos nanomateriais de carbono

Duas fontes de carbono distintas foram utilizadas durante os processos de síntese: etileno (Et) e acetonitrila (Ac). Com isso foram obtidas duas classes de compósitos, que foram denominados de acordo com a sigla da fonte e temperatura utilizada no processo CVD. O fluxograma representado na figura 17, traz de forma sistemática a nomenclatura dos oito materiais obtidos.

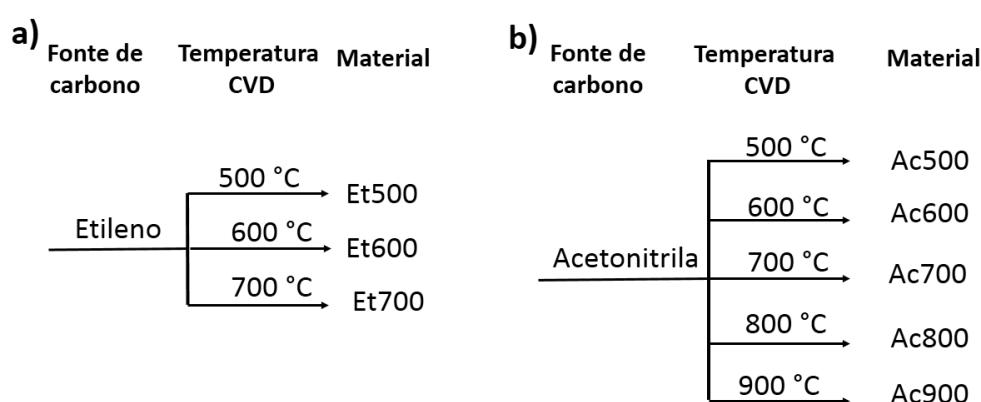


Figura 17: Nomenclatura dos materiais formados em relação a fonte de carbono e temperatura utilizada no processo CVD.

Apesar dos mecanismos envolvidos na formação dos NMCs por CVD ainda serem bastantes discutidos, entende-se que o estado reduzido do metal auxilia na desidrogenação da fonte de carbono e orienta o crescimento dos NTCs.⁷ Além disso, como discutido por Zhao *et al.*⁹⁰ é muito importante que o metal possua dimensões nanométricas e esteja bem disperso sobre a superfície da matriz escolhida como suporte, evitando assim sua sinterização em elevadas temperaturas.

As análises de DRX de pó e espectroscopia Mössbauer apresentadas no tópico anterior, figuras 11 e 12 respectivamente, mostraram que o ferro presente no rejeito está na sua forma oxidada. Ao sofrerem decomposição térmica, tanto a acetonitrila como o etileno tendem a produzir hidrogênio (H_2) no meio reacional, o que pode contribuir com a redução do rejeito durante a crescimento dos nanomateriais.^{7; 91}

Porém, por não se tratar de um catalisador ideal, já que apresenta um teor elevado de ferro (cerca de 44%), optou-se por reduzi-lo em atmosfera de H_2 à 800 °C no próprio leito fluidizado em uma etapa que precedeu a introdução da fonte de carbono. Dessa forma, buscou-se propiciar a formação do Fe reduzido. Esse

procedimento de redução é bastante utilizada em processo CVD e também pode ser realizado concomitantemente a introdução da fonte.^{6; 91}

O objetivo inicial era realizar o processo CVD nas mesmas temperaturas para ambas as fontes de carbono. Porém, durante os primeiros minutos de um teste à 800 °C com etileno, houve formação de um volume elevado de gás. Como o forno utilizado não possui uma válvula de segurança sensível a variações bruscas de pressão, optou-se abortar as sínteses para essa fonte em temperaturas superiores à 700 °C.

A formação elevada de gás pode estar relacionada à pirólise espontânea do etileno nessa temperatura⁷. Ao analisar a variação de energia livre de Gibbs para a formação de carbono sólido (ΔG_f) a partir de fontes comumente utilizadas no processo CVD, figura 18, nota-se que degradação do etileno já é termodinamicamente favorecida à 200 °C. Diferentemente de metano por exemplo, cuja decomposição é termodinamicamente permitida apenas em temperaturas superiores a 600 °C.⁷

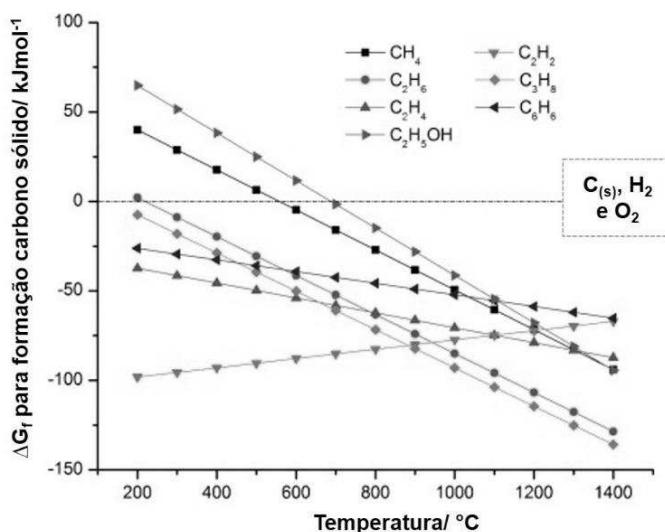


Figura 18: Variação de energia de Gibbs para a formação de carbono sólido a partir de diversas fontes de carbono (Adaptado de Tessonier & Su⁷).

Feitas essas considerações gerais, seguem agora os resultados para as caracterizações dos materiais. Optou-se por começar a discussão pelos resultados obtidos para os materiais da série etileno, por se tratar de uma fonte clássica em CVD. Posteriormente serão discutidos os materiais da série da acetonitrila, apontando as principais diferenças entre os NMCs das duas classes.

4.2.1 Materiais da Série Etileno

Na figura 19 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os materiais da série de etileno. Apesar da análise MEV não permitir a constatação do tipo de nanoestrutura formada, ela ajuda a entender a distribuição e organização microscópica desses materiais carbonáceos.

Observa-se que o material sintetizado à temperatura mais baixa, 500 °C, apresenta uma composição bastante irregular, constituída por um aglomerado de partículas da matriz catalisadora recoberta por estruturas carbonáceas desorganizadas. Já para os materiais sintetizados à 600 e 700 °C, nota-se a formação de estruturas parecidas com fios crescidos de forma intensa e irregular.

Em CVD, a distribuição das partículas metálicas sobre a superfície do suporte direcionam o crescimento dos nanomateriais.⁹² Além disso, o suporte ajuda a estabilizar o metal evitando sua aglomeração e sinterização.⁷ Geralmente, catalisadores suportados ideais são obtidos por impregnação de metais de transição como, Ni, Fe e/ou Co, em uma matriz porosa. Dessa forma eles apresentam maior proporção da matriz do que metal.⁹² Com isso o crescimento é mais direcionado e gera menor quantidade de aglomerados metálicos e carbono desordenado.⁷

Porém, como já discutido, o teor de ferro no rejeito em comparação com o quartzo (possível suporte) é muito alto. Isso pode explicar o fato de Et700 e Et600 também apresentarem partículas de catalisador espalhadas por sua superfície (figura 19). Porém, diferentemente de Et500, neles a matriz catalisadora está bem recoberta pelos filamentos de carbono indicando que a formação de material foi efetiva.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas na figura 20, confirmam a formação de NTCs apenas para as reações realizadas nas duas temperaturas mais elevadas, 600 e 700 °C. Pelo tratamento dessas imagens, concluiu-se que os tubos formados para Et700 apresentam dimensões externas maiores, cerca de 39 nm aproximadamente. Já os formados para Et600 possuem larguras de cerca de 23 nm.

Para Et500 (figura 20a) o carbono formado possui baixa organização. Em certos pontos de sua composição nota-se algumas estruturas com morfologia semelhante à fibras de carbono. Porém, eles não chegam a gerar estruturas tubulares bem definidas como nos outros casos.

Figura 19:Micrografias de varredura para a série etileno.

Figura 20: Micrografias de Transmissão para a série etileno.

É bem fundamentado que a temperatura influência no rendimento e no tipo de microestrutura formada durante o processo CVD, pois atua diretamente na ativação do catalisador, na taxa de decomposição da fonte e na difusão do carbono sobre as partículas do metal.^{35; 93; 94} Por se tratar de um processo termicamente ativo, temperaturas elevadas tendem a aumentar o grau de deposição dos NTCs e propiciam a formação de estruturas mais bem organizadas.⁷

O estudo realizado por Zhao *et al.*⁹⁵ ajuda na compreensão sobre a importância da temperatura para essas reações. Ao realizarem o processo CVD à 480 °C para os sistema metano-Ni/Al₂O₃ obtiveram materiais com baixa organização, denominados por eles como nanotubos amorfos. Os autores concluíram que em baixas temperaturas os aglomerados de carbono não terão energia suficiente para se organizarem em tubos cristalinos.

Porém, a escolha da melhor temperatura em CVD está ligada a fonte de carbono.^{6; 7; 34} Os resultados das microscopias apresentadas anteriormente (Figura 20), indicaram que para o etileno essa temperatura ótima de reação deve estar entre 600 e 700 °C, pois o material sintetizado à 500 °C apresentou baixa organização e o teste à 800 °C causou polimerização precoce na fonte.

Esses resultados estão em concordância com o estudo realizado por Alexiadis & Verykios³⁵ para o sistema etileno-Fe/Al₂O₃. Eles concluíram que a temperatura ótima etileno deve ser igual à 650 °C. Avaliando o mesmo sistema, Morançais *et al.*³⁶ obtiveram resultados parecidos. Segundo eles abaixo de 650 °C o rendimento de carbono é menor. Já em temperaturas superiores, fenômenos físico-químicos, como por exemplo, a degradação espontânea da fonte e/ou sinterização do catalisador, podem ocasionar menor teor de NTCs.

De fato, Gulino *et al.*⁹⁶ mostraram que CVD à 800 °C para a fonte etano (C₂H₆), levou a formação de partículas de carbono no lugar de nanotubos. Segundo eles, em temperaturas elevadas a taxa de nucleação da fonte pode ser maior que sua precipitação como estruturas grafíticas. Isso resultaria em um rápido encapsulamento das partículas do catalisador, culminando na formação nanopartículas de carbono ou fuligem amorfo. Acredita-se que um fenômeno parecido possa ocorrer com o etileno, já que sua estabilidade térmica pode ser comparada a desse hidrocarboneto.^{6; 35}

A fim de entender um pouco melhor as fases cristalinas que compõe esses materiais, foi utilizada a técnica de DRX de pó. Os difratogramas obtidos podem ser observados na figura 21. Nota-se que apesar das diferenças morfológicas entre Et500 e os outros dois materiais, os três apresentaram difratogramas com sinais semelhantes, variando apenas as intensidades e larguras dos picos. Assim, eles devem possuir as mesmas fases cristalinas.

Um dos objetivos da aplicação da DRX, era identificar o pico referente a fase carbono grafítico que encontra-se em $26^\circ/2\theta$.⁹⁷ Nota-se que os três materiais apresentam sinais nessa posição para C_{grafite} (JCPDS 898487). O alargamento desse pico, principalmente para Et700 e Et600, pode estar relacionado ao tamanho de cristalito. Na DRX estruturas com dimensões nanométricas provocam esse efeito, pois apresentam um menor número de planos para difratar os raios X.³¹ De fato, as imagens de MET, figura 20, confirmam a formação de nanoestruturas para esses materiais.

Como esses NMCs não sofreram nenhum tipo de purificação, eles apresentam teores significativos dos componentes oriundos da matriz catalisadora. Assim, foram encontrados picos referentes à fase quartzo (SiO₂). Essa fase também apresenta um sinal significativo na região do carbono grafítico, mais especificamente a $26,65^\circ/2\theta$ (JCPDS 46-1045). Por se tratar de um composto cristalino bem organizado, sua presença pode ter causado a alta intensidade do pico nessa região até mesmo para Et500, cuja formação de carbono grafítico parece ter sido baixa.

Observa-se ainda picos característicos da fase ferro metálico (JCPDS 6-696) com sinais mais intensos próximo aos ângulo de $44^\circ/2\theta$ e $65^\circ/2\theta$. Isso indica que a etapa de redução presente no processo CVD e possivelmente a desidrogenação das fontes de carbono, foram eficientes para transformar os óxidos férricos em ferro metálico. Também identificou-se vários picos de carbetas de ferro do tipo Fe₃C conhecido como cementita (JCPDS 35-772). Esse tipo de fase já foi diversas vezes relatada na literatura como subproduto da formação de nanomateriais de carbono por CVD.^{97; 98; 99}

Como já discutido, os mecanismos envolvidos na formação de NTCs por esse processo, principalmente para MWCNTs, ainda não foram completamente elucidados⁷. Porém, acredita-se que em algum momento o carbono difunde-se sobre a superfície do metal formando uma espécie de solução sólida.^{7; 34; 100} Deck &

Vechio⁹⁸ discutem que no limite de solubilidade dessa solução, podem ser formados carbetos metálicos.

Estudos ainda mostram que o carbeto pode tratar-se do catalisador desativado. Assim, grande parte dessa fase seria formada no fim do experimento, principalmente durante o resfriamento do forno.⁷ De fato, o teor de ferro do catalisador é bastante elevado (44 %). Isso pode ter provocado a formação excessiva de carbetos, justificando o aparecimento de vários picos de DRX característicos desse composto.

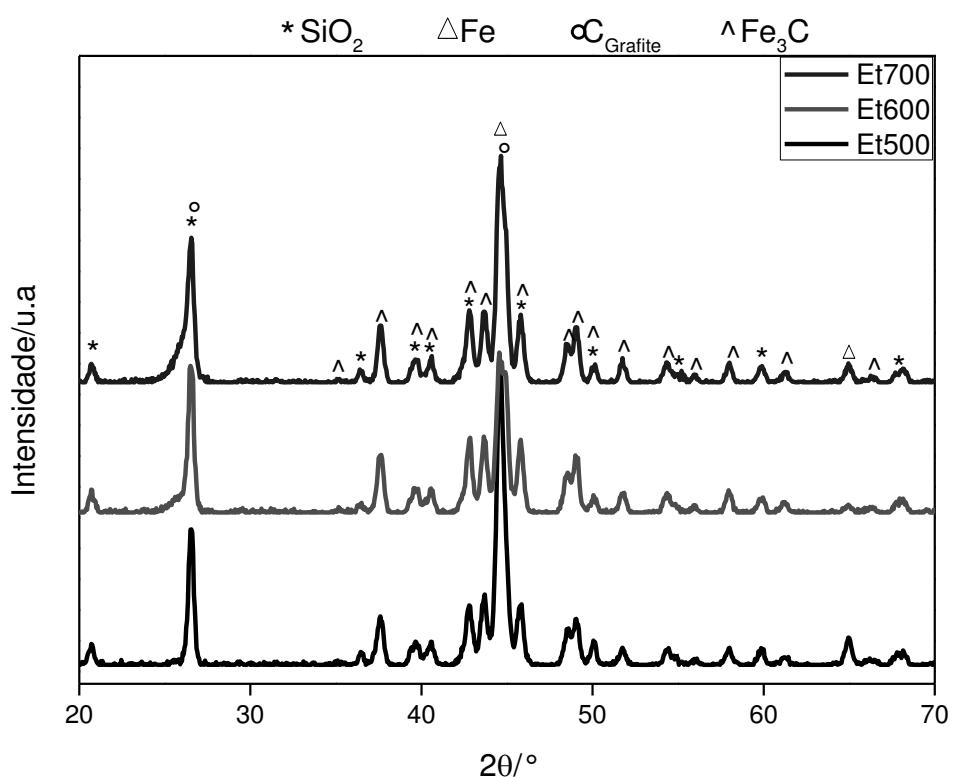


Figura 21: Difratogramas de raios X para os materiais Et500, Et600 e Et700.

A fim de confirmar as fases de ferro identificadas pela DRX, foram realizadas medidas por espectroscopia Mössbauer. Os espectros obtidos e os valores dos parâmetros hiperfínicos, estão apresentados na figura 22 e na tabela 4, respectivamente. Nota-se que todos os materiais apresentaram um sexteto com valor de campo igual a 33,1 T e demais parâmetros iguais a zero. Esse resultado é característico da fase ferro metálico, $\alpha\text{-Fe}$.^{101;102}

Eles também apresentaram outro sexteto com campo magnético igual a 20,5 T e deslocamento isomérico igual a $0,17 \text{ mm s}^{-1}$, que pode ser associado a carbetos de ferro do tipo Fe_xC_y (para x igual a 3, 5 ou 7 e y igual a 1, 2 ou 3). De fato, pela DRX figura 21, foram encontrados picos para a fase Fe_3C .^{101; 103; 104}.

Os valores das áreas subespectrais, não apresentaram uma tendência clara em relação à temperatura utilizada durante a síntese. Porém, Et700 (21 %) e Et600 (10%) possuem menores teores de Fe^0 que Et500 (24 %). Já em relação à fase carbeto de ferro, eles possuem valores maiores. Sendo 79% e 90% para Et700 e Et600 respectivamente e 76% para Et500.

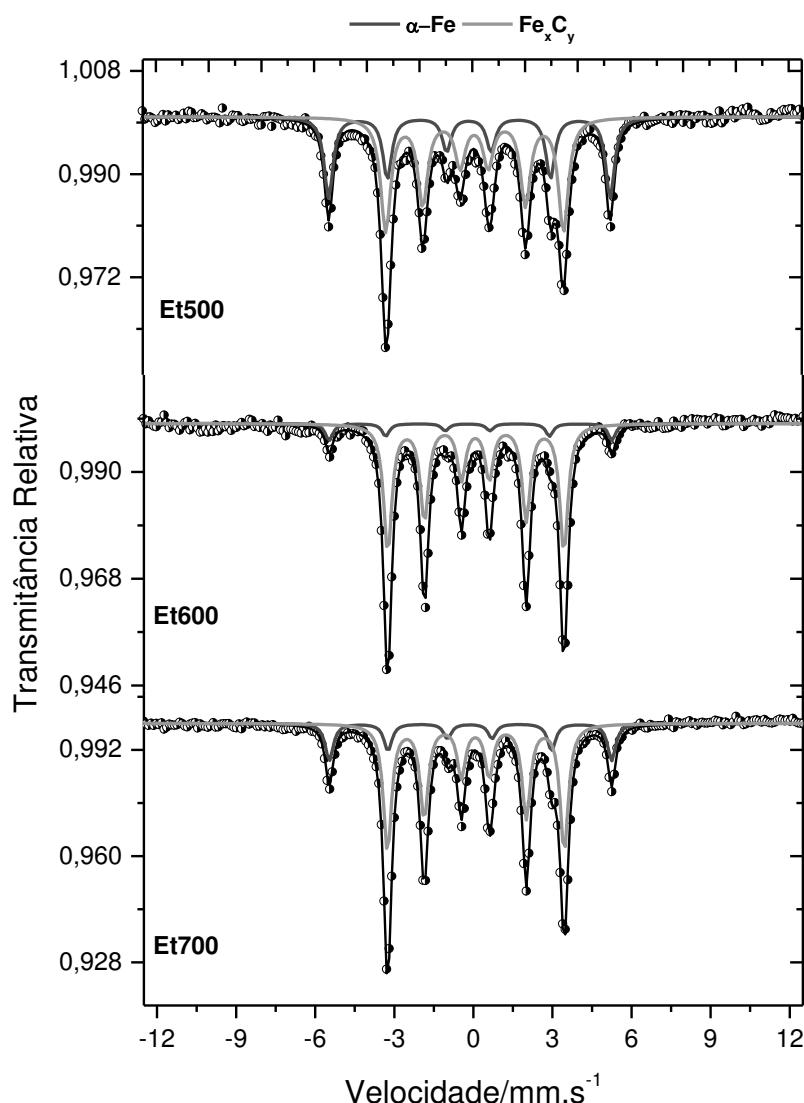


Figura 22: Espectros Mössbauer para os materiais Et500, Et600 e Et700.

Tabela 4: Parâmetros hiperfínicos para os materiais Et500, Et600 e Et700.

	Fases	$\delta / (\text{mm/s}) \pm (0,05 \text{ mm/s})$	$\Delta/2\xi q (\text{mm/s}) \pm (0,05 \text{ mm/s})$	$B_{HF} (\pm 0,5)/T$	Area/%
Et500	(αFe)	0,00	0,0	33,1	24
	(FexC _y)	0,17	0,01	20,5	76
Et600	(αFe)	0,00	0,0	33,1	10
	(FexC _y)	0,17	0,01	20,5	90
Et700	(αFe)	0,00	0,0	33,1	21
	(FexC _y)	0,17	0,01	20,5	79

* x = 3,5,7 e y = 1,2,3

Para compreender um pouco melhor as características estruturais dos NMCs, foi utilizada a espectroscopia Raman. Os espectros obtidos estão apresentados na figura 23. Os três materiais apresentaram as clássicas bandas D e G situadas na região de primeira ordem, 1100 a 1800 cm⁻¹, características de materiais carbonáceos.^{105; 106} Observa-se também a presença das bandas de segunda ordem, situadas nas regiões de 2400 a 3500 cm⁻¹, que podem ser atribuídas aos sobretons e combinações das bandas fundamentais.^{105; 106}

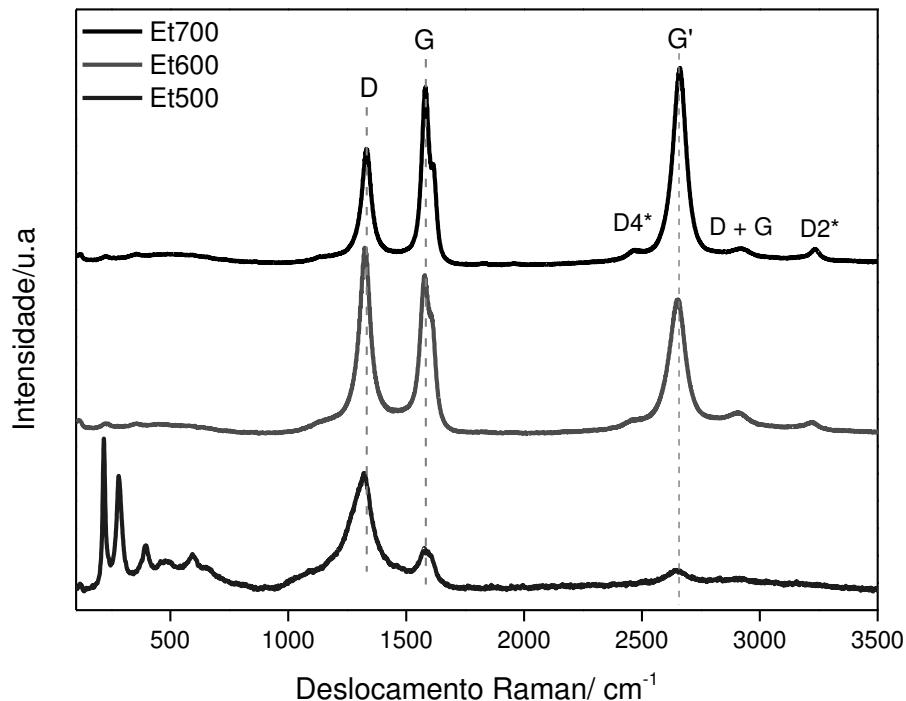


Figura 23: Espectros Raman para os materiais Et500, Et600 e Et700.

A banda G (1500 a 1650 cm^{-1}) relaciona-se à presença de carbono com hibridação sp^2 , mais especificamente a vibração das ligações duplas ($\text{C}=\text{C}$) formadoras dos planos grafíticos dos materiais.^{106; 107} Logo, ela traz informações sobre o grau de estruturação e organização dos sólidos. Já a banda D resulta da vibração de átomos de carbono sp^3 . Assim, pode ser associada a defeitos presentes nos materiais. Essa hibridização pode ser ocasionada por quebras das ligações duplas na estrutura grafítica devido a presença de heteroátomos.^{106; 108}

A relação da razão I_D/I_G é amplamente utilizada para caracterizar a qualidade dos NMCs. Trata-se da razão entre as intensidades das banda D e G. Assim quanto maior for esse valor menor será a organização estrutural do material.^{105; 109; 110}

Observa-se que Et500 (1,5) apresenta o maior valor para I_D/I_G , seguido por Et600 (1,2) e Et700 (0,8). Ao comparar os espectros desses materiais, figura 23, a intensidade da banda G foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura do processo CVD. Logo, Et500 afirma-se como o material menos organizado da série e Et700 como o mais bem estruturado.

Nota-se ainda para Et500 a presença de bandas significativas na região de 110 a 600 cm^{-1} . Elas podem ser associadas a oxidação do ferro e sua possível transformação em hematita.⁸⁶ O alargamento e deslocamento da banda D no espectro desse material ajudam a confirmar a hipótese. Como já discutido no tópico de caracterização do RMF, a hematita apresenta uma banda na região 1320 cm^{-1} , valor próximo ao da banda D (1350 cm^{-1}), abrindo possibilidade para uma sobreposição de bandas.

Em um estudo em que a espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar argilas carbonosas oxidadas, Brolly *et al.*⁸⁷ discutem sobre a dificuldade em distinguir essa banda de hematita da banda D. Os autores enfatizam que a falta de cuidado pode levar a interpretações erradas sobre a ordem do carbono nesses materiais.

Os resultados de Mössbauer já discutidos, figura 22 e tabela 4, não indicaram a presença de fases oxidadas de ferro para Et500. Porém, pela análise de MEV e MET apresentada nas figuras 19a e 20a, percebe-se que o ferro metálico nesse material está bastante exposto, devido ao baixo teor de NMCs formados. Assim, o laser (633 nm) e potência (2 mW) utilizados durante as análises de Raman, podem ter causado sua oxidação. Foram realizados ensaios em condições mais brandas, porém os resultados não se mostraram satisfatórios.

Em relação as bandas de segunda ordem para materiais carbonáceos, a que apresentou intensidade mais proeminente é a banda G' (2700 cm^{-1}) também denominada por alguns autores como banda 2D por se tratar de um sobretono da banda D.^{27; 111} Para evitar sua associação com desordem, optou-se por chamá-la nesse trabalho de G'.¹¹²

Sabe-se que para compostos de alta qualidade, como grafite altamente organizado, em que os espectros são livres de defeito as informações obtidas por ela podem ser similares àquelas fornecidas pela banda G.^{112; 113; 114} Em sistemas de grafeno, essa banda pode fornecer informações sobre o número de camadas e ordem de empilhamento.^{109; 114} No caso de amostras desordenadas ou nas bordas de grafeno seu sinal tende a diminuir.¹¹²

Kaniyoor & Ramaprabhu¹¹⁵ conduziram uma investigação para grafenos derivados de óxidos de grafite. Eles mostraram que a medida que são introduzidos defeitos físicos ou químicos nas folhas de grafeno ocorre uma diminuição da banda G'. Em alguns casos ela é suprimida. Por sua vez a intensidade da banda D aumenta. Assim, quanto mais defeitos o material apresentar menor será a intensidade da G'.

Ao comparar os espectros Raman dos NMCs estudados, figura 23, nota-se que a intensidade da banda G' diminui drasticamente de Et700 e Et600 para Et500. Como NTCs de múltiplas camadas tratam-se de folhas de grafeno enroladas em torno de seu eixo¹⁰⁹ é possível comparar esse resultado com os obtidos por Kaniyoor & Ramaprabhu.¹¹⁵ Logo, Et700 configura-se como material mais bem organizado, pois além de uma menor valor para I_D/I_G apresenta maior intensidade para a banda G'.

A identificação das bandas de primeira ordem, D e G, contribui com uma análise simples, mas eficaz sobre a estruturação dos materiais carbonáceos. Porém, diversos trabalhos discutem que a posição e as intensidades dos modos que compõem essas bandas, são influenciadas pela qualidade e morfologia dos NMCs. Por isso, realizou-se um estudo mais detalhado na região a qual elas fazem parte, entre 1100 e 1800 cm^{-1} . A análise ocorreu por meio de deconvolução utilizando o modelo matemático de Lorentz.^{45; 110; 116}

De acordo com a literatura, essa região de primeira ordem pode apresentar cinco componentes.^{105; 111; 116} A banda denominada G (aproximadamente 1580 cm^{-1}), relaciona-se aos planos grafíticos. D_1 (aproximadamente 1350 cm^{-1}) diz respeito à estruturas grafíticas desordenadas e presença de heteroátomos. Já D_3

(aproximadamente 1500 cm⁻¹) refere-se à defeitos fora do plano grafítico como por exemplo, carbono amorfo. A banda D₄ (1050 a 1200 cm⁻¹) aparece de forma intensa apenas em materiais mal organizados.¹¹¹ Sua atribuição ainda é debatida, mas geralmente é associada à desordem e imperfeições iônicas.¹¹⁶ Por fim D₂ (1620 cm⁻¹), que costuma aparecer como um ombro da banda G, também é associada à imperfeições. Beyssac *et al.*¹⁰⁵ discutem que apesar de seu efeito ainda ser discutido, duas coisas podem ser observadas: ela está sempre presente quando D₁ aparece; e sua intensidade diminui com o aumento do grau de organização do material.

O objetivo do estudo da deconvolução dos espectros Raman pelo modelo de Lorentz foi identificar as bandas descritas acima para os materiais da série de etileno. Para Et500, realizou-se o tratamento levando em consideração a banda de hematita presente na região. Buscou-se assim obter as reais contribuições das bandas características de materiais carbonáceos para ele, principalmente a real intensidade de D₁. Os valores de deslocamento Raman encontrado para Fe₂O₃ estão dentro da faixa presente na literatura para o óxido.^{86; 87; 88}

Nota-se que todos eles (figura 24) apresentaram as cinco componentes típicas de materiais carbonáceos, com diferentes intensidades e pequenas variações nos valores de números de onda. É importante destacar que além das diferenças estruturais entre os materiais, os valores de frequência das bandas são muito sensíveis ao laser e potência utilizados durante as medidas Raman,^{105; 109} o que justifica os desvios de valores ideais.

Quando compara-se as intensidades das bandas relacionadas aos defeitos com a banda G, nota-se que elas são menos intensas para Et700 e Et600. Já para Et500, elas apresentam intensidades bem próximas a G. Isso corrobora com o fato da qualidade dos materiais estar diretamente relacionada ao aumento da temperatura CVD.

A partir das intensidades das bandas deconvoluídas, foi possível calcular uma nova relação, agora entre G e D₁, denominada I_{D1}/I_G.¹⁰⁵ Os valores obtidos não foram muito distintos da relação anterior I_D/I_G, mas servem para concluir que Et700 (0,66), está melhor organizado que Et600 (1,21) e Et500 (1,32).

Figura 24: Espectros Raman e sinais obtidos por deconvolução pelo modelo Lorentz, para os materiais de etileno na região de 1100 a 1800cm⁻¹.

Os materiais sintetizados também foram caracterizados por análise elementar (CHN), com o objetivo obter informações sobre o teor de carbono presente nos mesmos após o processo CVD. O sólido Et500 apresentou o menor teor, cerca de 6,3 % de carbono, cuja maioria deve encontrar-se em sua fase amorfada. Já para Et600 e Et700 foram obtidos, respectivamente, teores de carbono iguais a 19,8% e 32,3%. Fica evidente que o teor de carbono formado está diretamente relacionado a temperatura CVD.^{35; 95}

Ainda foram realizados ensaios de decomposição térmica em atmosfera oxidante para esses materiais. Esse estudo também auxilia na compreensão do tipo e grau de estruturação de compostos carbonáceos. Faixas de temperatura de degradação mais elevadas indicam maior estabilidade e consequentemente maior organização estrutural desses sólidos.¹¹⁷ Materiais carbonáceos com morfologias mais amorfas, por exemplo, tendem a sofrer decomposição em temperaturas entre 400 e 500 °C.¹¹⁸ Já o grafite, que se trata de uma estrutura mais organizada, costuma sofrer oxidação acima de 800 °C.¹¹⁷

A figura 25 apresenta as curvas TG e DTG para os materiais da série etileno. Observa-se que Et500 possui apenas um evento de oxidação em torno de 443 °C, caracterizado por ganho de massa. Já Et600 e Et700 além de um ganho à 469 e 508 °C respectivamente, também apresentaram um evento de perda de massa, com temperaturas centradas em 551 e 591 °C, respectivamente.

O ganho de massa observado para os três materiais pode ser associado à oxidação do ferro metálico presente. Ao estudarem a decomposição térmica de NTCs de parede única, Hou *et al.*¹¹⁹ obtiveram um resultado similar. Eles também associaram-no com a oxidação do catalisador metálico, visto que após a purificação de seus materiais, os ganhos não foram mais observadas.

Já os eventos de perda de massa, ocorrentes apenas para os materiais mais bem estruturados devem estar relacionados à oxidação do carbono grafítico. Para Et700 ele ocorre em temperatura mais elevada, o que pode indicar melhor organização estrutural desse material em relação a Et600. Essa observação está de acordo com os resultados da espectroscopia Raman, já discutidos anteriormente para esses materiais. De fato, Et700 apresentou uma menor relação I_D/I_G .

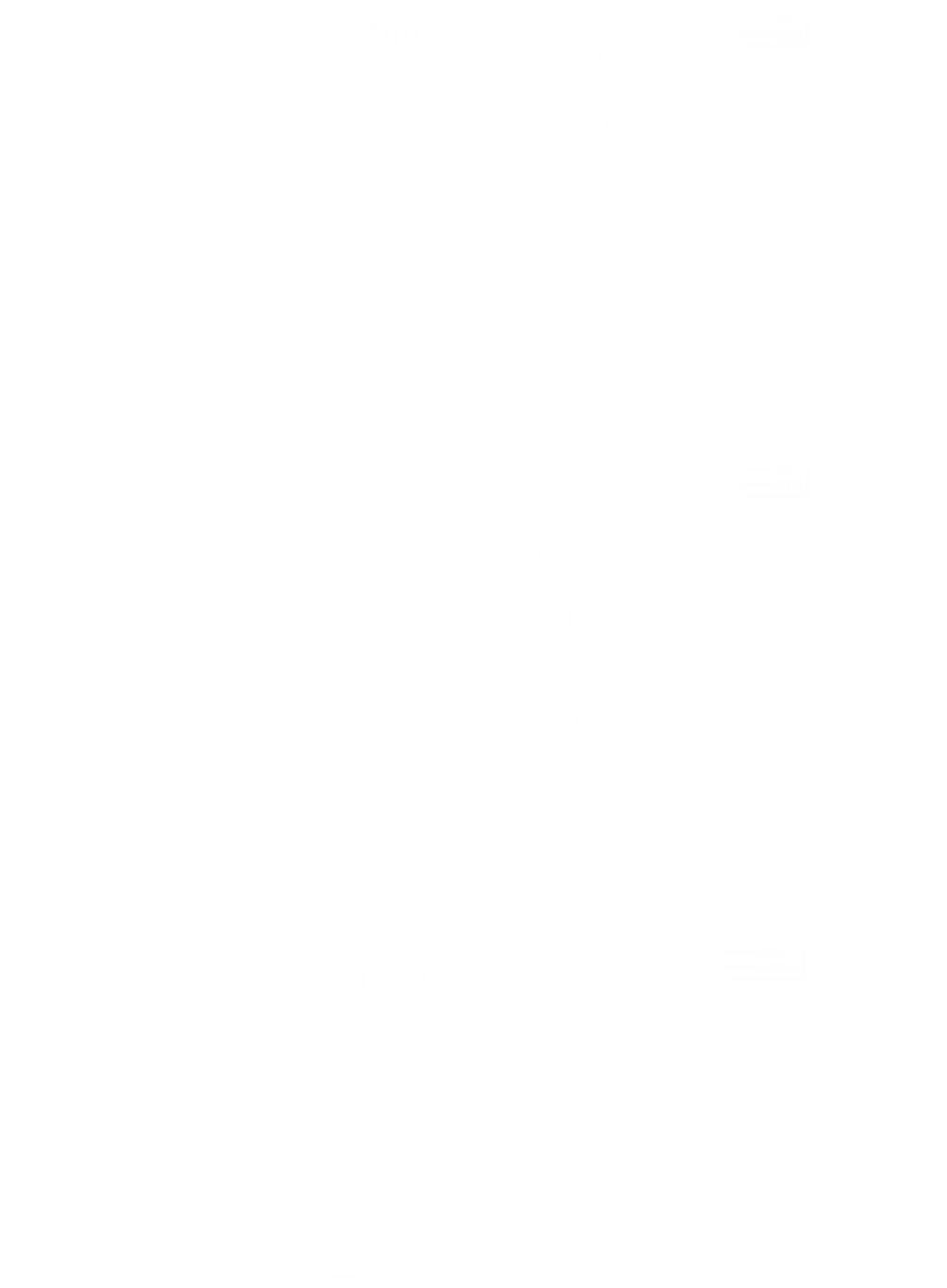


Figura 25: Curvas TG e DTG, em atmosfera oxidante para os materiais da série etileno.

Os valores de perda de massa encontrados entre 400 e 600 °C em análise térmica de materiais carbonáceos, podem ser utilizados para estimar o teores de carbono formado.³¹ Entretanto, ao comparar as porcentagens de perda obtidas para

Et700 e Et600 com os resultados de análise elementar, nota-se que pelas curvas TGs os teores de carbono são muito menores, cerca de 17% para Et700 e 4% para Et600.

Uma explicação para essa diferença pode ser o fato da oxidação do carbono e do ferro acontecerem simultaneamente. Se apenas a curva TG for considerada, poderia inferir-se que Et500 não apresentou formação de carbono pois, segundo ela, houve apenas ganho de massa. Porém, pelos resultados já discutidos principalmente de espectroscopia Raman e CHN, sabe-se que apesar de baixa, há presença de carbono nesse material.

A figura 26 apresenta os resultados da análise de sorção de nitrogênio para esses materiais. Assim como em outros trabalhos encontrados na literatura,^{31; 120; 121} eles apresentaram isotermas com perfil do tipo II. Segundo a IUPAC¹²², essas curvas são características de materiais não porosos ou macro porosos. Porém, o aparecimento de pequenas histereses indicam a presença de mesoporos. Essa propriedade costuma ser observada em nanotubos do tipo MWCNTs.^{31; 121} Ela é causada pela agregação das múltiplas paredes existentes nesses materiais.¹²³ Com isso são gerados mesoporos, denominados como mesoporos-agregados.¹²⁴

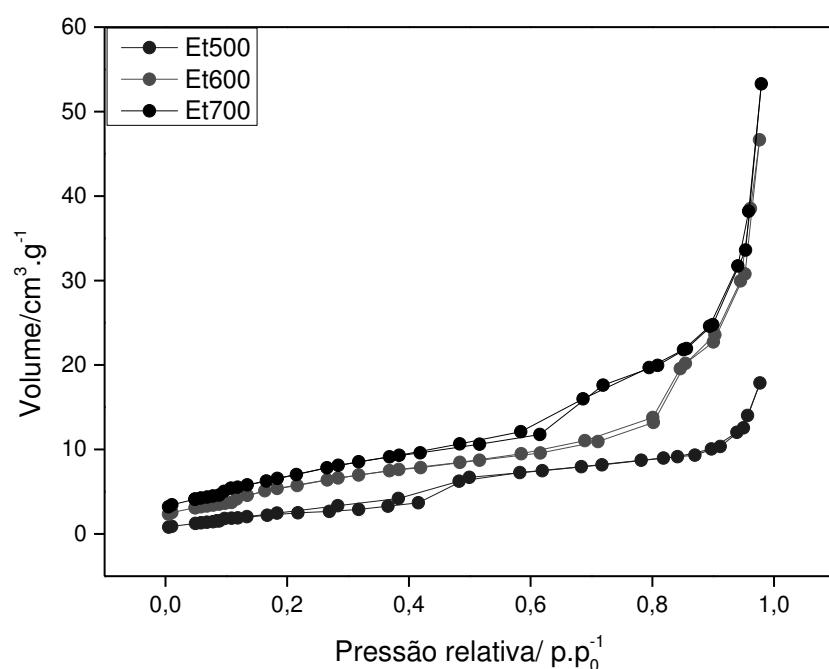


Figura 26: Isotermas de sorção de N_2 para os materiais Et500, Et600 e Et700.

Em relação ao tamanho de poros, a IUPAC classifica os materiais como: macroporosos (larguras de poros superiores a 50 nm); mesoporosos (entre 2 e 50 nm) e microporosos (larguras inferiores a 2 nm). Para os materiais estudados nesse trabalho, a distribuição de tamanho de poros foi calculada a partir do método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).¹²² Os resultados podem ser observados na figura 27.

Nota-se que a faixa de distribuição de poros encontra-se na região de macro e mesoporos, com pico mais elevado nessa última, em aproximadamente 6 nm para Et700, 12 nm para Et600 e 3,5 nm para Et500. Isso indica que de fato esses materiais apresentam certo caráter mesoporoso. Como já discutido, MWCNTs podem apresentar formação de mesoporos em sua estrutura.^{123; 124}

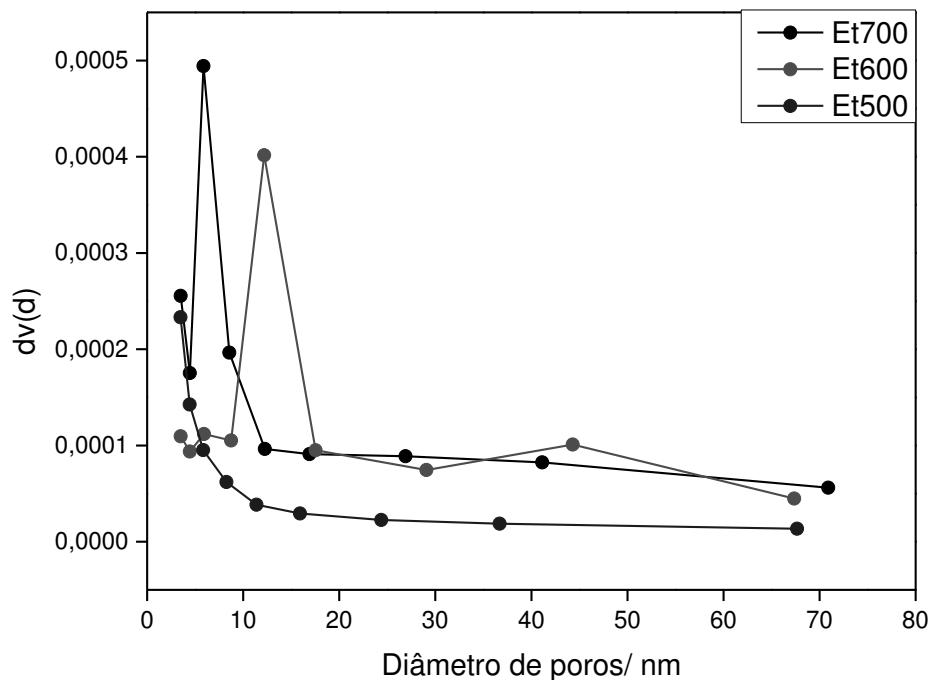


Figura 27: Distribuição do diâmetro de poros para os materiais Et500, Et600 e Et700.

A partir das isotermas de sorção (figura 26) foi possível calcular a área superficial por meio do método BET (Brenauer-Emmet-Teller).¹²² Esse parâmetro é muito importante para NTCs, principalmente quando se quer aplica-los à adsorção.⁹ Os resultados podem ser observados na tabela 5.

Tabela 5: Valores de área Superficial BET e diâmetro médio de poros obtidos por BJH para os materiais da série etileno.

Material	Área/ m ² g ⁻¹	D /nm
Et700	27,7	5,9
Et600	24,3	12,2
Et500	10,1	3,5

Nota-se que os valores de área aumentam na seguinte ordem: Et500 ($10,1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), Et600 ($24,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e Et700 ($27,7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Pelas imagens de MET (Figura 20) e pelos resultado da espectroscopia Raman (Figura 24), sabe-se que Et700 é o material mais bem organizado e com melhor morfologia da série. Também apresenta o maior teor de carbono, justificando maior área em relação aos demais. Já o Et500, devido ao baixo teor de carbono formado, apresenta área superficial mais parecida com a do rejeito bruto, que é igual a $12,0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ como pode ser observado no Apêndice III.

De acordo com a literatura,²⁵ os NTCs de paredes múltiplas possuem áreas que podem variar de 10 a $500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Porém, percebe-se que os materiais aqui sintetizados possuem área superficial baixa quando comparados a outros trabalhos.⁴⁵ Durante o mecanismo de formação de NTCs pelo processo CVD, as partículas metálicas catalisadoras costumam ser encapsuladas, permanecendo no interior e extremidades dos tubos ao final da síntese. Assim, o metal encapsulado pode diminuir a área disponível para adsorção de nitrogênio.³⁹ Resíduos da matriz catalisadora também costumam ser observados na superfície externa desses materiais. Isso também pode diminuir suas áreas superficiais.⁹

De fato, o rejeito utilizado como catalisador apresenta um elevado teor de ferro, o que pode favorecer o entupimento dos tubos. Pelas micrografias de transmissão, foi possível perceber a presença do catalisador encapsulado em diversos pontos de todos os materiais. Além disso, resíduos externos como por exemplo o quartzo oriundo do RMF, podem estar contribuindo para diminuição da área.⁹

Existem na literatura, metodologias que podem causar a abertura dos tubos por meio de purificação. Porém, muitas delas envolvem a utilização de solventes e ácidos fortes, gerando um novo resíduo.^{100; 123} Como um dos objetivos desse trabalho era mostrar a efetividade do rejeito de ferro para a formação de NTCs, optou-se por não realizar etapas de purificação e sim conhecer as propriedades desse compósitos.

4.2.2 Materiais da Série Acetonitrila

Os materiais produzidos utilizando acetonitrila como fonte de carbono, foram caracterizados pelas mesmas técnicas que aqueles obtidos a partir do etileno. O objetivo da utilização dessa fonte, foi a produção de nanomateriais de carbono dopados e/ou funcionalizados com nitrogênio.

Pelas imagens de MEV apresentadas na figura 28, nota-se que os materiais sintetizados à 500 e 600 °C, possuem uma morfologia bem parecida com o material da série etileno Et500, constituídos por aglomerados de partículas catalisadoras recoberta por estruturas carbonáceas sem forma definida.

Figura 28: Micrografias de varredura para os materiais da série acetonitrila: Ac500 e Ac600.

Já para os NMCs produzidos a 800 e 900 °C, figura 29, observa-se o crescimento de grande quantidade de filamentos de carbono com espessuras e dimensões mistas. Nota-se também aglomerados que podem ser associadas à presença de carbono amorfó. De fato, alguns estudos indicam que a fonte acetonitrila aumenta a quantidade de carbono amorfó nos NMCs em relação à fontes não nitrogenadas.³⁹

Por sua vez, o material sintetizado a 700 °C, figura 29, apesar de ser basicamente constituído por aglomerados da matriz, possui alguns filamentos, que podem ser notados pelas imagens de maior ampliação.

Figura 29: Micrografias de varredura para os materiais da série acetonitrila: Ac700, Ac800 e Ac900.

A análise por MET permite uma definição mais clara sobre o tipo de nanoestrutura formada. Nota-se pela figura 30, que realmente temperaturas mais baixas que 700 °C não favoreceram à formação de estruturas tubulares bem organizadas para essa fonte. Como já discutido anteriormente, fica mais uma vez evidente que a temperatura exerce grande influência sobre o processo de formação de NTCs por CVD.^{7; 34}

Para Ac700 (figura 30) houve formação de nanotubos de carbono com certa estruturação. Entretanto, o rendimento deve ter sido baixo, pois as imagens de MEV apresentadas na figura 29, deixam claro que a sua organização microscópica é mais parecida com Ac500 e Ac600.

Já os materiais Ac800 (figura 31) e Ac900 (figura 32), apresentaram micrografias com quantidades significativas de NTCs do tipo MWCNTs. Entretanto, esses tubos possuem uma morfologia diferente dos obtidos por etileno, figura 20. Observam-se fechamentos, parecidos com gomos de bambu, ao longo de todo seu comprimento. NTs desse tipo são conhecidos como “*bamboo likes*” e esses fechamentos são causados pela presença de um heteroátomo na estrutura grafítica.³⁷

No caso desses materiais foi utilizada a acetonitrila, que possui nitrogênio em sua composição. Assim, esse átomo pode ter causado a dopagem dos tubos. Discute-se que estruturas com essa morfologia são formadas, porque a ligação C-N é mais curta que a ligação C-C.⁴³ Assim, o nitrogênio promove curvaturas por toda a estrutura grafítica.^{39; 44}

Figura 30: Micrografias de Transmissão para os materiais Ac500, Ac600 e Ac700.

Figura 31: Micrografias de transmissão para Ac800.

Figura 32: Micrografias de Transmissão para Ac900.

Esses materiais também foram caracterizados por DRX de pó. Os resultados podem ser observados na figura 33. Nota-se que existem diferenças entre os difratogramas dos materiais dessa série, o que pode indicar que eles apresentam fases cristalinas distintas. O pico relacionado ao carbono grafítico na região de 2θ igual 26°, foi identificado para todos os materiais. Porém seu alargamento é mais significativo para àqueles sintetizados a 800 e 900 °C. Como já discutido, esse fenômeno pode estar relacionado a formação de materiais com dimensões nanométricas.³¹ As imagens de MET (figuras 31 e 32), confirmam a formação desse tipo de estrutura principalmente para Ac900 e Ac800.

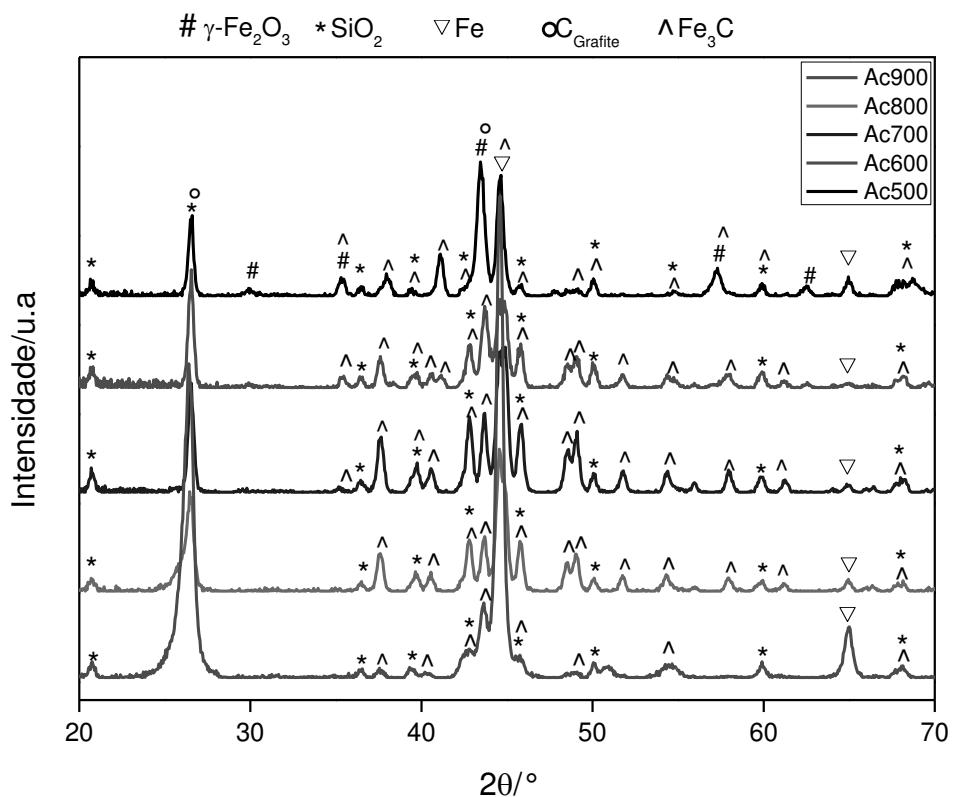


Figura 33: Difratogramas de raio X para os materiais Ac500, Ac600, Ac700, Ac800 e Ac900.

Foram identificados ainda picos para fases também observados nos materiais da série etileno, como SiO_2 (JCPDS 46-1045), Fe^0 (JCPDS 6-696) e Fe_3C (JCPDS 35-772). Além disso, o material Ac500 apresentou o óxido de ferro maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (JCPDS:39-1346), com sinais mais expressivos em $30\%2\theta$ e $35,7\%2\theta$.

Comparando esses resultados com os obtidos para a série etileno (Figura 21), a diferença maior está na fase de ferro oxidada ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresentada por Ac500. Ela

não foi observada para nenhum dos três materiais sintetizados a partir do hidrocarboneto. Como já discutido, a degradação das fontes de carbono também pode fornecer hidrogênio para o meio reacional, contribuindo com a redução do catalisador.⁷ Logo, o etileno parece ser uma fonte mais efetiva no que diz respeito a capacidade redutora, já que nem Et500 sintetizado à mesma temperatura que Ac500, apresentou óxidos de ferro.

Os resultados da DRX de pó para a série acetonitrila, ainda foram comparados aos obtidos por espectroscopia Mössbauer, com o objetivo de confirmar as fases de ferro apresentadas. Os espectros e os parâmetros hiperfínicos podem ser observados na figura 34 e tabela 6, respectivamente.

Nota-se que os materiais Ac600, Ac700 e Ac800 apresentaram as mesmas fases. São elas um sexteto com valor de campo magnético igual 33,1 T, deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar iguais a zero, parâmetros associado a α -Fe^{101; 102}. E outro sexteto de campo igual a 20,5 T e deslocamento isomérico de 0,18 mm s⁻¹, relacionados a carbetos de ferro do tipo Fe_xC_y (x = 3, 5, 7 e y = 1, 2, 3) como por exemplo F₃C, de acordo com dados encontrados na literatura.^{103; 125}

Já Ac500 e Ac900, apresentam outras fases além das duas descritas acima. Pra Ac900 observa-se um singlet com deslocamento isomérico igual a -0,10 mm s⁻¹, que pode ser associado a fase gama de partículas de ferro γ -Fe(C).^{101; 102} Sabe-se que a fase mais estável do ferro metálico é a alfa (α -Fe), porém em temperaturas superiores a 900 °C a fase gama pode ser formada. Além disso, ela é estabilizada por carbono o que justifica a sua presença nesse material.¹²⁶

Já Ac500 exibe um sexteto com valor de campo igual a 23,5 T e deslocamento isomérico de 0,18 mm s⁻¹, que como demonstrado em outros trabalhos, pode ser associados a carbetos de ferro do tipo Fe₃C, Fe₅C₂ e/ou Fe₇C₃.^{101; 103; 104} Além disso, ele apresenta outro sexteto com campo igual a 47,8 T e deslocamento isomérico igual a 0,36 mms⁻¹, que pode ser associado a maghemita,^{102; 127} fase férrica também encontrada por DRX de pó.

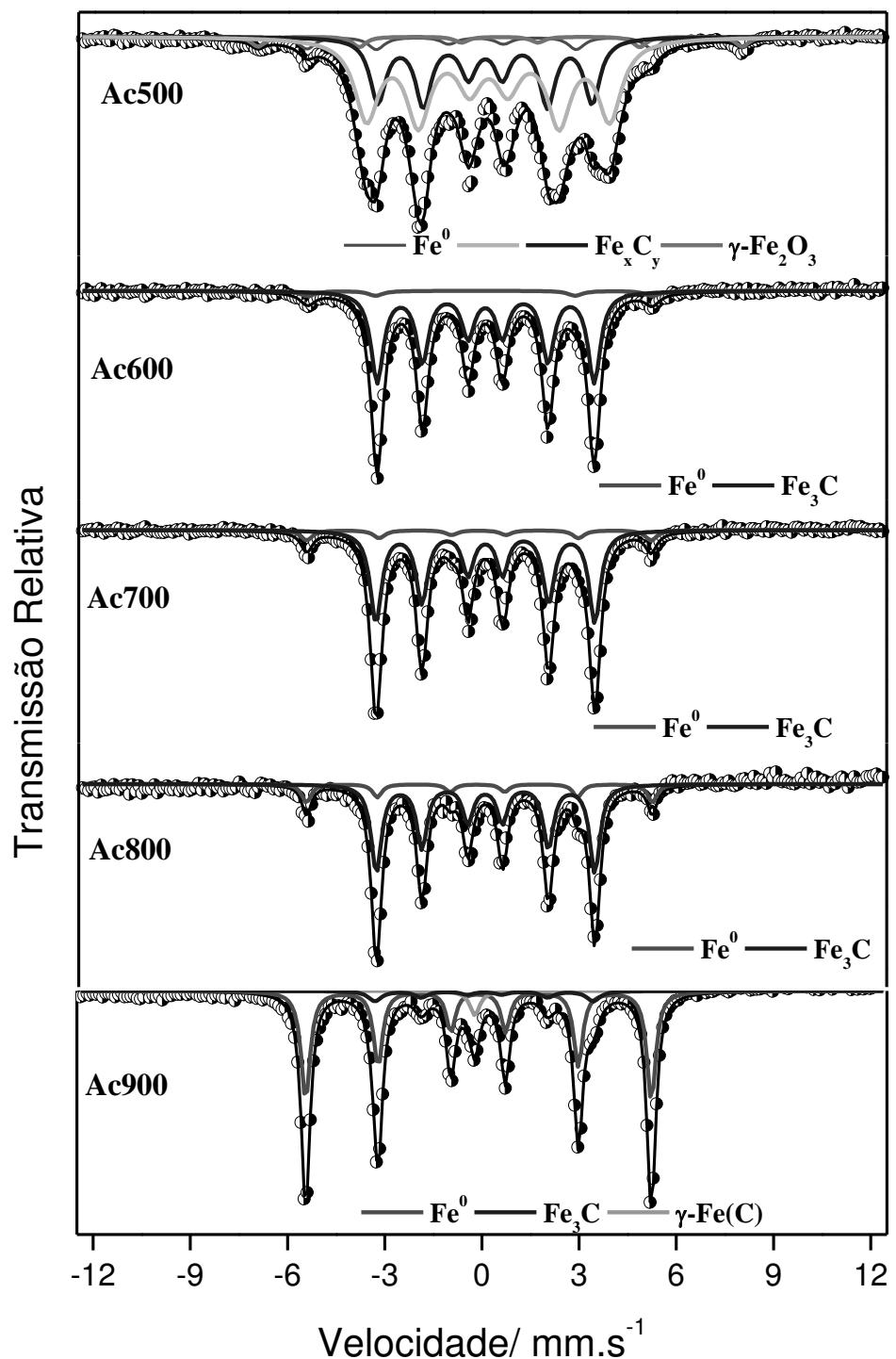


Figura 34: Espectros Mössbauer para os materiais Ac500, Ac600, Ac700, Ac800 e Ac900.

Tabela 6: Parâmetros hiperfíacos para os materiais Ac500, Ac600, Ac700, Ac800 e Ac900.

Amostra	Composto/estado de oxidação	δ (mms ⁻¹) ± (0,05 mm s ⁻¹)	Δ/ϵ (mm s ⁻¹) ± (0,05 mm s ⁻¹)	B _{HF} (T) ± (0,5 T)	Área relativa ±(1 %)
Ac500	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,0	47,0	3
	Fe ⁰	0,0	0,0	33,1	5
	Fe _x C _y	0,17	-0,01	20,5	24
	Fe _x C _y	0,27	-0,01	23,5	68
Ac600	Fe ⁰	0,0	-0,0	33,1	6
	Fe _x C _y	0,18	-0,01	20,5	94
Ac700	Fe ⁰	0,0	-0,0	33,1	10
	Fe _x C _y	0,18	-0,01	20,5	90
Ac800	Fe ⁰	0,0	-0,0	33,1	14
	Fe _x C _y	0,18	-0,01	21,0	86
Ac900	Fe ⁰	0,0	-0,0	33,1	80
	Fe _x C _y	0,18	-0,01	20,5	15
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,10	-	-	5

* x = 3, 5, 7 e y = 1, 2, 3

Para compreender um pouco melhor a organização estrutural desses materiais, eles foram caracterizados por espectroscopia Raman. Os resultados podem ser observado na figura 35. É possível notar que Ac800 e Ac900 apresentaram as bandas D e G bem definidas, porém com intensidades bem próximas. Isso demostra que esses materiais devem apresentar menor organização estrutural, que os dois melhores materiais da série etileno (Et700 e Et600), já que suas bandas G não apresenta intensidade mais pronunciada que a D.

A amostra Ac900 possui ainda a banda G' que também pode ser utilizada para obter informação sobre a qualidade dos materiais. Como já discutido, a origem da banda G' independe da desorganização estrutural, pois ela pode ser encontrada em materiais altamente organizados. Entretanto, a presença de defeitos estruturais diminui a sua intensidade, afeta sua posição e forma.^{128; 129} Conforme relatado anteriormente, a dopagem é a inclusão de átomos diferentes de carbono na estrutura grafítica de NMCs. Consequentemente, ela tornando esses materiais mais defeituosos.³⁷

Bulusheva *et al.*¹³⁰ discutiram a influência da dopagem na intensidade da banda G', ao comparar o espetro Raman de NTCs dopados e não dopados obtidos a partir de tolueno e acetonitrila. Eles notaram que a medida que a fração de acetonitrila, na

síntese, era aumentada a intensidade da banda G' diminuía. Tomando esse estudo como base, os resultados obtidos indicam que entre os dois melhores materiais sintetizados aqui, a dopagem foi mais efetiva para Ac800, pois diferentemente de Ac900 ele não apresenta contribuição da banda G'.

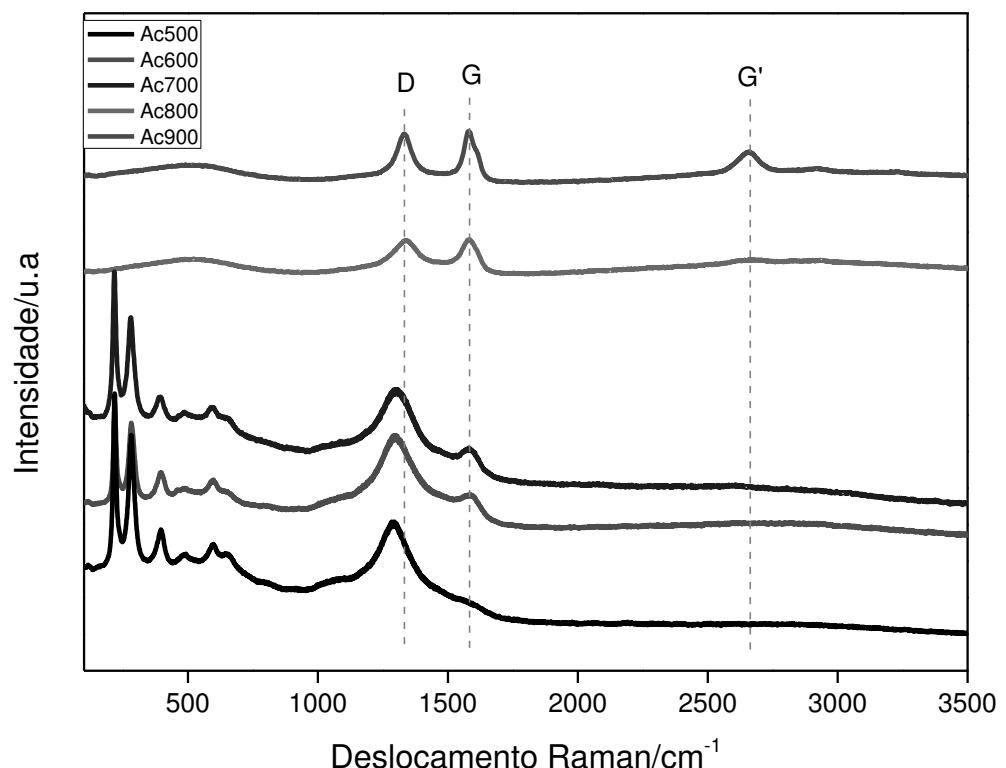


Figura 35: Espectros Raman para a série acetonitrila: Ac900, Ac800, Ac700, Ac600 e Ac500.

Em relação aos outros três materiais, percebe-se que Ac500 deve possuir menor organização. Ele apresenta um sinal quase desprezível para G e uma banda D bastante intensa e alargada. Esse alargamento de D é notório para os três produtos de menor temperatura CVD. Como já discutido para o material de etileno (Et500), essa característica pode ser associada a presença de hematita, que possui uma banda (1320 cm^{-1}) na mesma região de D.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer indicaram que apenas Ac500 possui óxido de ferro em sua composição. De fato, ele apresenta o maior deslocamento da banda. Porém, pelas imagens de MEV e MET (Figuras 29 e 30), percebe-se que as partículas de ferro metálico estão bastante expostas nesses três

materiais. Logo, as condições nas quais as medidas de Raman foram realizadas, podem ter provocado sua oxidação. O fato deles apresentarem bandas significativas entre 110 e 600 cm⁻¹, região característica de óxidos de ferro,⁸⁶ concordam com essa observação.

A fim de identificar as componentes das bandas G e D, discutidas anteriormente para os materiais da série de etileno, também foi realizada a deconvolução por *Lorentz* na região de 1100 a 1800 cm⁻¹ para os espectros Raman dessa série. Os resultados podem ser observados na figura 36. Para os materiais cujo espectro indicou presença de óxidos de ferro (Ac500, Ac600 e Ac700), a deconvolução também foi utilizada para encontrar a banda de hematita (1320 cm⁻¹) e entender a real contribuição da bandas referentes a carbono para esses materiais.

Nota-se que de fato os espectros dos materiais Ac500, Ac600 e Ac700 apresentam contribuição de hematita para o que seria a banda D. Comprovando a importância de realizar esse tipo de tratamento, principalmente para NMCs que não foram purificados. Observa-se por exemplo para Ac700, que a real contribuição da banda D1 (1341 cm⁻¹), possui intensidade muito menor que a presente no espectro sem deconvolução da figura 35.

Outro fator interessante é que a intensidade da banda G, para Ac800 e Ac900, é muito maior que as intensidades das três bandas componentes relacionadas a defeitos. Já para os demais materiais, elas apresentam sinais com intensidades próximas. Essa característica ajuda a ressaltar que temperaturas de CVD mais elevadas, contribuiu para a formação de estruturas grafíticas mais organizadas.

Para Ac600 e principalmente Ac500, percebe-se que a banda D3 (1482 cm⁻¹ e 1465 cm⁻¹ respectivamente) que costuma ser associada a carbono amorfó, chega a ser mais intensa que a banda G. Isso indica que a maioria do carbono para esses compósitos, deve apresentar uma estrutura com características mais amorfas e desorganizadas.

Ao calcular-se a relação I_{D1}/I_G , apresentada na figura 36 para os três materiais que formaram maior teor de tubos, ou seja Ac700 (1,5), Ac800 (1,2) e Ac900 (0,9), percebe-se que Ac900 possui o menor valor. Logo, esse material reafirma-se como mais bem estruturado da série. Além disso, ele é o que apresenta a menor intensidade para a banda D3 (1468 cm⁻¹), que diz respeito à presença de carbono amorfó.

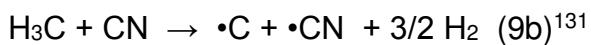
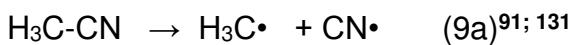
Figura 36: Espectros Raman e sinais obtidos por deconvolução pelo modelo Lorentz, para os materiais de acetonitrila na região de 1100 a 1800 cm⁻¹.

Por meio da análise elementar (CHN) foi possível obter os teores de carbono nos diferentes materiais da série da acetonitrila. Assim como ocorreu para a série etileno, o teor aumentou diretamente com a temperatura CVD. Os materiais Ac500 e Ac600 apresentaram uma formação muito baixa de carbono, sendo 2,1 e 4,2 % respectivamente. Já o material Ac700, apesar de ter formado NTCs com certa organização, também exibiu um baixo teor de carbono (9,1%), quando comparado ao Ac800 (34,4 %) e Ac900 (51,1 %).

A análise de CHN também permitiu calcular o teor de nitrogênio por massa de carbono formado e assim inferir informações sobre o grau de dopagem desses materiais. Dentre os três NMCs que formaram tubos, esse teor de N, aumenta de Ac700 (4,8 %) à Ac800 (5,4 %). Porém, ele decresce para Ac900 (1 %), indicando uma menor dopagem para esse material. Como já havia sido inferido pelos espectros de Raman, (figura 35) isso indica que a dopagem para o NTC formado a 800 °C foi mais efetiva, pois ele não apresentou a banda G'.

Hao *et al.*⁹¹ conduziram um estudo para avaliar a influência do hidrogênio (H_2) na formação de nanotubos de carbono dopados, via pirólise da acetonitrila a 850 °C. Eles observaram, que a adição de H_2 propicia a formação de NTCs mais bem estruturados e diminui a dopagem. Para explicar isso propõem que o gás adicionado reage com o radical CN, formado pela degradação da fonte, gerando HCN. Como esse ácido é mais estável que acetonitrila na forma gasosa, ele diminui a quantidade de N no sistema disponível para causar a dopagem.

Na síntese realizada nesse trabalho não foi adicionado H_2 juntamente com a fonte. Porém, como representado pela equação 9b, sabe-se que esse gás pode ser formado durante a degradação da acetonitrila.¹³¹ Temperaturas mais elevadas tendem a propiciar uma maior degradação das fontes de carbono.⁷ Assim, propõe-se que à 900 °C o sistema gerou maior teor de H_2 que interagiu com CN, propiciando o equilíbrio representado pela equação 10, como discutido por Hao e colaboradores.⁹¹



Outro fator que pode estar influenciando a baixa dopagem a 900 °C pode ser a possibilidade dos radicais com nitrogênio (N), gerados durante a decomposição da acetonitrila, interagir com o Fe metálico.^{126; 132} Isso também diminuiria a disponibilidade de N no sistema. De fato, o rejeito utilizado como matriz apresenta um elevado teor de ferro. Porém, não foi detectada nenhuma fase do tipo Fe_xNy ¹³³ por espectroscopia Mössbauer, figura 12. Lyubution *et al.*¹²⁶ justificaram esse fato, também observado por eles, baseados na ideia de que o pode nitrogênio ser facilmente removido de nanopartículas metálicas pelo resfriamento do forno.

Como os teores de carbono para os materiais de etileno (Et500: 6,3%; Et600: 19,4%; Et700: 32,3 %), foram maiores que os de mesma temperatura sintetizados por acetonitrila (Ac500: 2,1%; Ac600: 4,2%; Ac700: 9,1%), pode-se concluir que a primeira fonte é mais efetiva para a formação NMCs em temperaturas mais brandas. De fato, como já discutido, o etileno é uma fonte clássica para a produção de NTCs com bons rendimentos por CVD.⁷ Porém, em temperaturas mais elevadas a acetonitrila apresentou bons rendimentos de carbono para os compósitos sintetizados (Ac800: 34,1% e Ac900: 51,1%), indicando que ela deve possuir maior estabilidade que etileno.

Medidas por análises termogravimétricas foram realizadas a fim de estudar a estabilidade térmica desses materiais. Os sólidos Ac900 e Ac800, figura 37, apresentaram perdas de massa de 46 e 22%, respectivamente. Assim, como já discutido para a série de etileno, durante o aquecimento desses materiais não ocorre apenas oxidação de carbono (perda de massa), mas também oxidação do ferro (ganho de massa). Por isso os valores foram um pouco diferentes dos teores de carbono obtidos por CHN (51,1 % e 34,4% respectivamente).

Para Ac900 a perda de massa ocorreu em temperatura mais elevada, 603 °C, indicando maior estabilidade térmica desse material e consequentemente, maior organização estrutural.^{117; 134} Esse resultado está de acordo com obtidos pela espectroscopia Raman.

Já as curvas TG para Ac700, Ac600 e Ac500, figura 38, apresentaram ganhos de massa. Esse evento está relacionado à oxidação do ferro metálico presente, já que as análises foram realizadas em atmosfera oxidante. Os baixos teores de carbono obtidos por CHN para esses materiais: 2,1%, 4,2% e 9,1% respectivamente (tabela 5), ajudam a compreender porque nesse caso a oxidação do ferro se sobressaiu à oxidação do carbono.

Figura 37: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera oxidante para os compósitos Ac800 e Ac900.

Figura 38: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera oxidante para Ac500, Ac600 e Ac700.

Esses materiais também foram caracterizados por análise de sorção nitrogênio. Pela figura 39 é possível perceber que, assim como para a série etileno, os materiais de acetonitrila apresentaram isotermas com perfil do tipo II¹²². Porém, nesse caso as histereses geradas pela formação de mesoporos-agregados,^{121; 124} são um pouco mais evidentes. De fato, ao analisar a distribuição de poros (figura 40), nota-se que eles apresentam sinal intenso na região de mesoporos (acima de 2 nm).

Figura 39: Isotermas de sorção de N₂: a)Ac600; b) Ac700; c)Ac500; d) Ac800; e) Ac900.

Figura 40: Distribuição de poros para materiais Ac500, Ac600, Ac700, Ac800 e Ac900 obtidos por BJH.

Também foi possível obter a área superficial dessa série pelo método BET.¹²³ Os resultados podem ser observados na tabela 8. Esses materiais apresentaram baixas áreas superficiais, quando comparados à outros N-NTCs encontrados na literatura³⁹ e até mesmo para a série etileno.

A presença de defeitos estruturais como dopagem e/ou funcionalização tendem a causar uma diminuição da área superficial.¹²³ Mombeshora *et al.*³⁹ concluíram em seu estudo que elevar a proporção de acetonitrila durante a síntese, aumentou a espessura das paredes dos tubos, mas reduziu as áreas BETs.

Tabela 7: Área superficial BET para a série acetonitrila e distribuição de poros por BJH.

Material	Área/ m ² .g ⁻¹	Diâmetro de poros/nm
Ac900	10,3	3,5
Ac800	17,4	3,5
Ac700	8,6	3,5
Ac600	7,9	3,5
Ac500	6,7	3,5

Sobre os resultados obtidos, nota-se que a área superficial aumenta de forma direta com a temperatura CVD até 800 °C. Assim, Ac800 ($17,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é o que apresenta maior área. Porém, para Ac900 ($10,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ela sofre uma diminuição, que não era esperada, pois esse foi o material que apresentou maior teor de carbono formado, além de uma estrutura mais bem organizada como mostrado pela espectroscopia Raman.

Propõe-se, então, que nessa temperatura houve um maior teor de encapsulamento das partículas metálicas catalisadoras no interior de seus tubos.¹³⁵ Essa proposta é corroborada pelos resultados de espectroscopia Mössbauer (Tabela 6), que indicaram um teor de ferro metálico muito mais elevado para essa amostra que nos outros casos. Entretanto, analisando seu espectro Raman, não foram observados bandas na região de baixas frequências (110 a 600 cm⁻¹), características de ferro oxidado. Isso indica que o metal presente deve estar protegido pelos NMCs formados.

Assim, o maior preenchimento dos NTCs pelo catalisador à 900 °C, pode ter diminuído o espaço disponível para adsorção de N₂, afetando a área superficial BET, cujo método baseia-se nas isotermas de sorção desse gás. De fato, pelas imagens de

MET (Figura 32) é possível perceber partículas do catalisador em diversas partes internas dos tubos formados para o material Ac900.

4.2.3 Comparação geral entre os materiais das duas séries

A tabela 8 apresenta uma breve comparação entre alguns dos principais resultados obtidos para as duas séries de materiais. Em resumo, observou-se que a síntese utilizando etileno como fonte de carbono levou à formação de materiais com morfologia típica de MWCNTs longos e ocos, principalmente para as temperaturas de 600 e 700ºC. Já a acetonitrila, devido à sua característica dopante, levou à formação de NTCs mais curtos e defeituosos conhecidos como *bamboo like*,³⁷ principalmente para as temperaturas de 800 e 900ºC.

Vale destacar a elevada presença de partículas catalisadoras no interior dos tubos de ambas as séries e também das impurezas em suas superfícies, provenientes, por exemplo, de quartzo oriundo da matriz. Essas características, podem ter influenciado a baixa área superficial que eles apresentaram em relação a NTCs encontrados na literatura.^{9; 39}

Como já discutido, o entupimento dos tubos e impurezas superficiais, diminuem a área disponível para adsorção de nitrogênio,³⁹ comprometendo os resultados obtidos pelo método de sorção de N₂. Notou-se ainda, que série acetonitrila apresentou menores áreas que a etileno. É bem conhecido que defeitos estruturais como a dopagem, causam diminuição desse parâmetro.³⁹

Quanto a estruturação, a série etileno mostrou-se mais organizada, apresentando maiores intensidades para a banda G nos espectros Raman e também intensidade significativa para a banda G'. O fato dos materiais de acetonitrila possuírem menor estruturação que os da série etileno não pode ser utilizado para classifica-los como ruins. A grande maioria dos defeitos podem ter sido causados pela dopagem, que trata-se de um dos objetivos do trabalho, para a produção de materiais mais polares que possam dispersar melhor em meios aquosos.

Em relação ao teor de carbono dos compósitos que formaram tubos, a série da acetonitrila apresentou materiais com 51,1% (Ac900) e 34,4% (Ac800). Já etileno com 32,3 % (Et700) e 19,8 % (Et600). Assim, o valor médio de carbono formado para acetonitrila (42,75 %) foi maior que para etileno (26,05 %). Porém, a fonte nitrogenada

é conhecida por gerar maiores quantidades de carbono amorfó no sistema.³⁹ Logo, suas porcentagens obtidas por CHN, também podem estar relacionadas a outros tipos de estruturas carbonáceas.

Tabela 8: Tabela comparativa entre algumas características das duas séries de materiais sintetizados

	Série Etileno	Série Acetonitrila
Temperatura CVD mais eficaz	700 e 600	800 e 900
Morfologia	MWCNTs longos (Et700 e Et600); Catalisador metálico no interior dos tubos;	MWCNTs curtos, do tipo <i>bamboo like</i> (Ac800 e Ac900); Catalisador metálico no interior dos tubos.
Qualidade estrutural	Material amorfó e estrutura grafíticas pouco organizada (Et500). Maiores intensidades para a banda G em relação as bandas de defeito (Et700 e Et600) Bandas de defeitos com intensidade próxima a G e alargamento da banda D presença de hematita (Et500)	Materiais amorfos e/ou estruturas grafíticas pouco organizadas (Ac500, Ac600 e Ac700); Maiores intensidades para a banda G em relação as bandas de defeito (Ac800 e Ac900) Bandas de defeitos com intensidade próxima a G e alargamento da banda D presença de hematita (Ac700, Ac600 e Ac500)
Teor de carbono	Presença da banda G' com elevada intensidade (Et700 e Et600)	Presença de G' apenas para Ac900 com baixíssima intensidade
Área superficial	Menor teor médio em relação aos dois melhores materiais Maior teor de carbono em temperaturas mais baixas (700 e 600 °C)	Maior teor médio em relação aos dois melhores materiais Maior teor de carbono em temperatura mais elevadas (800 e 900 °C)

CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS COMO ADSORVENTES PARA 17 α -ETINILESTRADIOL

5.1 Teste de contato

A primeira etapa da aplicação desses materiais como adsorventes, consistiu-se de um teste de contato entre uma solução 20 mg L⁻¹ do hormônio 17 α -etinilestradiol e 10 mg de cada material. O objetivo desse teste foi identificar quais materiais apresentariam maiores porcentagens de remoção para EE. As leituras dos espectros de absorção foram realizadas no tempo inicial ($t=0$), e nos tempos de 3 e 24 horas de experimento. O rejeito bruto também foi testado. A porcentagem de remoção foi calculada como descrita na metodologia e os resultados podem ser observados na figura 41.

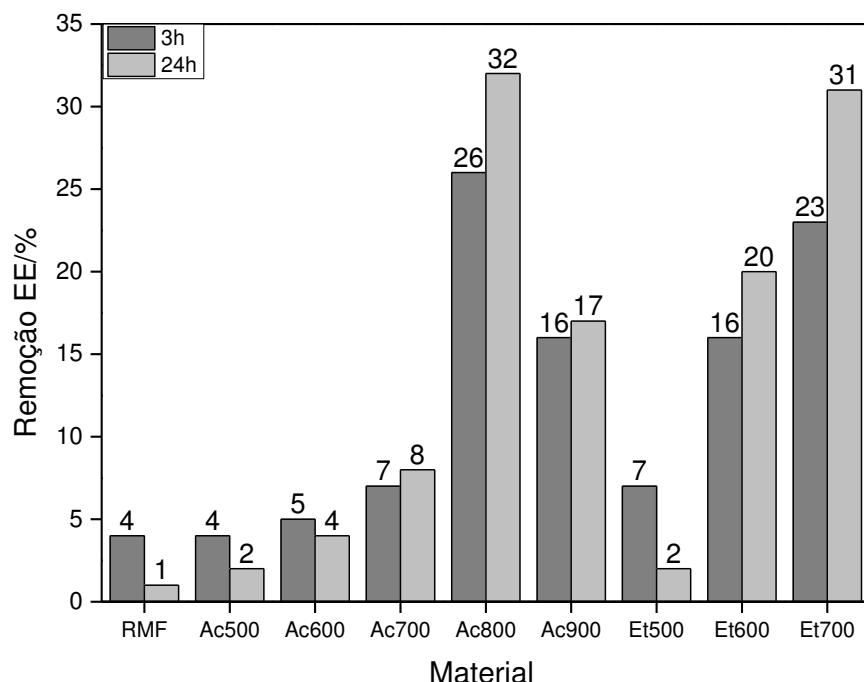


Figura 41: Valores de remoção de EE, concentração de 20mgL⁻¹, pH 6, nos tempos de 3 e 24 horas, por 10 mg dos compósitos Ac500, Ac600, Ac700, Ac800, Ac900, Et500, Et600, Et700 e RMF.

Nota-se que para o tempo de 24 horas, os materiais mais efetivos foram Ac900, Ac800, Et700 e Et600 com cerca de 17, 32, 20 e 31 % de remoção, respectivamente. De acordo com os resultados de caracterização discutidos no capítulo anterior, esses são os materiais que apresentaram formação de NTCs com maiores rendimentos e melhor morfologia em cada série.

Por sua vez, os materiais Ac500 e Ac600 demonstraram capacidades de remoção muito parecidas com àquela apresentada pelo rejeito bruto, cerca de 4%. Já os materiais Ac700 e Et500, em 3 horas de experimento, adsorveram valores intermediários do contaminante, cerca de 7%. Porém, em 24 horas a porcentagem de EE adsorvido pelo Et500 diminui para 2%. Isso pode relacionar-se a saturação dos sítios de adsorção e possível dessorção do hormônio, já que para esse material a formação de estruturas de carbono foi muito pequena.

Al-Khateeb *et al.*¹³⁵ reportaram remoções de 91% para EE utilizando NTCs. Porém, o estudo foi realizado adicionando-se 100 mg de um material comercial e previamente purificado, a 10 mL de uma solução 5 mg L⁻¹ de EE. Resumindo, os autores utilizaram uma proporção massa de adsorvente por concentração de adsorvato, vinte vezes maior que a realizada nesse trabalho.

É importante destacar que, os materiais sintetizados aqui, não sofreram nenhum tipo de purificação. Por isso apresentam consideráveis teores da matriz catalisadora, que como já discutido no capítulo 4, pode ser a causa de suas baixas áreas superficiais, (tabela 5 e 8). Esse parâmetro, deve estar influenciando na capacidade de sorção dos NTCs, já que a área da superfície é um fator importante em processos de adsorção.⁶⁰

Para obter informações mais claras sobre o tipo de sorção envolvida nesses sistemas, foi realizado o estudo cinético e isotermas de adsorção. As etapas analíticas utilizadas para a obtenção dos dados, ocorreram apenas para os quatro materiais que apresentaram os melhores teores de remoção: Ac900, Ac800, Et700 e Et600.

5.2 Estudo Cinético

Como descrito na metodologia, o estudo cinético foi realizado nas mesmas condições de massa, volume e concentração do teste de contato. As leituras dos espectros de absorção deram-se no tempo inicial ($t = 0$) e em tempos pré-determinados até o final de vinte e quatro horas ($t = 1440$ min). Assim, obteve-se a quantidade adsorvida de EE para cada material em um tempo t específico (q_t). Os resultados desse estudo encontram-se na figura 42.

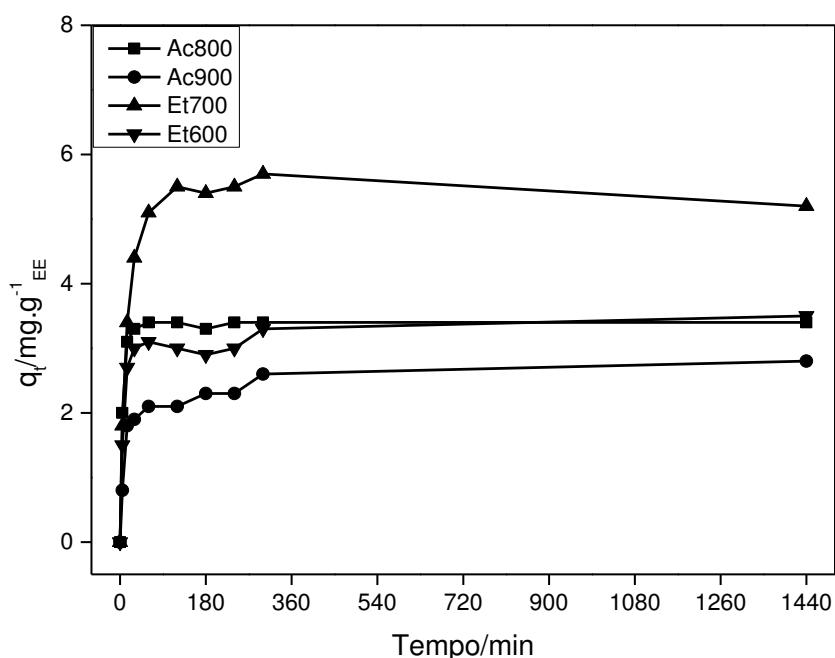


Figura 42: Estudo cinético de adsorção de EE, concentração de 20 mg L^{-1} , $\text{pH} = 6$, por 10 mg dos compósitos Ac800, Ac800, Et700 e Et600.

É possível observar que os quatro materiais apresentaram um comportamento similar, ocorrendo um acréscimo rápido de quantidade de hormônio adsorvida nos primeiros 60 minutos. Além disso, em todos os casos os sistemas atingem o equilíbrio a cerca de 180 minutos (3 horas) de experimento.

A quantidade de EE adsorvida por grama de material (q_t) no tempo de equilíbrio (180 minutos), variaram de $2,2 \text{ mg g}^{-1}$ para o compósito menos eficiente (Ac900) a $5,4 \text{ mg g}^{-1}$ para o mais efetivo (Et700). Os resultados obtidos mostraram-se superiores aos relatados por Al-Kateeb *et al.*¹³⁵ Nesse trabalho, apesar dos autores reportarem

remoções de 91%, a quantidade de EE adsorvida nos NTCs comerciais foi igual a $0,472 \text{ mg g}^{-1}$ no tempo de equilíbrio cinético.

Considerando-se que as estruturas de carbono presentes nos materiais são as responsáveis pela adsorção do contaminante, foram calculados valores de q_t normalizados em relação ao teor de carbono (q_{tC}) presente nos compósitos. Para isso utilizou-se os dados obtidos por CHN, apresentados no capítulo 4. O tratamento pode ser observado na figura 43.

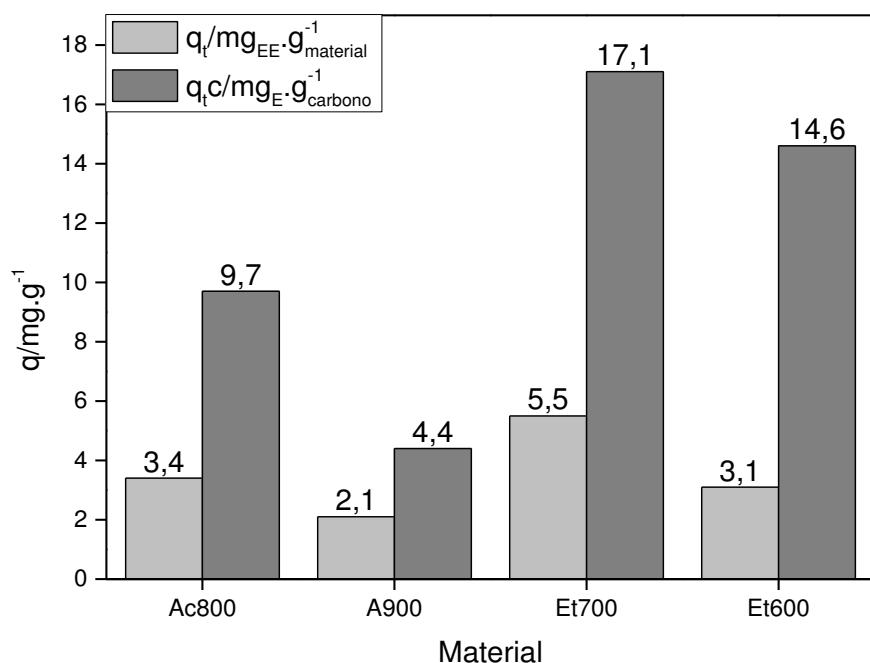


Figura 43: Comparação entre os valores de EE adsorvido, concentração 20 mg L^{-1} , pH = 6, por 10 mg dos compósitos (q_t) e normalização pelo teor de carbono (q_{tC}) no tempo de equilíbrio (180 min).

Nota-se que os valores obtidos de remoção de hormônio, em mg de EE por g de carbono formado variaram de $4,4 \text{ mg g}^{-1}$ para o material menos eficiente (Ac900) e $17,1 \text{ mg g}^{-1}$ para o melhor material (Et700). Purceno *et al.*⁴⁰ mostraram em seu estudo, conduzido em condições muito próximas às desse trabalho (25 mL de uma solução 10 mg L^{-1} de EE e 5 mg de adsorvente), que para NTCs purificados com área superficial de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a adsorção máxima de EE seria cerca de 30 mg g^{-1} . Assim, os valores encontrados aqui podem ser considerados positivos, principalmente porque esses materiais não foram purificados e apresentam áreas superficiais quase 100 vezes menores que os reportados na literatura.⁹

Para compreender o tipo de mecanismo envolvido nas reações de adsorção dos materiais com o hormônio, os dados experimentais foram testados a partir de dois modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.⁶⁰ Os resultados da regressão linear para cada caso estão apresentados nas figuras 44.

$$\begin{array}{ll} y_{Ac800} = -0,0809x + 0,5895 ; R^2 = 0,8793 & y_{Ac800} = 0,29434x + 0,41725 ; R^2 = 0,9993 \\ y_{Ac900} = -0,0399x + 0,4323 ; R^2 = 0,8284 & y_{Ac900} = 0,4309x + 3,1217 ; R^2 = 0,9964 \\ y_{Et700} = -0,04368x + 1,53908 ; R^2 = 0,98236 & y_{Et700} = -0,04368x + 1,63344 ; R^2 = 0,9984 \\ y_{Et600} = -0,04286x + 0,64712 ; R^2 = 0,72911 & y_{Et600} = 0,33908x + 0,2564 ; R^2 = 0,9980 \end{array}$$

Figura 44: Ajustes dos modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem para EE, pH = 6 e concentração 20 mg L⁻¹, na adsorção pelos compósitos.

Como pode ser observado, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou os maiores coeficientes de correlação (R^2) para os quatro sistemas, adequando-se melhor aos resultados experimentais. Isso significa que a velocidade de adsorção, pode depender tanto da massa de adsorvente, como da concentração do adsorvato.^{60; 78; 136} Já em sistemas governados por pseudo-primeira ordem, a velocidade da reação tende a depender apenas de um desses fatores, geralmente da concentração do adsorvato.^{60; 137}

Os parâmetros relacionados ao modelo de pseudo-segunda ordem foram calculados e estão apresentados na tabela 10, em que K_2 é a constante cinética, q_e é a quantidade teórica máxima adsorvida de EE no equilíbrio e h é a velocidade de adsorção inicial obtida por $K_2(q_e)^2$.

Tabela 9: Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Material	Parâmetros Pseudo-segunda ordem		
	$q_e/\text{mg g}^{-1}$	$K_2/\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	$h/\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$
Ac900	2,321	$5,796 \times 10^{-1}$	3,122
Ac800	3,397	$2,076 \times 10^{-1}$	2,397
Et700	5,753	$1,849 \times 10^{-2}$	0,6122
Et600	2,949	$4,484 \times 10^{-1}$	3,900

Nota-se que os valores calculados de q_e para cada material, de acordo com esse modelo, foram próximos aos experimentais (figura 43), com erros relativos iguais a 2,0 %, 1,7 %, 4,8 % e 1,7% para Ac900, Ac800, Et700 e Et600, respectivamente. Os resultados ainda confirmaram que o compósito Et700 foi mais efetivo para a adsorção do contaminante. Apesar disso, maiores valores de K_2 e h são observados para os demais materiais. Isso indica que para Ac800, Ac900 e Et600 a adsorção inicial foi mais acelerada, porém ela acaba entrando em equilíbrio mais rapidamente para um q_e menor.^{60; 78}

5.3 Isotermas de sorção

As isotermas experimentais de sorção foram obtidas em batelada e a temperatura ambiente. Os resultados foram construídos em termo de quantidade adsorvida de EE (q_e) por concentração de equilíbrio (C_e) e estão apresentados na figura 45. Nota-se que apesar das concentrações aplicadas não terem sido suficientes para que todas as curvas atingissem o patamar de isotermas, elas possuem um perfil típico de processos favoráveis.⁶⁰

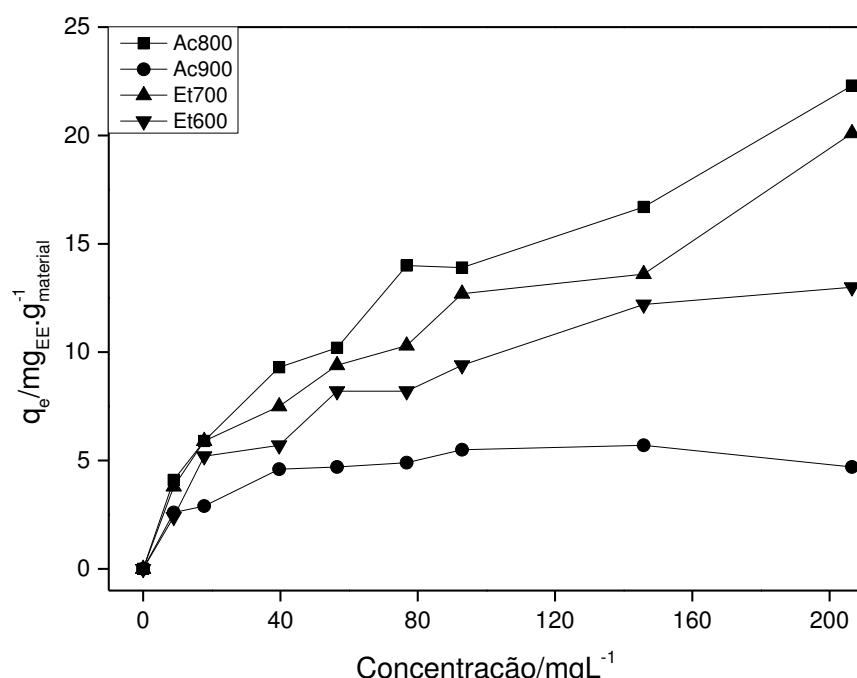


Figura 45: Isotermas de adsorção de EE, pH 6, 25 °C, para compósitos Ac800, Ac900, Et700 e Et600.

Utilizando-se o último ponto de cada isoterma, foram obtidas as quantidades de adsorção de EE (q_e) considerando a maior concentração utilizada (200 mg L^{-1}).¹³⁸ Assim como no estudo cinético, esses valores foram normalizados pelo teor de carbono formado nos materiais (q_{eC}), considerando-se que as estruturas de carbono são as responsáveis pela adsorção. Os resultados para o q_e e o q_{eC} normalizado podem ser observados na figura 46.

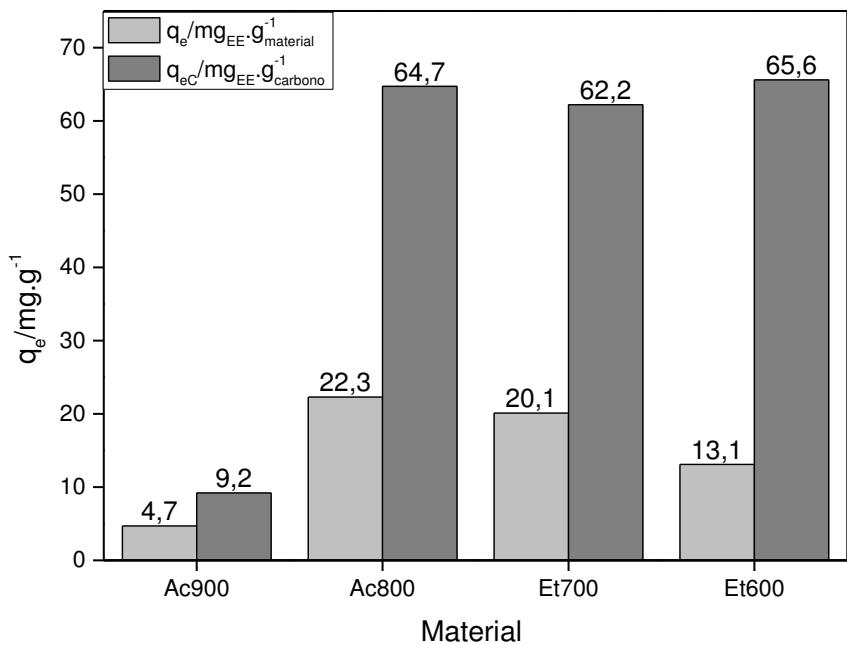


Figura 46: Comparação entre a quantidade de EE adsorvido, concentração 200 mg/L, pH = 6, 25 °C, por 10 mg dos compósitos (q_e) e normalizado por seus teores de carbono (q_{ec}).

Nota-se que Ac900 foi o compósito que apresentou menor capacidade adsorptiva ($4,7 \text{ mg g}^{-1}$), mesmo possuindo maior teor de carbono formado (51,1%). Além disso, seu q_{ec} também foi inferior aos demais ($9,2 \text{ mg g}^{-1}$). Acredita-se que a baixa área superficial desse material ($10,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em relação aos outros, pode ter diminuído a sua capacidade de adsorção.⁹

Quanto aos demais, mesmo Ac800 tratando-se de um material mais defeituoso que os da série etileno, ele demonstrou valor maior ($22,3 \text{ mg g}^{-1}$) que Et600 ($13,1 \text{ mg g}^{-1}$) e bem próxima a Et700 ($20,1 \text{ mg g}^{-1}$). Já em relação à capacidade adsorptiva normalizada pelo teor de carbono formado os três foram bem próximos, com cerca de $64,7 \text{ mg g}^{-1}$, $65,6 \text{ mg g}^{-1}$ e $62,2 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Propõe-se que dois fatores distintos podem estar competindo e influenciando os resultados observados. São eles: o grau de estruturação dos materiais e a capacidade dispersiva dos mesmos na solução de hormônio.

Como já discutido, os materiais formados a partir de etileno apresentaram formação de MWCNTs clássicos, que podem estabelecer interações π - π mais fortes com contaminantes orgânicos como o EE.^{10; 24} Além disso, apresentam maiores

valores de área superficial ($27,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Et700 e $24,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Et600) e diâmetro de poros (5,9 nm para Et700 e 12,2 nm para Et600), fatores muito importantes em processos de adsorção por NTCs.⁹ Entretanto são materiais muito apolares e hidrofóbicos. Consequentemente, não apresentam uma boa dispersão em solventes polares e aglomeram com facilidade.^{24; 40}

Já os materiais da série da acetonitrila, devido as características já discutidas da própria fonte, apresentam estruturas mais desorganizadas, além de maiores proporções de carbono amorfó.³⁹ Porém, a presença do nitrogênio na estrutura grafítica, pode aumentar a polaridade desses materiais e como consequência eles podem possuir melhores dispersões em sistemas polares⁴⁰, como a solução aquosa na qual ocorreram os testes de adsorção aqui estudados.

Logo, é possível concluir que para a aplicação aqui estudada, o uso de uma fonte mais barata e com propriedades dopantes na síntese dos materiais carbonáceos, compensou a baixa organização dos mesmos em comparação com os da série etileno, que se trata de uma fonte mais cara.

Uma busca na literatura a fim de comparar os resultados obtidos aqui com os de outros pesquisadores mostrou que existem poucos estudos relatando a remoção do 17 α -etinilestradiol por meio de NTCs. Porém, dois trabalhos realizados por Joseph *et al.*^{25; 139} merecem destaque. Eles utilizaram SWCNTs comerciais e obtiveram remoções de 35 mg g^{-1} para águas salobras artificiais e 120 mg g^{-1} em lixiviados de aterro sanitário. Ressalta-se que NTCs de parede única são muito bem estruturados e possuem elevada área superficial. Entretanto, sua síntese por CVD é complicada, pois exige temperaturas elevadas e fontes de carbono mais estáveis.^{6; 7} Isso faz com que sua produção seja realizada em grande maioria por técnicas mais caras.^{7; 26}

Comparando os resultados obtidos com aqueles apresentados por outros materiais carbonáceos, como, por exemplo, carvão ativado sintetizado por pirólise de resíduos agrícolas, Rovani *et. al*⁷⁵ obtiveram remoções de hormônio iguais a $7,88 \text{ mg g}^{-1}$. Utilizando óxido de grafeno reduzido, Luo *et al.*¹³⁶ reportaram remoções máximas de $35,7 \text{ mg g}^{-1}$. Porém, o tempo de equilíbrio cinético foi de 6 horas, o dobro do obtido nesse trabalho.

Vale ressaltar que os compósitos aqui sintetizados foram obtidos a partir de um método simples e com fontes de baixo custo. Além disso, partiu-se de um rejeito

produzido em grande escala pela indústria ferrífera brasileira,^{4; 51} sendo por si só um grave problema ambiental.

A fim de compreender o tipo de adsorção envolvida nos processos de remoção estudados, os dados experimentais foram ajustados a partir dos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich.^{60; 140} Sabe-se que quando ao dados obtidos adequam-se melhor a Langmuir, pode-se concluir que a adsorção é em monocamada, ou seja, o adsorvente interage apenas com a superfície do adsorvato. Já para sistemas que se adequam melhor à Freundlich a adsorção ocorre em multicamada, indicando que o adsorvente interage com a superfície do adsorvato e posteriormente com suas próprias moléculas adsorvidas.^{25; 60; 140}

Os resultados da regressão linear para ambos os modelos, podem ser observados na figura 47. Pelos resultados do coeficiente de correlação linear (R^2), nota-se que os dados experimentais adequaram-se melhor ao modelo de Freundlich. Logo, a adsorção em todos os sistemas é do tipo multicamada.

$$y_{Ac800} = 0,9457x + 0,0623; R^2 = 0,8793$$

$$y_{Ac900} = 1,4094x + 0,1857; R^2 = 0,9290$$

$$y_{Et700} = 1,0062x + 0,0744; R^2 = 0,9208$$

$$y_{Et600} = 2,1710x + 0,0755; R^2 = 0,9275$$

$$y_{Ac800} = 0,4683x + 0,1399; R^2 = 0,9868$$

$$y_{Ac900} = 0,11101x + 0,1857; R^2 = 0,9888$$

$$y_{Et700} = 0,4306x + 0,2687; R^2 = 0,9591$$

$$y_{Et600} = 0,4706x + 0,0918; R^2 = 0,9514$$

Figura 47: Ajuste dos modelos de Langmuir (a), e Freundlich (b) para EE, em pH = 6, 25 °C, na adsorção pelos compósitos Ac800, Ac900, Et700 e Et600.

Os dados experimentais, permitiram ainda determinar os parâmetros termodinâmicos para os modelos estudados e estão representados na tabela 11. O modelo de Langmuir fornece os parâmetros capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) e constante de Langmuir (K_L). O modelo Freundlich permite conhecer parâmetros como a constante de Freundlich (K_F) e uma outra constante (n) que está relacionada a heterogeneidade da superfície. A adsorção favorável é alcançada quando n está entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n , mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorvato.^{60; 140}

Observa-se que apesar de Ac900 apresentar maior valor de n , ele foi o que demonstrou menor quantidade de EE adsorvido cerca de $4,7 \text{ mg g}^{-1}$ (figura 46). Essa diferença pode estar relacionada à baixa área superficial desse material em comparação aos demais. Assim, apesar da possuir boa interação com o hormônio, sua área baixa diminuiu a capacidade de sorção.

Tabela 10: Parâmetros relacionados aos modelos teóricos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

	Parâmetros					
	Langmuir			Freundlich		
Materiais	R^2	$q_{\max}/ (\text{mg g}^{-1})$	$K_L/ (\text{L mg}^{-1})$	R^2	$K_F/ \text{mg g}^{-1}$	n
Ac900	0,8751	5,385	$1,317 \times 10^{-1}$	0,9888	1,380	9,008
Ac800	0,9289	16,049	$6,588 \times 10^{-2}$	0,9868	1,884	2,135
Et700	0,9209	13,45	$7,390 \times 10^{-2}$	0,9591	1,856	2,322
Et600	0,9275	13,24	$3,479 \times 10^{-2}$	0,9514	1,235	2,125

Em sua revisão, Rangabhasheyam *et al.*¹⁴⁰ discutem que o modelo de Langmuir, baseia-se na hipótese de que todos os pontos da superfície do adsorvente são idênticos e energeticamente favorecidos. Logo, ele se adequa melhor à adsorventes que são homogeneousmente estruturados. Já o modelo de Freundlich é aplicável à adsorções que ocorrem em superfícies heterogêneas.

Pelos resultados de caracterização apresentados no capítulo 4, sabe-se que os materiais aplicados, apesar de terem formados NTCs bem estruturados, são bem heterogêneos. Eles possuem impurezas oriundas da matriz catalisadora, como fases

de ferro e quartzo. E estruturas mistas para uma mesma temperatura CVD, como evidenciado pelas micrografias de transmissão (Figuras 20, 31 e 32).

Além disso, nanotubos de carbono, principalmente os MWCNTs são conhecidos por não apresentarem todos os sítios de adsorção idênticos, devido por exemplo agregação das múltiplas paredes que por si só são “defeitos” estruturais¹²³. Essa diferença entre os sítios fica evidenciada pela figura 7 apresentada no capítulo 2 deste trabalho, onde demonstrou-se que NTCs apresentam pelo menos quatro regiões possíveis para a adsorção. Logo, essas características estruturais corroboram para que a adsorção nesses materiais ocorra como sugere o modelo de Freundlich.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Conclui-se que, por meio do estudo realizado neste trabalho, foi possível transformar um rejeito de minério de ferro bruto em compósitos baseados em nanotubos de carbono, material de extremo interesse econômico e tecnológico. No total, foram obtidos oito compostos, sendo que quatro deles (Ac900, Ac800, Et700 e Et600) apresentaram morfologia e estruturação comparáveis à outros NTCs encontrados na literatura. Além dos clássicos MWCNTs, sintetizados a partir de etileno, o uso de acetonitrila permitiu obter nanotubos dopados com nitrogênio. Esses NMCs vêm ganhando bastante destaque na ciência de materiais, devidos às suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas.

Outra característica interessante deste trabalho foi a utilização de CVD em um sistema de leito fluidizado para a produção de todos os materiais. Essa metodologia, tem potencial para produzir NTCs em grande escala.

Também foi possível testar a capacidade adsorptiva dos compósitos frente ao contaminante emergente 17 α -Etinilestradiol. Os resultados foram positivos, principalmente para Ac800, Et700 e Et600, quando comparados a NTCs e outros materiais relatados na literatura.

O estudo cinético e de isoterma de sorção, possibilitou conhecer mais sobre os mecanismos envolvidos. O modelo cinético que mais se adequou ao sistema foi o de pseudo-segunda ordem, assim concluiu-se que a velocidade da reação depende tanto da concentração do EE como da massa de material. Quanto à isoterma, o modelo de Freundlich foi mais adequado. Logo, a adsorção ocorre em múltiplas camada, o que é corroborado pelas características estruturais dos materiais sintetizados.

Como perspectivas futuras, pretende-se realizar a purificação desses compostos. Assim será possível comparar as características dos materiais puros com as dos compósitos, conhecendo um pouco melhor suas propriedades morfológicas, estruturais e valores de área BET para os NTCs.

Posteriormente, repetir os testes com EE para os materiais purificados e assim ter uma melhor compreensão sobre o real papel do carbono na adsorção desse contaminante. Junto a esse estudo, será necessário verificar também se os custos envolvidos nos processos de purificação e a geração de novos rejeitos podem ser justificados pela melhora na adsorção.

Além disso, a metodologia estudada neste trabalho poderá ser aplicada em rejeitos produzidos em outras etapas da mineração de ferro. Os mais ricos em óxidos de silício, por exemplo, podem ser testados a fim de verificar se o maior teor de suporte melhora ou não a qualidade e morfologia dos nanomateriais de carbono sintetizados.

Outra possibilidade é utilização de rejeitos relacionados a mineração de níquel e cobalto. Ambos os metais são amplamente utilizados em CVD para a produção de nanomateriais de carbono. E apesar da mineração dos mesmos não serem tão explorados no Brasil como a de ferro, seus processos de beneficiamento também são fontes de rejeito.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ IBRAM. **Informações e análise da economia mineral brasileira.** Brasília 2012.
- ² WOLFF, A. P. **Caracterização de Rejeito de Minério de Ferro de minas da VALE.** 2009. Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto
- ³ IBAMA. **Laudo Técnico Preliminar Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. Novembro de 2015.**
- ⁴ FONTES, W. C. et al. Mortars for laying and coating produced with iron ore tailings from tailing dams. **Construction and Building Materials**, v. 112, n. Supplement C, p. 988-995, 2016.
- ⁵ TEIXEIRA, A. P. C. et al. Iron: a versatile element to produce materials for environmental applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1579-1593, 2012.
- ⁶ SHAH, K. A.; TALI, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 67-82, 2016.
- ⁷ TESSONNIER, J. P.; SU DANG, S. Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. **ChemSusChem**, v. 4, n. 7, p. 824-847, 2011.
- ⁸ SHUKRULLAH, S. et al. Parametric study on vapor-solid-solid growth mechanism of multiwalled carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 176, p. 32-43, 2016.
- ⁹ REN, X. et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2, p. 395-410, 2011.
- ¹⁰ YU, J.-G. et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. **Science of The Total Environment**, v. 482-483, p. 241-251, 2014.
- ¹¹ GISLAINE, G.; WILSON, F. J. Interferentes endócrinos no ambiente Endocrine disruptors in the environment. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

- ¹² WANG, Y. et al. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor. **Chemical Physics Letters**, v. 364, n. 5, p. 568-572, 2002.
- ¹³ SEE, C. H.; HARRIS, A. T. A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 4, p. 997-1012, 2007.
- ¹⁴ DANAFAR, F. et al. Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1, p. 37-48, 2009.
- ¹⁵ BARREIROS, L. et al. Analysis of 17- β -estradiol and 17- α -ethinylestradiol in biological and environmental matrices — A review. **Microchemical Journal**, v. 126, p. 243-262, 2016.
- ¹⁶ KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.
- ¹⁷ IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.
- ¹⁸ GUPTA, S.; MURTHY, C. N.; PRABHA, C. R. Recent advances in carbon nanotube based electrochemical biosensors. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 687-703, 2018.
- ¹⁹ PENG, L.-M.; ZHANG, Z.; WANG, S. Carbon nanotube electronics: recent advances. **Materials Today**, v. 17, n. 9, p. 433-442, 2014.
- ²⁰ SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 337-358, 2003.
- ²¹ ARIHARAN, A.; VISWANATHAN, B.; NANDHAKUMAR, V. Nitrogen-incorporated carbon nanotube derived from polystyrene and polypyrrole as hydrogen storage material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 10, p. 5077-5088, 2018.
- ²² CAI, S.-Y.; KONG, J.-L. Advance in Research on Carbon Nanotubes as Diagnostic and Therapeutic Agents for Tumor. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 37, n. 8, p. 1240-1246, 2009.
- ²³ IHSANULLAH et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141-161, 2016.

- 24 GUPTA, V. K. et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 193-194, p. 24-34, 2013.
- 25 JOSEPH, L. et al. Adsorption of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. **Desalination**, v. 281, p. 68-74, 2011.
- 26 ZENG, Q.; LI, Z.; ZHOU, Y. Synthesis and Application of Carbon Nanotubes. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 235-246, 2006.
- 27 MUBARAK, N. M. et al. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1186-1197, 2014.
- 28 ANDO, Y.; ZHAO, X. **Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method**. 2006.
- 29 ARORA, N.; SHARMA, N. N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. **Diamond and Related Materials**, v. 50, p. 135-150, 2014.
- 30 JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Applied Physics A**, v. 67, n. 1, p. 1-9, 1998.
- 31 SILVA, H. V. D. **Síntese e caracterização de nanomateriais de carbono e suas aplicações na adsorção de contaminantes ambientais e como eletrodos em supercapacitores** 2016. Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais
- 32 VAHLAS, C. et al. Principles and applications of CVD powder technology. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 53, n. 1, p. 1-72, 2006.
- 33 JOURDAIN, V.; BICHARA, C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 58, p. 2-39, 2013.
- 34 MACKENZIE, K. J.; DUNENS, O. M.; HARRIS, A. T. An Updated Review of Synthesis Parameters and Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes in Fluidized Beds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 11, p. 5323-5338, 2010.

- 35 ALEXIADIS, V. I.; VERYKIOS, X. E. Influence of structural and preparation parameters of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, n. 2, p. 528-535, 2009.
- 36 MORANÇAIS, A. et al. A parametric study of the large scale production of multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 45, n. 3, p. 624-635, 2007.
- 37 AYALA, P. et al. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 575-586, 2010.
- 38 SVINTSITSKIY, D. A. et al. Spectroscopic study of nitrogen distribution in N-doped carbon nanotubes and nanofibers synthesized by catalytic ethylene-ammonia decomposition. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 1273-1284, 2018.
- 39 MOMBESHORA, E. T. et al. Some perspectives on nitrogen-doped carbon nanotube synthesis from acetonitrile and N,N'-dimethylformamide mixtures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 199, p. 435-453, 2017.
- 40 PURCENO, A. D. et al. Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: powerful tensioactive nanostructures. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 294-300, 2015.
- 41 MANDUMPAL, J.; GEMMING, S.; SEIFERT, G. Curvature effects of nitrogen on graphitic sheets: Structures and energetics. **Chemical Physics Letters**, v. 447, n. 1, p. 115-120, 2007.
- 42 BROWNLIE, L.; SHAPTER, J. Advances in carbon nanotube n-type doping: Methods, analysis and applications. **Carbon**, v. 126, p. 257-270, 2018.
- 43 SUMPTER, B. G. et al. Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube Growth: Diameter Reduction, Metallicity, Bundle Dispersability, and Bamboo-like Structure Formation. **ACS Nano**, v. 1, n. 4, p. 369-375, 2007.
- 44 LIU, J. et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes with tunable structure and high yield produced by ultrasonic spray pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7837-7844, 2011.
- 45 DA SILVA, H. et al. **Direct Synthesis of Porous Carbon Materials Prepared from Diethyldithiocarbamate Metal Complexes and Their Electrochemical Behavior.** 2018.

- ⁴⁶ ZHU, L. et al. Aligned Carbon Nanotube Stacks by Water-Assisted Selective Etching. **Nano Letters**, v. 5, n. 12, p. 2641-2645, 2005.
- ⁴⁷ ANNU, A. et al. Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 970-982, 2017.
- ⁴⁸ MAGHSOODI, S.; KHODADADI, A.; MORTAZAVI, Y. A novel continuous process for synthesis of carbon nanotubes using iron floating catalyst and MgO particles for CVD of methane in a fluidized bed reactor. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 9, p. 2769-2774, 2010.
- ⁴⁹ LASSÈGUE, P. et al. Decoration of Carbon Nanotubes by Semiconducting or Metallic Nanoparticles using Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 33, p. 322-332, 2016.
- ⁵⁰ IBRAM. **Informações e análises da economia mineral brasileira** 2010.
- ⁵¹ IPEA. **Diagnóstico dos resíduos sólidos da atividade de mineração de substâncias não energéticas: Relatório de pesquisa** 2012.
- ⁵² G1. Barragem se rompe, e enxurrada de lama destrói distrito de Mariana. 2015. Disponível em: < <http://g1.globo.com/minas-gerais/noticia/2015/11/barragem-de-rejeitos-se-rompe-em-districto-de-mariana.html> >.
- ⁵³ SAMARCO. Rompimento da barragem de Fundão. Disponível em: < <https://www.samarco.com/rompimento-da-barragem-de-fundao/> >.
- ⁵⁴ ANDRADE, L. C. R. **Caracterização de rejeitos de mineração de ferro, in natura e segregados, para aplicação como material de construção civil.** 2014. Programa de Pós Graduação Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa
- ⁵⁵ ZHU, H. Y. et al. Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized γ-Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5063-5069, 2010.
- ⁵⁶ GONG, J.-L. et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, p. 1517-1522, 2009.

- 57 TEIXEIRA, A. P. C. et al. Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethynodiol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248-249, n. Supplement C, p. 295-302, 2013.
- 58 PURCENO, A. D. et al. Hybrid magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotube/nanofibers and layered silicates fragments as efficient adsorbent for ethynodiol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 379, n. 1, p. 84-88, 2012.
- 59 SILVA, C. R. et al. Use of Amphiphilic Composites based on Clay/Carbon Nanofibers as Fillers in UHMWPE. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 278-284, 2018.
- 60 FERREIRA, R. N. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Universidade Federal do Ceará: 2014.
- 61 TIZAOUUI, C.; FREDJ, S. B.; MONSER, L. Polyamide-6 for the removal and recovery of the estrogenic endocrine disruptors estrone, 17 β -estradiol, 17 α -ethynodiol and the oxidation product 2-hydroxyestradiol in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 98-105, 2017.
- 62 KONDRATYUK, P. et al. Observation of a One-Dimensional Adsorption Site on Carbon Nanotubes: Adsorption of Alkanes of Different Molecular Lengths. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 44, p. 20999-21005, 2005.
- 63 KONDRATYUK, P.; YATES, J. T. Desorption kinetic detection of different adsorption sites on opened carbon single walled nanotubes: The adsorption of n-nonane and CCl₄. **Chemical Physics Letters**, v. 410, n. 4, p. 324-329, 2005.
- 64 SOUZA FILHO, A. G. D.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.
- 65 DIAMANTI-KANDARAKIS, E. et al. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 4, p. 293-342, 2009.
- 66 SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. **Environmental Pollution**, v. 165, p. 38-58, 2012.
- 67 SUN, W. et al. Effect of inorganic nanoparticles on 17 β -estradiol and 17 α -ethynodiol adsorption by multi-walled carbon nanotubes. **Environmental Pollution**, v. 205, n. Supplement C, p. 111-120, 2015.

- 68 JOHNSON, A. C.; WILLIAMS, R. J. A Model To Estimate Influent and Effluent Concentrations of Estradiol, Estrone, and Ethinylestradiol at Sewage Treatment Works. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 13, p. 3649-3658, 2004.
- 69 SILVA DE ASSIS, H. C. et al. Estrogen-like Effects in Male Goldfish Co-exposed to Fluoxetine and 17 Alpha-Ethinylestradiol. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 10, p. 5372-5382, 2013.
- 70 CUNHA, D. L. D. et al. Regulamentação do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 32, 2016.
- 71 NGHIEM, L. D. et al. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 242, n. 1, p. 37-45, 2004.
- 72 LIU, B.; LIU, X. Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. **Science of The Total Environment**, v. 320, n. 2, p. 269-274, 2004.
- 73 ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 20, p. 5476-5483, 2004.
- 74 REN, Y.-X. et al. A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2341-2348, 2007.
- 75 ROVANI, S. et al. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311-320, 2014.
- 76 HAN, J. et al. Adsorption of ethinylestradiol (EE2) on polyamide 612: Molecular modeling and effects of water chemistry. **Water Research**, v. 47, n. 7, p. 2273-2284, 2013.
- 77 LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.
- 78 SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016.

- 79 LANGMUIR, I. THE DISSOCIATION OF HYDROGEN INTO ATOMS. III. THE MECHANISM OF THE REACTION. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.
- 80 MURAD, E. The characterization of soils, clays, and clay firing products. **Hyperfine Interactions**, v. 111, n. 1, p. 251-259, 1998.
- 81 CURI, N. et al. **Espectroscopia Mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo**. Química Nova. 2008.
- 82 Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents. **Clay Minerals**, v. 45, n. 4, p. 413-430, 2010.
- 83 NEUMANN, R.; AVELAR, A. N.; DA COSTA, G. M. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing. **Minerals Engineering**, v. 55, p. 80-86, 2014.
- 84 SUZDALEV, P. et al. Magnetic Phase Transitions in Nanosystems: Role of Size Effects, Intercluster Interactions and Defects. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 5, p. 485-495, 2003.
- 85 NASCIMENTO, H. N. **Caracterização tecnológica de materiais estéreis com elevado teor de PPC e P da Mina de Alegria da SAMARCO MINERAÇÃO S.A.** 2014. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais
- 86 DE FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, n. 2, p. 117-121, 2007.
- 87 BROLLY, C.; PARRELL, J.; BOWDEN, S. Raman spectroscopy: Caution when interpreting organic carbon from oxidising environments. **Planetary and Space Science**, v. 121, p. 53-59, 2016.
- 88 DAS, S.; HENDRY, M. J. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. **Chemical Geology**, v. 290, n. 3, p. 101-108, 2011.
- 89 LIU, H. et al. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 115-121, 2013.

- 90 ZHAO, M.-Q. et al. Embedded High Density Metal Nanoparticles with Extraordinary Thermal Stability Derived from Guest–Host Mediated Layered Double Hydroxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 42, p. 14739-14741, 2010.
- 91 HAO, Y. et al. The effect of hydrogen on the formation of nitrogen-doped carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of acetonitrile. **Chemical Physics Letters**, v. 380, n. 3, p. 347-351, 2003.
- 92 PILATOS, G. et al. Carbon nanotubes growth on expanded perlite particles via CVD method: The influence of the substrate morphology. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 106-114, 2016.
- 93 KIM, K.-E. et al. Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene. **Chemical Physics Letters**, v. 401, n. 4, p. 459-464, 2005.
- 94 YAO, D. et al. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from real-world waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 584-597, 2018.
- 95 ZHAO, N. Q. et al. Amorphous carbon nanotubes fabricated by low-temperature chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1859-1862, 2006.
- 96 GULINO, G. et al. C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1, p. 89-97, 2005.
- 97 PARK, J.-B. et al. Characterization of Fe-catalyzed carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 244, n. 2, p. 211-217, 2002.
- 98 DECK, C. P.; VECCHIO, K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams. **Carbon**, v. 44, n. 2, p. 267-275, 2006.
- 99 KUMAR, R. et al. Role of pyrolysis reaction temperature and heating-rate in the growth and morphology of carbon nanostructures. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 12, p. 229-238, 2017.
- 100 EDWARDS, E. R. et al. Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 2, p. 641-648, 2011.

- ¹⁰¹ DAVID, B. et al. Iron-Based Nanopowders Containing alpha-Fe, Fe₃C, and gamma-Fe Particles Synthesised in Microwave Torch Plasma and Investigated with Mössbauer Spectroscopy. 2011.
- ¹⁰² ZHONG, L. et al. 57Fe-Mössbauer spectroscopy and electrochemical activities of graphitic layer encapsulated iron electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 406-412, 2018.
- ¹⁰³ AMAGASA, S. et al. Mössbauer study of iron carbide nanoparticles produced by laser ablation in alcohols. **Hyperfine Interactions**, v. 237, n. 1, p. 110, 2016.
- ¹⁰⁴ RON, M. et al. On the Mössbauer study of cementite. **Physics Letters**, v. 20, n. 5, p. 481-483, 1966.
- ¹⁰⁵ BEYSSAC, O. et al. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 10, p. 2267-2276, 2003.
- ¹⁰⁶ WANG, Y.; ALSMEYER, D. C.; MCCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. **Chemistry of Materials**, v. 2, n. 5, p. 557-563, 1990.
- ¹⁰⁷ ZHAO, X. et al. Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14, p. 2550-2552, 2002.
- ¹⁰⁸ LUO, Z. et al. The origin of sub-bands in the Raman D-band of graphene. **Carbon**, v. 50, n. 11, p. 4252-4258, 2012.
- ¹⁰⁹ BOKOBZA, L.; BRUNEL, J.-L.; COUZI, M. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 74, p. 57-63, 2014.
- ¹¹⁰ PAWLITA, M.; ROUZAUD, J.-N.; DUBER, S. Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 84, p. 479-490, 2015.
- ¹¹¹ SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731-1742, 2005.

- ¹¹² MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5, p. 51-87, 2009.
- ¹¹³ DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005.
- ¹¹⁴ FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1, p. 47-57, 2007.
- ¹¹⁵ KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances**, v. 2, n. 3, p. 032183, 2012.
- ¹¹⁶ COUZI, M. et al. A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited. **Carbon**, v. 107, p. 388-394, 2016.
- ¹¹⁷ MCKEE, G. S. B.; VECCHIO, K. S. Thermogravimetric Analysis of Synthesis Variation Effects on CVD Generated Multiwalled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 3, p. 1179-1186, 2006.
- ¹¹⁸ DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833-840, 2008.
- ¹¹⁹ HOU, P. et al. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 9, p. 2526-2529, 2001.
- ¹²⁰ LI, F. et al. Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption. **Carbon**, v. 42, n. 12, p. 2375-2383, 2004.
- ¹²¹ FATHY, N. A.; LOTFY, V. F.; BASTA, A. H. Comparative study on the performance of carbon nanotubes prepared from agro- and xerogels as carbon supports. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 114-120, 2017.
- ¹²² THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. Pure and Applied Chemistry. 87: 1051 p. 2015.
- ¹²³ LEHMAN, J. H. et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2581-2602, 2011.

- ¹²⁴ MOUTOURO, L. A. **Nanotubos de carbono: preparações, desenvolvimentos, estudos e aplicação em baterias recarregáveis de íons de lítio.** 2005. Departamento de Química, Universidade Federal de São Paulo, Ribeirão Preto.
- ¹²⁵ SCRIMSHIRE, A. et al. Variable Temperature Fe-57-Mossbauer Spectroscopy Study of Nanoparticle Iron Carbides. **Croatica Chemica Acta**, v. 88, n. 4, 2015.
- ¹²⁶ LYUBUTIN, I. S. et al. Iron nanoparticles in aligned arrays of pure and nitrogen-doped carbon nanotubes. **Carbon**, v. 50, n. 7, p. 2628-2634, 2012.
- ¹²⁷ MØRUP, L. T. K. A. A. B. A. L. T. A. M. M. N. A. S. Structural and magnetic properties of core–shell iron–iron oxide nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 49, p. 13551, 2002.
- ¹²⁸ LOBIAK, E. V. et al. One-step chemical vapor deposition synthesis and supercapacitor performance of nitrogen-doped porous carbon–carbon nanotube hybrids. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, Trakehner Str. 7-9, 60487 Frankfurt am Main, Germany, v. 8, p. 2669-2679, 2017.
- ¹²⁹ SHARIFI, T. et al. Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion. **Carbon**, v. 50, n. 10, p. 3535-3541, 2012.
- ¹³⁰ BULUSHEVA, L. G. et al. Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. **physica status solidi (b)**, v. 245, n. 10, p. 1971-1974, 2008.
- ¹³¹ LIFSHITZ, A.; MORAN, A.; BIDANI, S. Thermal reactions of acetonitrile at high temperatures. Pyrolysis behind reflected shocks. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 19, n. 1, p. 61-79, 1987.
- ¹³² TANG, Y. et al. The Effect of Metal Catalyst on the Electrocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 48, p. 25213-25221, 2013.
- ¹³³ CAMPOS, M. **Investigação por espectroscopia Mossbauer das fases formadas e suas influência na resistência à corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretato.** 2009. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP) - Brasil.
- ¹³⁴ HOU, P.-X.; LIU, C.; CHENG, H.-M. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 15, p. 2003-2025, 2008.

- ¹³⁵ AL-KHATEEB, L. A. et al. Adsorption behavior of estrogenic compounds on carbon nanotubes from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 916-924, 2014.
- ¹³⁶ LUO, Z. et al. Adsorption of 17 α -ethinylestradiol from aqueous solution onto a reduced graphene oxide-magnetic composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 797-804, 2017.
- ¹³⁷ AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.
- ¹³⁸ DOMINGUES, J. T. **Desenvolvimento de um novo nanomaterial incorporado com bixina: Uma abordagem sustentável para remoção de corantes em matrizes aquosas**. 2018. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.
- ¹³⁹ JOSEPH, L. et al. Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol from landfill leachate using single-walled carbon nanotubes. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 4056-4068, 2011.
- ¹⁴⁰ RANGABHASHIYAM, S. et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014.

APÊNDICE

Apêndice I

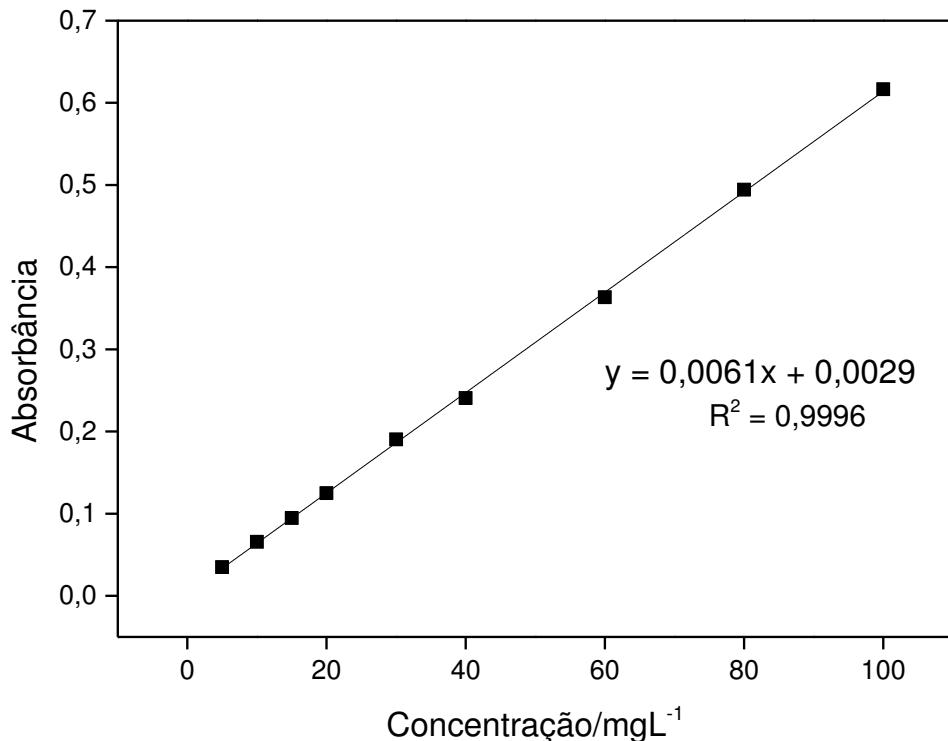


Figura AI- 1: Curva Analítica para o 17α-Etinilestradiol em pH = 6

Apêndice II

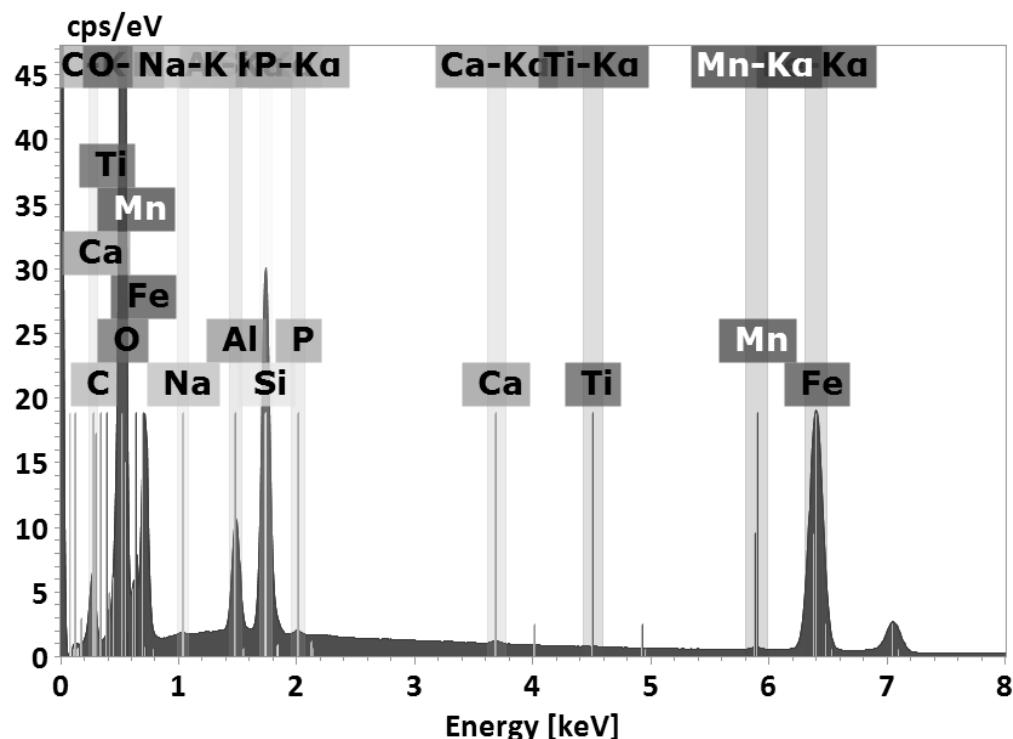
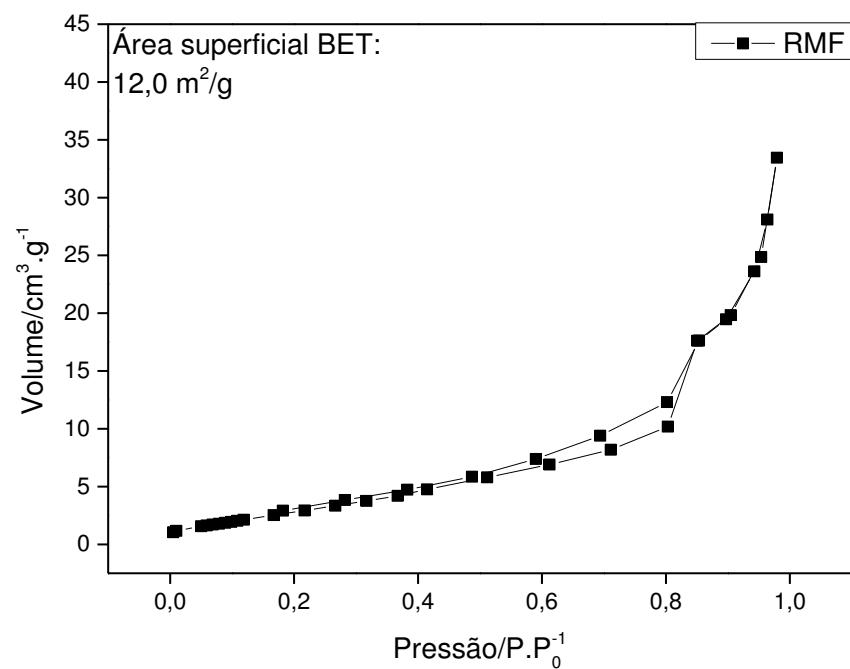
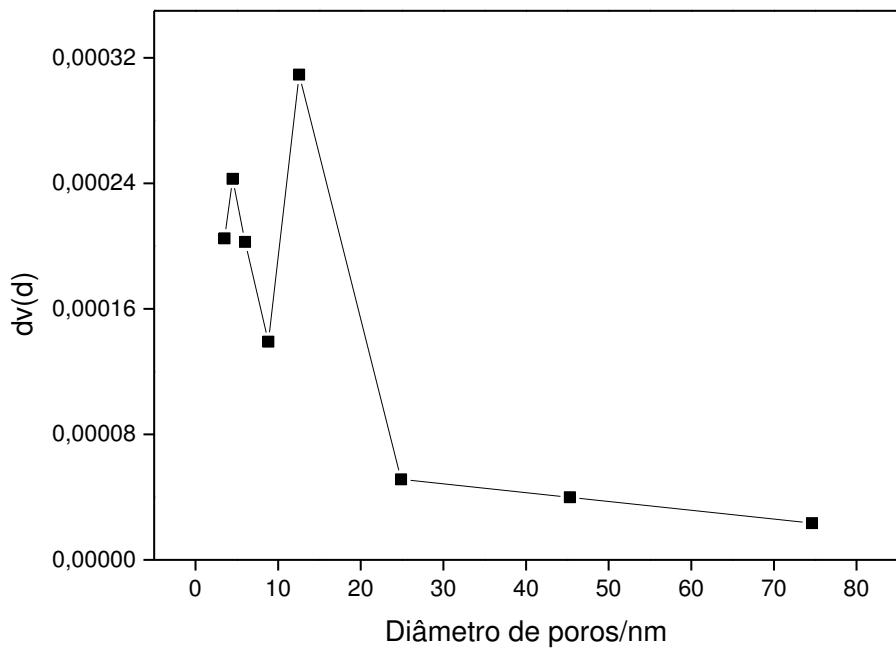


Figura AII- 1: Análise EDS para o rejeito de minério de ferro considerando as espécies que estão em baixo teor

Apêndice III



AIII- 1: Isoterma de sorção de dessorção de nitrogênio para o rejeito de minério de ferro; área superficial calculada pelo método BET.



AIII- 2: Distribuição de poros para o rejeito de minério de ferro, obtido pelo método BJH.

Apêndice IV

AIV- 1: Reator do tipo Leito Fluidizado utilizado para a produção dos materiais sintetizados nesse trabalho: a) Esquema geral do forno; b) Sistema de gás; c) Forno aberto com destaque para as 3 regiões de aquecimento; d) Sistema de escape de gases da reação; e) *Trap* por onde a fonte de carbono (quando necessário) é vaporizada.

Use of Carbon-based Nanomaterials on the Cold Agglomeration of Iron Ore Fines

Flávio de Castro DUTRA,^{1)*} Valdirene Gonzaga de RESENDE¹⁾ and Anderson DIAS²⁾

1) Ferrous Technology Center, Vale, Nova Lima-MG, 34000-000 Brazil.

2) Department of Chemistry, Federal University of Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 35400-000 Brazil.

(Received on April 27, 2018; accepted on November 1, 2018)

Cold agglomerated iron ore mini-pellets (diameter 3–8 mm) with high mechanical strength were prepared. The use of carbon-based nanomaterials (carbon nanotubes and graphite nanoplatelets) as additives to the binder (liquid sodium silicate) promoted the increase of the mechanical strength of the agglomerate to about 285%. The dispersion of the nanomaterials into the binder combined with the resting time of the dispersed material were considered key points on the formation of agglomerates with high mechanical strength. The results have shown that the solely use of ultrasonic processor is inefficient to disperse the nanomaterials into the binder. However, using a resting period of approximately fifteen days, the dispersion of the nanomaterials has improved considerably. Subsequently, the increase in the mechanical strength of the agglomerate (mini-pellet) was related to the dispersion capacity of the nanomaterials in the sodium silicate.

KEY WORDS: nanomaterials; carbon nanotubes; graphite nanoplatelets; iron ore fines; cold agglomeration; mini-pellets.

1. Introduction

Nowadays, the iron ores extracted from the Iron Quadrangle in Minas Gerais State (Brazil) are originally from friable and/or compact itabirites.^{1,2)} The obtained products are mainly composed by particles smaller than 0.15 mm (pellet feed), due to the fact that the itabirites are friable or they need to be submitted to a grinding process to release gangue and consequently concentrate the iron ore. The pellet feed needs to be agglomerated for to be used in blast furnace due to its granulometric distribution. It can be used directly in the sintering process up to 30 wt% of the sintering blend without agglomeration. However, the agglomeration of pellet feed of good chemical quality with sizes close to the sinter feed size could be an important alternative to enhance the pellet feed market. Additionally, it promotes commercial and strategic benefits such as (*i*) regulate the market avoiding discounts permission; (*ii*) chemically correct cheaper sinter feeds (without physical and chemical quality); (*iii*) allow action over the mine split (ratio between sinter feed and pellet feed); and (*iv*) allow to meet the demand of sinter feed.

Among the technological alternatives to produce the agglomerate for the use as raw material in the sintering, cold agglomeration process shows to be interesting because of its lower cost as compared to the high temperature agglomeration processes (*e.g.*, conventional pelletizing). In

this process, the agglomerate acquires mechanical strength by drying and consolidation of the binder at relatively low temperatures or at room temperature. A technology for producing cold agglomerated iron ore mini-pellets was reported by Dutra and Pimenta.³⁾ In this technology, mini-pellets with diameters between 3 and 8 mm can be produced by a mixture of pellet feed (iron ore fines with particles smaller than 0.15 mm) and sodium silicate (binder). The mini-pellet and its production process minimizes some problems that are normally faced in the cold agglomeration process, such as high dosage of binder, large period of drying/curing, low mechanical strength when in contact with water, high generation of fines during handling/transporting and after submitted to high temperatures. Later, Dutra *et al.*⁴⁾ reported a study concerning the influence of the drying temperature and atmosphere on the mechanical strength of iron-ore agglomerates and sodium silicate. The authors observed that the compressive strength of the agglomerates is influenced by the temperature and gaseous atmosphere during the drying and curing stage.

Improvements on the physical and metallurgical quality of the mini-pellets may be obtained by adjusting the raw materials. An increase on the mechanical strength of the binder, responsible for the union of the particles, may be able to improve the mechanical strength of the mini-pellet and, consequently, to improve their performance. An envisioned alternative refers to the development of a nanocomposite between sodium silicate and carbon-based nanomaterials. The choice for carbon nanomaterials, in relation to other inorganic nanomaterials, is associated to the

* Corresponding author: E-mail: flavio.dutra@vale.com
DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-289>

absence of deleterious elements for the steelmaking, beyond the future availability and cost of processing. Moreover, it is well-known that carbon-based nanomaterials such as carbon nanotubes have good electrical and mechanical properties.⁵⁾ This type of nanomaterial can be used as reinforcement for several types of composite materials. In this sense, the use of nanometric materials combined with binders opens an enormous field of possibilities for its application in the agglomeration of ore fines. In our best knowledge, this is an unexplored area and there is a lack of literature concerning the application of nanomaterials on the agglomeration of iron ore fines. The present work deals with the application of carbon-based nanomaterials on cold agglomeration of iron ore fines. In this case, the nanomaterials are used to reinforce the binder (sodium silicate) and consequently to obtain iron ore mini-pellets of high mechanical strengths.

2. Experimental

The mini-pellets were prepared by mixing iron ore fines (pellet feed), liquid sodium silicate, carbon nanotubes and nanoplatelets of exfoliated graphite. The iron ore fines contained approximately 85% of particles below 0.15 mm with specific surfaces of $550 \text{ cm}^2/\text{g}$. The ore fines are originally from the Iron Quadrangle in Minas Gerais State, Brazil. A liquid sodium silicate, with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of 2.15, from PQ Silicas do Brasil has been employed for the tests. Multiwalled carbon nanotubes (NC7000) were purchased from Nanocyl, whereas the Nacional de Grafite supplied the nanoplatelets of exfoliated graphite (HC11).

The nanomaterials were dispersed into the silicate by using an ultrasonic processor (Sonics & Materials, model VCX 750) with an amplitude of 55%, a power of 750 W and a solid probe. The amount of nanomaterials dispersed into the silicate varied between 0.1 and 0.5 wt%. Amounts below 0.1 wt%, for instance 0.05 wt% were tested, however they did not give good results. The dispersion was carried out during 30 min in intervals of 5 min. A qualitative analysis of the dispersion was performed by placing a layer of the material in a glass plate and an image was collected in a stereoscope (Carl Zeiss, model Discovery V12).

After the dispersion, the mini-pellets were prepared by mixing pellet feed (~96%) with liquid sodium silicate containing nanomaterials (~4%). The mixture was carried out in an intensive mixer. For the complete homogenization of the mixture, the pellet feed was placed into the mixer during 2 min. Following this time, the silicate with nanomaterials and water were added to the pellet feed to reach a final humidity of 9.5%, and 2 min more of mixture was conducted. The mixture was pelletized in a disc (Lurgi, with a diameter of 0.80 m, rotation of 20 rpm, in an angle of 45° and a deep of 0.20 m). Finally, the samples were dried at a temperature of 150°C, for 3 h. The compressive strength was measured for 100 mini-pellets with sizes between 4 and 6 mm using a compression machine. The samples were characterized by Raman spectroscopy using a Horiba/Jobin-Yvon Labram-HR spectrometer, equipped with a laser of He-Ne (632.8 nm), and resolution of 1 cm^{-1} for typical counts of 60 s (objective 10×) after optimization of the signal.

3. Results and Discussion

The results of the compressive strengths of the mini-pellets, prepared varying the amount of carbon nanotubes into the silicate, are presented in Fig. 1. It was observed that the optimal amount of nanomaterial is 0.1 wt% in order to maximize the strength of the agglomerate with respect to agglomerates prepared without nanotubes (reference sample). In this respect, the compressive strength of the reference sample was $8.5 \pm 2.2 \text{ daN}$, whereas the compression of the sample prepared with 0.1 wt% of nanotubes increased the strength up to $13.4 \pm 2.0 \text{ daN}$ (~58% higher than the reference sample). Several studies focused on the mechanical strength of composites containing carbon nanotubes have demonstrated that there is an optimal amount of nanomaterials in the matrix. Moreover, the composite tends to lose mechanical strength for higher amounts of nanomaterials due to the decrease of the ductility, which is attributed to the addition of stiff materials. This fact occurs due to the stress concentration effect of the agglomerated nanomaterial, which promotes the failure initiation of the material.⁶⁻⁸⁾ In this way, the dispersion of the nanomaterials into the binder (sodium silicate) plays an important role, as will be discussed later.

When preparing the dispersion of the carbon nanotubes into the silicate, it was observed an improvement on the quality of the dispersion if a time of resting was included after dispersing the nanomaterials and before preparing the mini-pellets. Therefore, periods between 0 and 25 days were employed to the dispersion of 0.1 wt% of carbon nanotubes into the sodium silicate before pelletizing the iron ore fines. The results of the compressive strength display a considerable increase on the strength of the materials with the time of resting, suggesting a strong influence of the time on the interaction between binder and nanomaterial. Immediately after dispersing, the gain in compressive strength was about 58% as observed and shown in Fig. 1. By increasing the time of resting, the gain in compressive strength of the mini-pellets was also observed, in which the optimal time with the highest gain was noticed after 15 days (increase of 133%), as shown in Fig. 2. However, resting times longer than 15 days did not result in any additional gain because of the formation of agglomerates.

In order to search for alternative materials to replace the

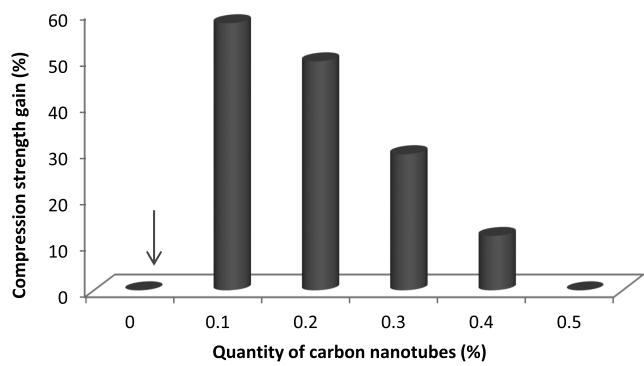


Fig. 1. Gain in the compressive strength of the mini-pellets with the increase of the carbon nanotubes quantity on the silicate. The gain is relative to a reference sample of mini-pellets prepared without the addition of carbon nanotubes.

carbon nanotubes in terms of costs, graphite nanoplatelets have been tested following the same procedures as the carbon nanotubes. However, the compressive strength of the mini-pellets by using only graphite nanoplatelets did not show any expressive gains (not discussed here). On the other hand, a mixture of carbon nanotubes (0.05 wt%) and nanoplatelets of graphite (0.05 wt%) dispersed into the sodium silicate demonstrated promising results concerning the mechanical strength of the mini-pellets. The time of resting of the dispersion was also investigated and 15 days have again shown to be the optimal time. The mini-pellets prepared with the dispersion after 15 days showed a compressive strength gain of about 284% as compared to a sample agglomerated with only sodium silicate and iron ore fines (**Fig. 3**). This result is in agreement with the obser-

vations reported by several studies concerning the use of carbon nanotubes and graphite in polymeric composites.^{9,10)} According to Kong,¹¹⁾ there is a synergy between these two nanomaterials which favors the increase in strength by the formation of structured nets with higher Young modulus as compared with nets formed only by one of the nanomaterials individually.

Concerning the quality of the dispersion of the nanomaterials, images of thin layers of the dispersed materials, placed in a glass plate surface, were collected. The effect of the time of resting of the dispersion is clearly displayed in the stereoscope images (**Fig. 4**). It can be notice the quality of the dispersion depending on the time of resting of the material, again the optimal time is 15 days corroborating

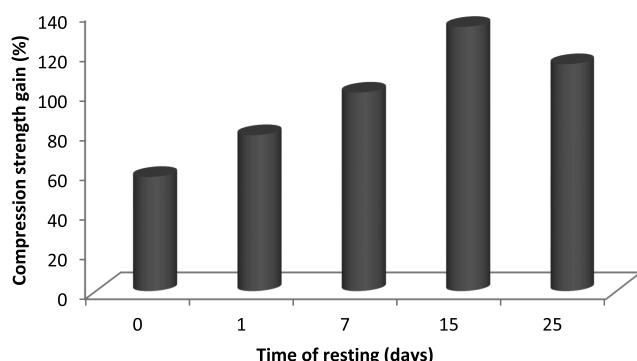


Fig. 2. Gain in the compressive strength of the mini-pellets with the increase of the time of resting of the carbon nanotubes dispersed into the sodium silicate, afterwards added to the iron ore fines for pelletizing. The gain is relative to a reference sample prepared without the addition of carbon nanotubes.

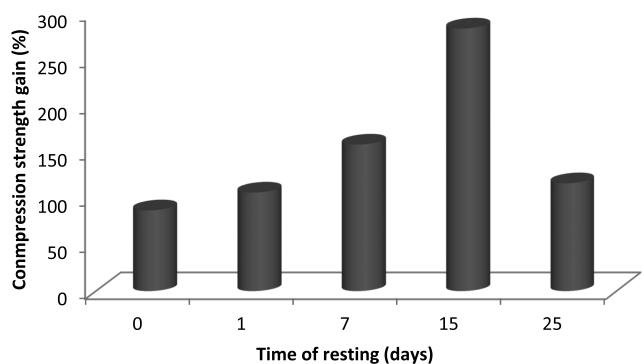


Fig. 3. Gain in the compressive strength of the mini-pellets with the increase of the time of resting of the carbon nanotubes and graphite nanoplatelets dispersed into the sodium silicate, afterwards added to the iron ore fines for pelletizing. The gain is relative to a reference sample prepared without the addition of carbon nanotubes and graphite nanoplatelets.

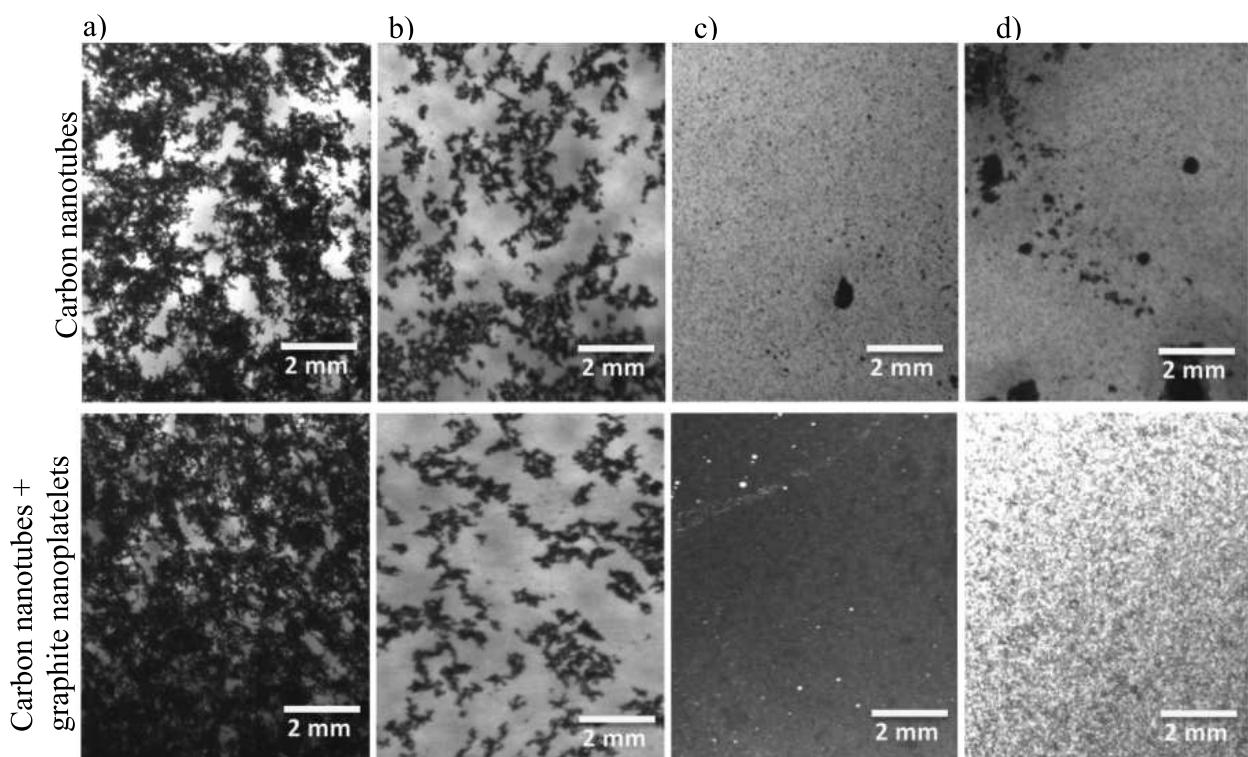


Fig. 4. Stereoscope images of the carbon nanotubes and graphite nanoplatelets into the sodium silicate without dispersion (a) and dispersed after: immediately (b), 15 days (c) and 25 days (d).

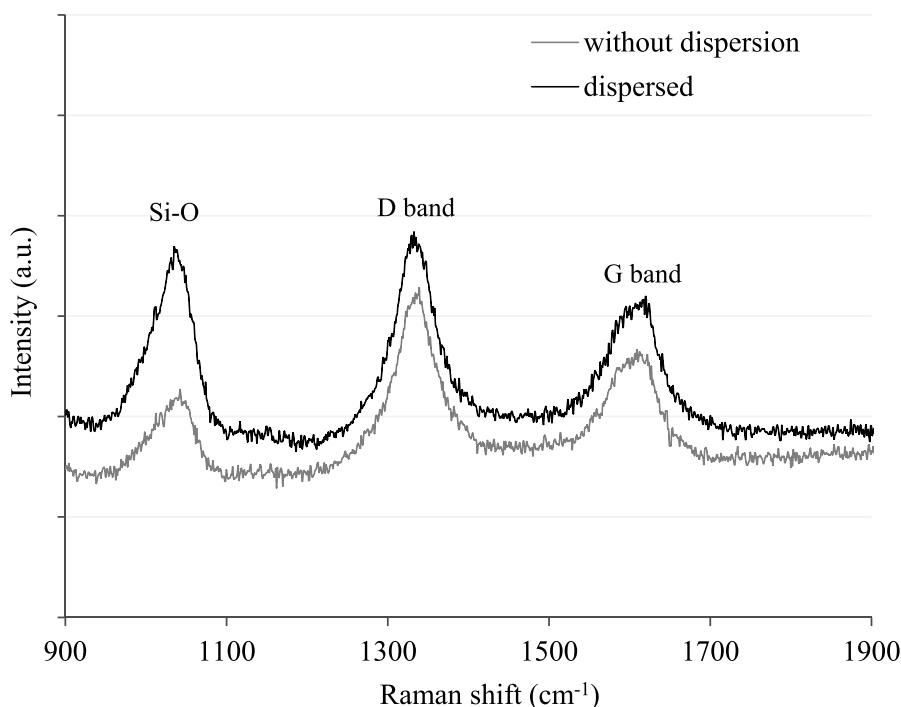


Fig. 5. Raman spectra of the nanomaterials dispersed into sodium silicate before and after the use of the ultrasonic processor.

the results of compressive strength of the mini-pellets. For less than 15 days, agglomerates were noticed. Therefore, the time of resting is very important when considering the complete dispersion of the nanoparticles in sodium silicate matrix. The resting time (15 days) was efficient and necessary to improve the dispersion of the nanomaterials, avoiding the formation of bundles or agglomerates capable of acting as points of weakness in the mini-pellets. A reagglomeration of the nanomaterial was observed for times of 25 days. This fact is believed to be explained by the curing process of the sodium silicate and also may be caused by the alkalinity of the silicate solution ($\text{pH} \approx 12$), which is an aggressive condition for carbon nanomaterials when considering longer times of resting of the dispersion.

Ferreira¹²⁾ reported that the reinforcing nanomaterials have in general similar dimensions as of the polymeric chains of the matrix, resulting in others mechanisms responsible for the physical strength of the materials. One example is the chemical interaction between the components of the composite. Therefore, the present samples were characterized by Raman spectroscopy in order to observe if there are chemical interactions between the nanomaterials, silicate and iron ore. According to Ferreira *et al.*,¹³⁾ the G band ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) is characteristic of all carbon-based materials with sp^2 hybridization. The D band ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) is originated from the phenomena of double resonance. As the presence of structural defects is considered a necessary condition for the occurrence of this process, the intensity of the D band is used as a measurement of material crystallinity. The intensity ratio of the D and G bands (I_D/I_G) increases as the defects and disorder increase. The G' band ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) is the vibrational mode of second order of the D band and, by the adjustment of this band, it is possible to indicate the number of dispersed graphene sheets. **Figure 5** shows that the ultrasonic processor did not cause any effect

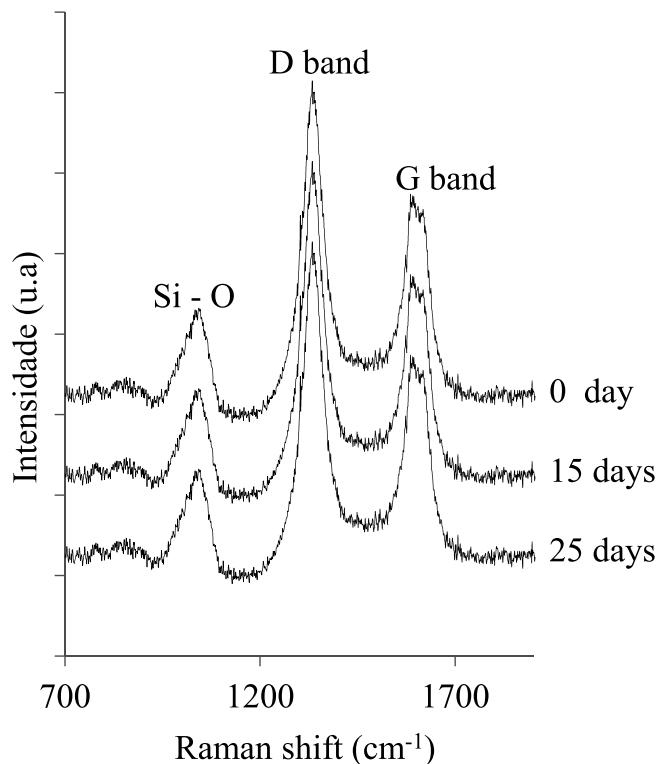


Fig. 6. Raman spectra of the nanomaterials dispersed into the sodium silicate with different time of resting.

on the dispersed material (nanocomposites). The spectra showed that the dispersing process of the nanomaterials by ultrasonic processor did not affect the Raman spectra of the samples, *i.e.* the intensity ratio of the D and G bands was unchanged. Moreover, the position of the silicate and nanomaterials bands was not altered, which suggests that the crystallinity of the nanomaterials was unaffected.

The influence of the resting time of the dispersed material (nanomaterials in sodium silicate) was also investigated by Raman spectroscopy (**Fig. 6**). It was observed the occurrence of the main silicate band, besides the D and G bands of the carbon-based nanomaterials. A small difference of the $I_{D/G}$ was noticed after 25 days of resting. Based on these observations, it is possible to suggest that no structure deterioration of the nanomaterials occurred for a time up to 25 days. According to Marega *et al.*,¹⁴⁾ the D band is often used to detect the efficiency of chemical functionalization of carbon nanotubes introducing sp^3 sites. It is indicated that no relevant chemical interactions took place on the present nanocomposites due to the D band, which had shown no modifications in its position as a function of the resting time.

Based on the presented results, it is indicated that the incorporation of carbon nanomaterials into sodium silicate is an alternative technology capable of greatly increasing the compressive strength of mini-pellets.

4. Conclusions

The incorporation of a mixture between carbon nanotubes and graphite nanoplatelets to sodium silicate results in an increase of approximately 285% in the compressive strength of the mini-pellets. The gain in compressive strength is maximized by forming a nanostructure which gives the sodium silicate film a larger mechanical strength, and non-relevant chemical interactions were observed. It was assumed that the mechanical strength gain of the mini-pellet is associated to the quality of dispersion of the nanomaterials into the sodium silicate matrix, thus avoiding the formation of regions of weakness in the mini-pellets. The reinforcement of the sodium silicate matrix by the nanomaterials is mainly

physical. The action of the sodium silicate on the iron ore fines is the formation of thin films of silicate on the surface of the fines. This films are responsible to bond the particles, conferring a higher final compressive strength to the agglomerated material, after curing of the sodium silicate. Finally, the gains in compressive strength give the product quality to transoceanic shipping and performance improvements in its application in the steelmaking industry.

REFERENCES

- 1) C. A. Rosière, F. Chemale, Jr. and M. L. V. Guimarães: *Geonomos*, **1** (1995), No. 1, 65.
- 2) C. A. Rosière and F. Chemale, Jr.: *Rev. Bras. Geociênc.*, **30** (2000), No. 2, 274.
- 3) H. P. Pimenta and F. C. Dutra: Ore fine agglomerate to be used in sintering process and production process of ore fines agglomerate, Brasil patente BR n. PI 112012011771-8, (2010).
- 4) F. C. Dutra, M. Emrich, G. M. da Costa and A. Dias: *Can. J. Chem. Eng.*, **94** (2016), 75.
- 5) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and A. Jorio: *Ann. Rev. Mater. Res.*, **34** (2004), 247.
- 6) F. M. J. Mirabella: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker, New York, (2004), 3015.
- 7) G. H. Micheler and F. J. B. Calleja: Mechanical Properties of Polymers Bases Nanostructure and Morphology, Taylor & Francis, New York, (2005), 738.
- 8) Y. Q. Zhang, J. H. Lee, J. M. Rhee and K. Y. Rhee: *Compos. Sci. Technol.*, **64** (2004), 1383.
- 9) D. Cai, M. Song and C. Xu: *Adv. Mater.*, **20** (2008), 1706.
- 10) R. R. Wang, J. Sun, L. Gao, C. H. Xu, J. Zhang and Y. Liu: *Nanoscale*, **3** (2011), 904.
- 11) H. X. Kong: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **17** (2013), 31.
- 12) C. I. Ferreira: Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2008), 72, <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/14372/000664866.pdf;sequence=1>, (accessed 2018-08-25).
- 13) E. H. M. Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, R. B. Capaz, C. A. Achete and A. Jorio: *Phys. Rev. B*, **82** (2010), 125429.
- 14) R. Marega, G. Accorsi, M. Meneghetti, A. Parisini, M. Prato and D. Bonifazi: *Carbon*, **47** (2009), 675.