



Nanoestruturas de Carbono a Partir de Rejeitos: Síntese, Caracterização e Aplicação na Adsorção de Corantes

Carbon Nanostructures from Tailings: Synthesis, Characterization and Application in Dye Adsorption

Thaís Cristina de Oliveira Cândido,^a Rafaela Fernandes Ribeiro,^a Marden Pires Moura,^a Ana Paula de Carvalho Teixeira,^b Paula Sevenini Pinto^{a,*}

^aUniversidade do Estado de Minas Gerais, Grupo de Materiais e Tecnologias Ambientais, Unidade Divinópolis, Avenida Paraná 3001, Jardim Belvedere I, CEP 35501-170, Divinópolis-MG, Brasil
^bUniversidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Avenida Presidente Antônio Carlos 6627, Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brasil.

*E-mail: paula.sevenini@uemg.br

Recebido em: 4 de Fevereiro de 2022

Aceito em: 11 de Abril de 2022

Publicado online: 9 de Maio de 2022

Sectors such as iron mining and the textile industry are of great importance to the economy, but their activities may be related to significant environmental problems, such as the generation of tailings and contaminants in the water, respectively. This work aimed the synthesis of carbon nanostructures by the CVD process, at 900°C, using methane as carbon source, using two iron ore tailings for later application in the removal of dyes. The characterization of the materials indicated that the pure tailings had iron oxide phases that were transformed into α -Fe and γ -Fe after the CVD process. TG indicated 38.7 and 66.0% of carbon for RA_{CVD}900 and RL_{CVD}900, respectively, and Raman indicated the formation of graphitic and well-organized nanostructures. The adsorption results showed that all materials were able to adsorb methylene blue and carmine indigo dyes in aqueous solution, with removal rates of 85 and 53%, with RA_{CVD}900 being the best material for adsorption.

Keywords: Carbon nanostructures; adsorption; mining; tailing; iron; dye.

1. Introdução

As atividades industriais são essenciais para a manutenção da sociedade moderna. Entretanto, os aspectos e conseqüentemente os impactos ambientais são inerentes à essas atividades. Dentre alguns dos setores industriais, podemos citar a mineração de ferro e a indústria têxtil, ambas expressamente importantes para a economia, mas que estão associadas a algumas problemáticas ambientais significativas, como rompimentos de barragens e contaminação de água, respectivamente.¹⁻⁴ Como forma de atenuar os impactos causados por essas atividades, estuda-se a aplicação de diversas tecnologias ambientais que são o tema central do trabalho.

A mineração de ferro tem um papel de extrema relevância para a economia mundial, servindo como base para a atividade industrial como um todo. O principal uso e demanda para o minério de ferro estão interligados com a produção de aço, sendo que a Austrália, o Brasil e a China estão dentre os maiores produtores mundiais desse minério.⁵

De acordo com dados da Conferência das Nações Unidas sobre Comércio e Desenvolvimento, foram exportados aproximadamente 1,5 bilhões de toneladas de minério de ferro no mundo em 2019, dos quais o Brasil foi responsável por cerca de 23,9 % (Figura 1).⁶ O principal importador do minério do Brasil é a China. Para ilustrar, em 2018, o Brasil gerou cerca de 11 bilhões de dólares em exportações de minério de ferro, dos quais mais de 63 % foram enviados para a China.

Minério de Ferro exportado em 2019

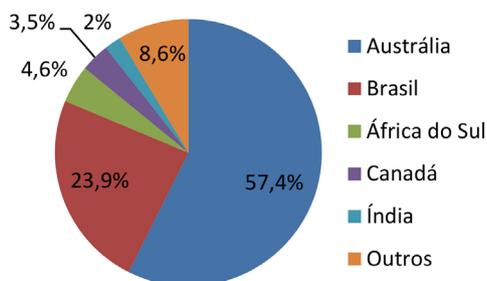


Figura 1. Dados da exportação de minério de ferro produzido pelo Brasil no ano de 2019⁶

O beneficiamento do minério de ferro, que passa por várias etapas, pode gerar dois tipos de rejeitos, o arenoso e o lama. Estes rejeitos são formados principalmente por óxidos de ferro, silício e alumínio, além de minoritariamente poder conter óxidos de cálcio, magnésio e sódio. De maneira geral, o rejeito arenoso é mais rico em sílica, enquanto o rejeito do tipo lama contém uma maior quantidade de ferro em sua composição. Segundo Carmignano (2021), bilhões de toneladas de rejeitos são gerados anualmente no mundo e somente no estado de Minas Gerais, Brasil, foram gerados 562 milhões de toneladas de rejeito em 2017.⁷

A disposição final desses resíduos é um dos maiores problemas ambientais da atualidade. Na maioria dos casos, esses rejeitos são alocados em barragens. Sendo assim, a disposição dessa quantidade expressiva de rejeitos é preocupante, principalmente se considerar em conta seu potencial poluidor tanto da água quanto do solo. Apesar de terem diversos protocolos sobre o projeto, construção e manutenção dessas barragens, há um histórico de acidentes com essas estruturas no mundo.⁸ Esses rompimentos, além de oferecerem risco à vida humana, também liberam uma grande quantidade de resíduo na natureza, contaminando os recursos hídricos e prejudicando a fauna e a flora existentes em uma grande região.⁹ Dois exemplos desses acidentes, ambos acontecidos em Minas Gerais, são o rompimento das barragens de Fundão, no distrito de Bento Rodrigues em 2015 e da Mina Córrego do Feijão, em Brumadinho, em 2019. O rompimento da barragem do Fundão causou impactos ambientais de grande porte, impactando toda a bacia do Rio Doce, com reflexos no Espírito Santo e até mesmo no oceano Atlântico.¹⁰ Já o rompimento da barragem em Brumadinho é considerado um dos maiores acidentes industriais do mundo.

Essa situação evidencia a necessidade de alternativas para a destinação desses rejeitos, que busquem a sua aplicação prática em detrimento de sua disposição em barragens. Dentre elas estão as tecnologias de reaproveitamento de rejeitos, no qual já foram propostas sua utilização na produção de materiais de construção, produção de geopolímeros e na adsorção de contaminantes.⁹⁻¹³ Também é possível produzir nanotubos de carbono a partir desse rejeito, pois em sua composição há a presença de óxidos de ferro que possibilitam o processo de formação dessas estruturas.¹⁴

Os nanotubos de carbono, desde que foram sintetizados e observados por Iijima pela primeira vez, tem sido alvo de grandes interesses de pesquisas na era da nanotecnologia.¹⁵ As suas excelentes e diferenciadas propriedades mecânicas, elétricas e químicas, tem gerado grande expectativa na aplicação desse material em diversas áreas.¹⁶⁻¹⁸

Existem vários métodos de síntese para a produção de nanotubos de carbono, sendo as mais utilizadas o método de descarga por arco, ablação por laser e deposição química na fase vapor (CVD). As duas primeiras estão baseadas na condensação de átomos de carbono gerados a partir da evaporação de uma fonte de carbono sólida geralmente

provenientes do grafite. Apesar de apresentarem vantagens como a produção de grandes quantidades de nanotubos de alta qualidade, alto grau de pureza e uso de temperaturas acima de 3000 °C, a descarga por arco e ablação por laser são métodos pouco convenientes e econômicos.¹⁹

A deposição química na fase vapor (CVD) tem sido o método mais utilizado devido as suas baixas temperaturas, geralmente entre 500 – 1200 °C e a alta pureza dos nanotubos de carbono obtidos. Ela consiste na deposição catalítica de precursores de carbono, através dos catalisadores que podem ser depositados sobre um substrato inerte, estável termicamente e preferencialmente de grande área superficial.²⁰ Os catalisadores mais utilizados são os metais de transição como ferro, níquel, cobalto e molibdênio e os substratos mais comuns são sílica, alumina e magnésia.^{21,22}

Visto a grande produção de rejeitos ricos em ferro na forma de óxidos provenientes da mineração, é possível pensar na utilização desses materiais para o crescimento do nanotubos de carbono, visto que o ferro é um dos principais elementos utilizados como catalisador para essa síntese. Adicionalmente, esses materiais produzidos através do processo CVD podem ser utilizados em diferentes áreas, como por exemplo como adsorventes de corantes presentes em efluentes industriais.^{23,24}

A indústria têxtil, assim como o setor de mineração, é extremamente importante para a economia do Brasil, além de ter tido um importante papel para o processo de industrialização e consequente globalização.²⁵ No entanto, assim como no caso da mineração, essa indústria está relacionada a uma problemática muito discutida, que é a geração de um efluente que tem grandes quantidades de corantes.

Segundo Forgacs *et al.*, os corantes são considerados grandes poluidores dos recursos hídricos, pois têm a capacidade de refletir sua cor característica mesmo quando presentes em concentrações muito baixas, o que causa um desequilíbrio nos sistemas aquáticos, pois ele pode causar modificação na coloração do leito do rio, prejudicando a fotossíntese e a biota ali existente.^{25,26} A remoção desses corantes é difícil devido à alta complexidade da sua estrutura molecular, o que evidencia a problemática ambiental relacionada a essas substâncias.²⁶

A dificuldade de remoção dos corantes e o impacto que eles causam levou ao desenvolvimento de tecnologias para a remoção dessas substâncias, como é o caso da adsorção pelas nanoestruturas de carbono, que é o foco desse trabalho.

2. Experimental

As amostras dos rejeitos utilizados neste trabalho, arenoso (RA) e lama (RL), foram previamente secos em estufa por 24 horas a 120 °C e posteriormente passaram pelo processo de deposição química na fase vapor (CVD) para a síntese das estruturas de carbono.

2.1. Síntese de nanoestruturas de carbono por processo CVD

Para a síntese CVD, uma barca de alumina contendo 0,25g de rejeito foi colocada em um tubo de quartzo, que por sua vez, foi colocado dentro de um forno tubular horizontal com atmosfera controlada. O rejeito foi aquecido a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até 900 °C, sob atmosfera de metano (20%) diluídos em nitrogênio (fluxo total = 100 mL min⁻¹), permanecendo na temperatura final por 3 horas.^{14,27,28} Os materiais gerados a partir desta síntese foram nomeados de acordo com a nomenclatura RX_{CVD}900, onde X = A (areia) ou L (lama).

2.2. Caracterizações

Os difratogramas dos materiais sintetizados neste trabalho foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-7000 (Osaka, Japão). A radiação utilizada foi a K_{α1} do cobre (λ = 0,154 nm), com varredura de 10 a 80° e velocidade de 4° min⁻¹ em geometria paralela. A interpretação das reflexões observadas foi feita utilizando o banco de dados do software *Crystallographica Search-Match*.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman Senterra (Bruker, Alemanha), equipado com um detector CCD. A excitação da amostra foi feita com laser no comprimento de onda de 633 nm, potência de 2 mW e a focalização do feixe do laser e a coleta da luz retro-espalhada foram obtidas através de um microscópio óptico (OLYMPUS BX51), acoplado ao espectrômetro.

As curvas TG dos materiais foram obtidas em um analisador DTG 60 da Shimadzu Instruments (Osaka, Japão), em atmosfera dinâmica de ar sintético, com fluxo de 50 mL min⁻¹, faixa de temperatura entre 30-900 °C e razão de aquecimento 10 °C min⁻¹.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI (FEI/Thermo Fischer Scientific, Eindhoven, Holanda) do Centro de Microscopia da UFMG para obter a morfologia dos materiais. Simultaneamente foram realizadas análises por Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS). As imagens geradas por MEV foram tratadas, quando necessário, no software ImageJ.

As análises dos rejeitos puros por Plasma por acoplamento indutivo (ICP) foram realizadas em um ICP Varian 715 ES, Agilent, Melbourne, Austrália.

2.3. Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos a temperatura ambiente e em pH 5 utilizando-se 20 mL de solução de corante 5 mg L⁻¹ e 20 mg do material adsorvente. O material foi colocado em contato com a solução do corante por 24h, para garantir o equilíbrio. Em seguida, a mistura foi centrifugada, e a solução resultante lida em um

espectrofotômetro UV-Vis modelo UV-2550 da Shimadzu com cubetas de vidro e caminho óptico de 1 cm. Para o monitoramento da remoção dos corantes em água, utilizou-se as absorções no comprimento de onda máximo em 664 e 609 nm para, respectivamente, azul de metileno e índigo de carmim. A obtenção da capacidade de adsorção (q), ou seja, a quantidade de corante adsorvida (mg) por grama de material, foi obtida a partir da Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) V_{\text{solução}}}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (1)$$

onde C₀ é a concentração inicial do corante em mg L⁻¹, C_f é a concentração final do corante em mg L⁻¹, V_{solução} é o volume em L de solução utilizado no experimento (0,020L) e m_{adsorvente} é a massa de material em g utilizada (0,02g).

3. Resultados e Discussão

Os rejeitos lama e areia foram previamente secos em estufa a 120 °C por 24 horas. Em seguida, cada rejeito foi submetido ao processo CVD (deposição química na fase vapor) utilizando metano como fonte de carbono. Os materiais denominados RA_{CVD}900 e RL_{CVD}900 foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), análise térmica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e espectroscopia Raman. Finalizado todo processo de caracterização, os materiais foram utilizados na remoção por adsorção dos corantes azul de metileno e índigo de carmim em solução aquosa.

3.1. Caracterização dos materiais

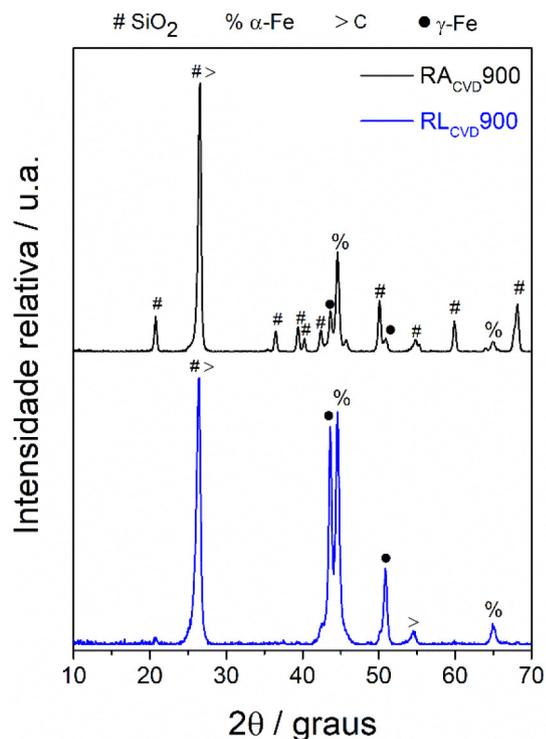
Os rejeitos de mineração utilizados neste trabalho foram submetidos ao ICP para identificar e quantificar os metais presentes nas amostras arenoso e lama, e os resultados obtidos estão expressos na tabela 1.

Os resultados de ICP indicaram que os rejeitos possuem essencialmente ferro e óxido de silício, sendo 19,21 % de ferro e 70,84 % de SiO₂ para o rejeito RA e 50,17 % de ferro e 14,09 % de SiO₂ para o rejeito RL.

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais, foram obtidos difratogramas de raios X de todas as amostras. No material RA (rejeito arenoso puro), o difratograma mostrou a presença das fases de SiO₂ (JCPDS 46-1045) e α-Fe₂O₃ (hematita, JCPDS 33-664) em 2θ igual a 20,8; 26,6; 36,5; 39,4; 40,2; 42,4; 45,8; 50,1; 54,8; 55,3; 59,9; 68,0° e 33,1; 35,5; 54,0; 64,0°, respectivamente. Já a amostra após processo CVD, RA_{CVD}900, apresentou os picos típicos de SiO₂, como já era esperado, e o aparecimento de picos relacionados a fases de carbono (JCPDS 41-1487) em 26,6°, α-Fe (JCPDS 6-696) em 44,6 e 65,0° e γ-Fe (JCPDS 23-298) em 43,7 e 50,9° (Figura 2). Assim, pode-se observar que os óxidos de ferro presentes no material foram

Tabela 1. Composição química de RA e RL obtidas por ICP

Amostra	Fe/%	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	P/%	Mn/%	CaO/%	MgO/%	TiO ₂ /%
RA	19,21	70,84	0,61	0,022	0,014	0,013	0,024	0,033
RL	50,17	14,09	5,64	0,137	0,156	0,100	0,094	0,227

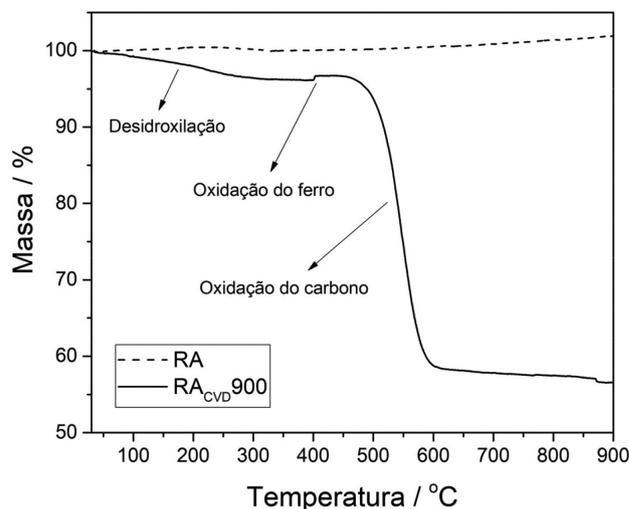
**Figura 2.** Difratogramas de raios X dos materiais depois do processo CVD, RA_{CVD900} e RL_{CVD900}

transformados em α -Fe e γ -Fe. A sílica por sua vez, não foi transformada, porém foi observado que, para RA_{CVD900}, os picos de SiO₂ e carbono ficaram sobrepostos.

No material RL (lama), o difratograma apresentou a presença das fases α -Fe₂O₃, SiO₂ e α -FeO(OH) (JCPDS 81-462), enquanto no material RL_{CVD900}, observou-se a presença de picos referentes a fases de carbono, α -Fe, γ -Fe(C) e uma pequena quantidade de sílica (Figura 2). As fases de óxidos de ferro foram transformadas em ferro metálico e austenita (γ -Fe), com picos bem evidentes.

A análise termogravimétrica também foi utilizada para caracterização dos materiais e os resultados podem ser vistos nas Figuras 3 e 4.

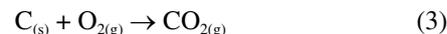
Analisando os resultados, é possível observar que o rejeito arenoso, RA, não sofreu mudanças significativas em sua massa em relação ao aumento da temperatura. Por outro lado, após RA passar pelo processo CVD formando RA_{CVD900}, há mudanças significativas no perfil de massa. No início do aquecimento, é notável uma perda de aproximadamente 3,3% de massa, entre as temperaturas de 87-396 °C, que pode estar relacionado a perda de água por desidratação e desidroxilação de fases de ferro e silício.²⁹ À medida que se aumenta a temperatura, há um pequeno ganho de massa entre 402-456 °C, que pode ser justificado

**Figura 3.** Curvas TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os materiais RA e RA_{CVD900}

pela oxidação do ferro metálico, uma vez que tal fenômeno se inicia por volta dos 400 °C e pode ser representado pela Equação 2:



À medida que se aumenta a temperatura, nota-se um evento de perda de massa de 38,7 % da massa centrado em 544 °C. Este evento está relacionado à oxidação do carbono, que em aproximadamente 500 °C reage com o oxigênio, como é mostrado pela Equação 3:



No material RL (Figura 4) observou-se uma perda de 4,5% de massa, entre as temperaturas aproximadas de 230–317 °C, relacionadas a perda de água por desidroxilação de fases de ferro e silício. Para o material RL_{CVD900}, observou-se um evento de perda de massa significativo de 66,0 % entre 522 e 700 °C, perda correspondente ao processo de oxidação do carbono já citado anteriormente. Temperaturas relativamente altas de oxidação do carbono obtidas para as amostras RA_{CVD900} e RL_{CVD900} podem indicar que as estruturas de carbono produzidas possuem um alto grau de organização ou que possuem um nível alto de complexidade.³⁰

Os eventos de perda de massa relacionados a oxidação do carbono nos dão um forte indicativo da quantidade de carbono sintetizada em cada material. Sabendo disso, foi possível estimar que, para os materiais RA_{CVD900} e RL_{CVD900}, foram formadas em torno de 38,7 e 66,0 % de

carbono, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que foram formadas quantidades maiores de carbono no material RL_{CVD900} do que em RA_{CVD900} . Isso está relacionado, provavelmente, ao fato de que no rejeito lama há uma quantidade muito maior de ferro (catalisador) do que no rejeito arenoso, como foi visto no resultado de ICP.

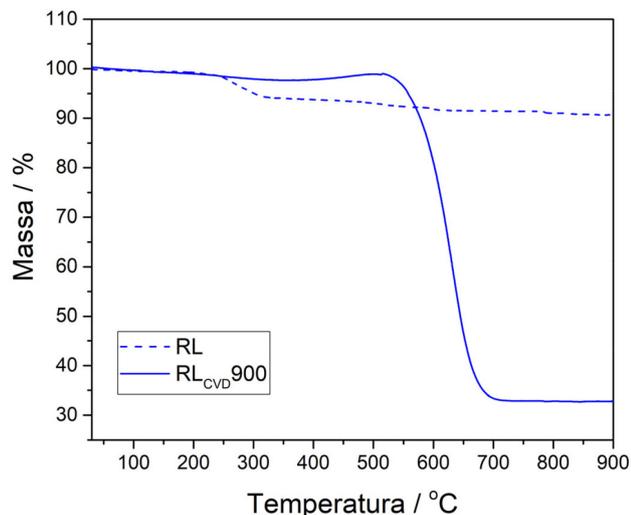


Figura 4. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético, para os materiais RL e RL_{CVD900}

Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura no intuito de analisar as morfologias e mudanças estruturais dos materiais antes e após o processo CVD. As imagens obtidas no MEV de RA e RL apresentaram morfologia irregular e heterogênea e com pequenas diferenças entre si (Figura 5). Já para os materiais após o processo CVD, nota-se a presença de nanoestruturas de carbono em forma de placas e filamentos para os dois

materiais sintetizados. Ainda sobre esses materiais, é possível perceber que há espécies de ferro encapsuladas nas estruturas de carbono.

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foi utilizada para mapear ferro e silício nos materiais. Os resultados obtidos confirmaram a presença elementar de ferro e silício para todas as amostras além de mostrarem que estes elementos estão distribuídos por toda a amostra (Figura 7 e 8).

As análises por meio da espectroscopia Raman nos trazem possibilidades de obter informações a respeito da qualidade das nanoestruturas de carbono, especialmente pelas bandas G ($\sim 1582\text{ cm}^{-1}$), banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) e a banda G' ou 2D ($2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$). Cada uma dessas bandas fornece informações específicas do material como expansão e contração dos átomos de carbono, tipo de ligação presente, desordem na estrutura do grafite, além de fornecer informações referente a qualidade e estrutura dos materiais por meio da relação entre as intensidades das bandas D e G, I_D/I_G .³¹ Desta forma, para investigar as estruturas e a qualidade das nanoestruturas obtidas nos materiais, as amostras obtidas após processo CVD a $900\text{ }^\circ\text{C}$ foram caracterizadas por espectroscopia Raman e os resultados estão expressos na Figura 9.

Ambos os espectros Raman para as amostras obtidas após o processo CVD a $900\text{ }^\circ\text{C}$ indicaram a presença das bandas D, G e 2D, típicas de materiais de carbono, em 1334 , 1575 e 2664 cm^{-1} para RA_{CVD900} e em 1332 , 1581 e 2663 cm^{-1} para RL_{CVD900} , respectivamente. Além disso, há o aparecimento de uma banda larga em ~ 146 a 838 cm^{-1} que pode ser atribuída à presença de carbono amorfo.³²

A presença das bandas G de intensidade alta indica a presença de carbono grafítico com alto grau de organização e bem cristalina.³³ Já as bandas D e 2D, com deslocamento Raman em

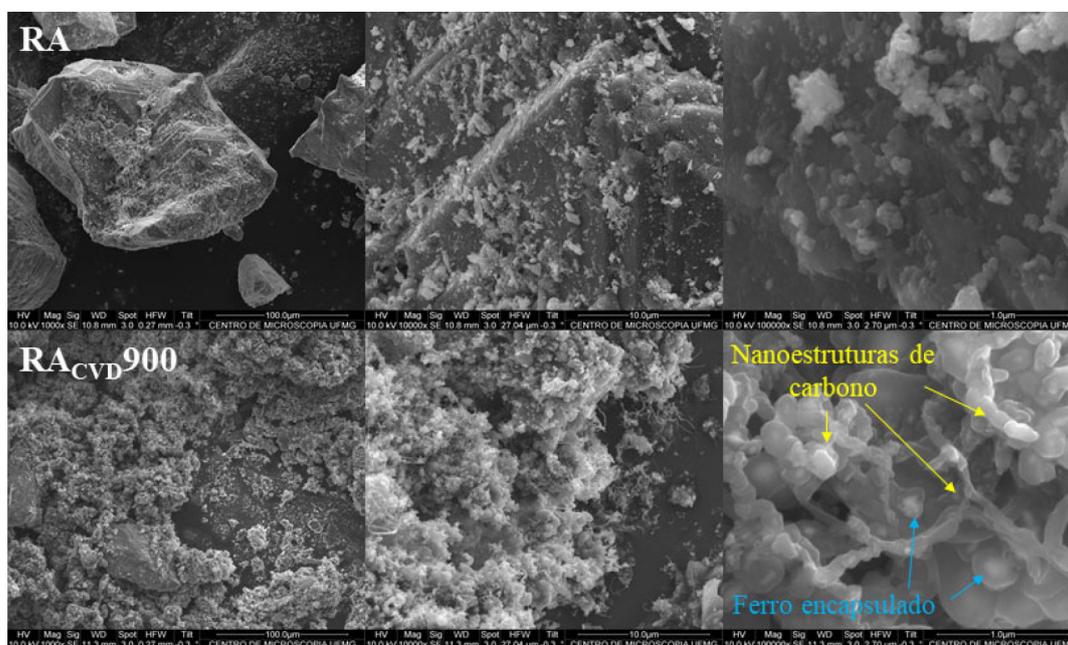


Figura 5. Imagens da microscopia eletrônica de varredura para os materiais RA e RA_{CVD900}

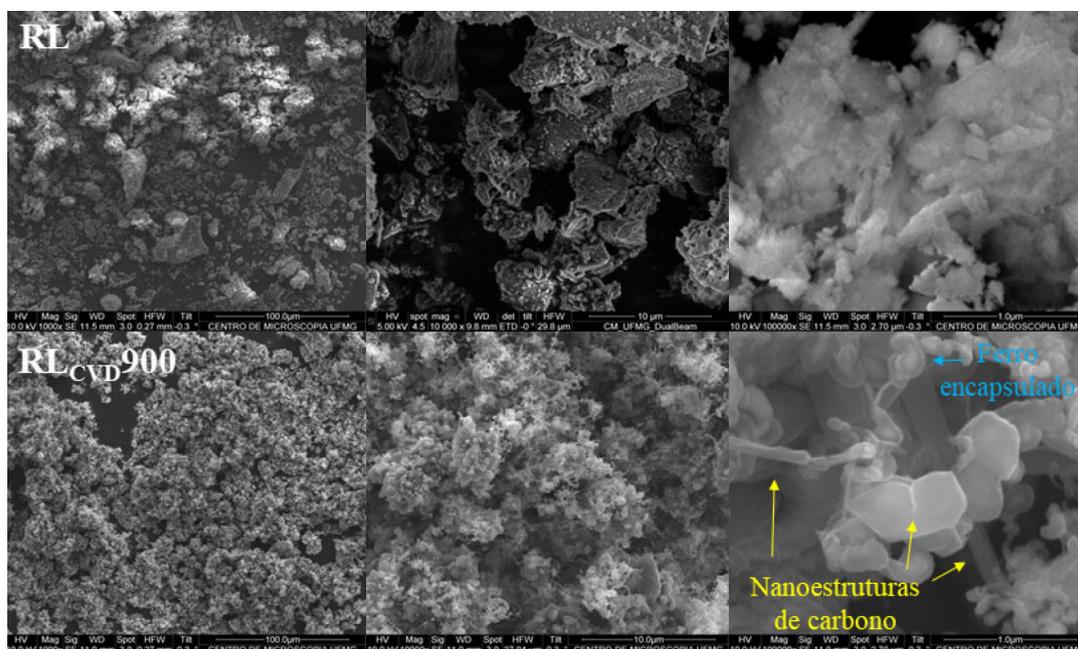


Figura 6. Imagens da microscopia eletrônica de varredura para os materiais RL e RL_{CVD900}

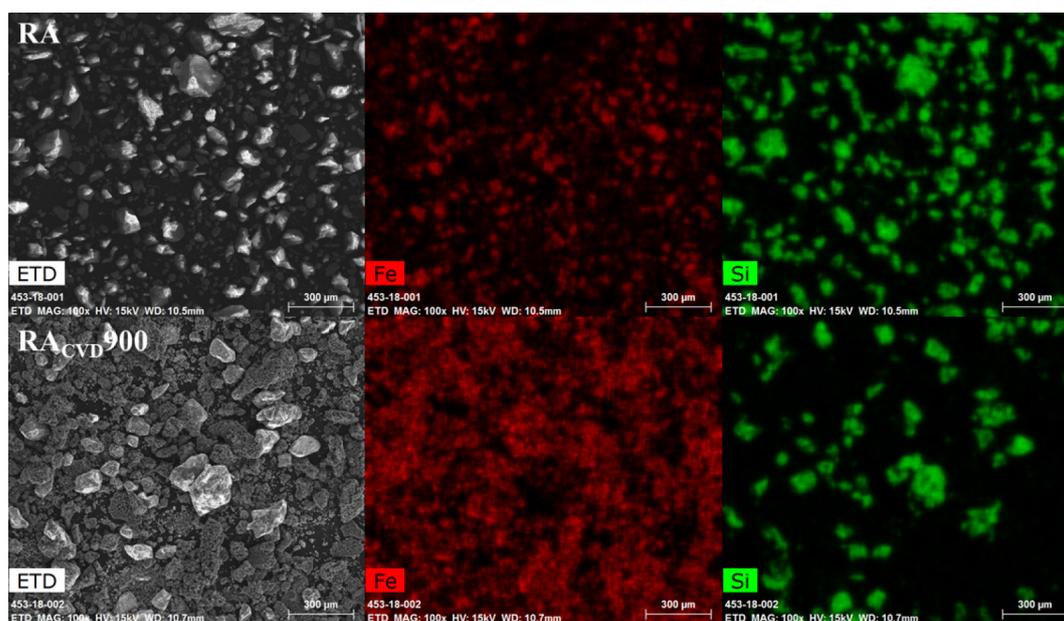


Figura 7. Mapeamento de silício (verde) e ferro (vermelho) por EDS para os materiais RA e RA_{CVD900}

~1333 e 2663 cm^{-1} , respectivamente, correspondem à presença de defeitos na estrutura gráfica.

Para caracterizar o grau de defeitos da estrutura gráfica, quantifica-se a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) e D e 2D (I_D/I_{2D}). Quanto menor o valor da razão (I_D/I_G) menor é a quantidade de defeitos na estrutura de carbono, enquanto a razão (I_{2D}/I_D) indica o grau de organização do carbono a longa distância que aumenta devido ao aumento da distância dos defeitos.³¹⁻³⁴ Os resultados obtidos foram expressos na Tabela 2 e foi possível perceber que o material RL_{CVD900} apresenta a estrutura gráfica mais organizada e a que possui menos defeitos a longa distância quando comparado com o material RA_{CVD900}.

3.2. Aplicação dos materiais sintetizados na adsorção de corantes contaminantes de água

Os materiais caracterizados foram utilizados como adsorventes do corante azul de metileno e índigo de carmim em solução aquosa. Os resultados foram expressos em quantidade adsorvida ($\text{mg/g}_{\text{material}}$) e remoção percentual (%) e podem ser observados nas Figuras 10 e 11.

Diante da análise dos resultados, é possível verificar que os dois materiais produzidos após processo CVD foram capazes de remover os corantes azul de metileno e índigo de carmim. O material RA_{CVD900} mostrou-se mais eficiente na remoção de azul de metileno, quando comparado a

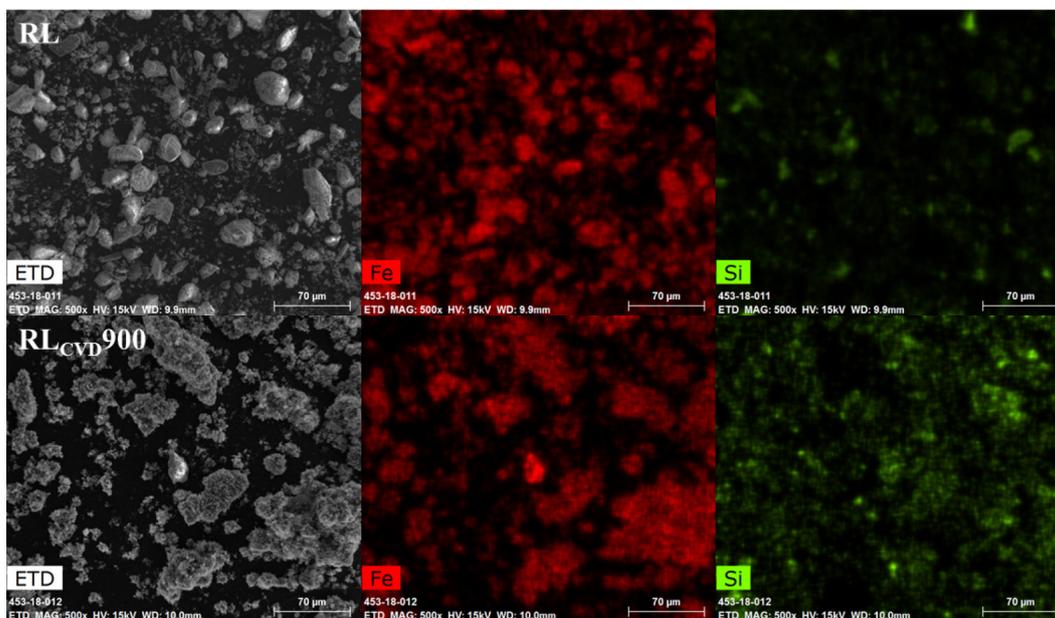


Figura 8. Mapeamento de silício (verde) e ferro (vermelho) por EDS para os materiais RL e RL_{CVD900}

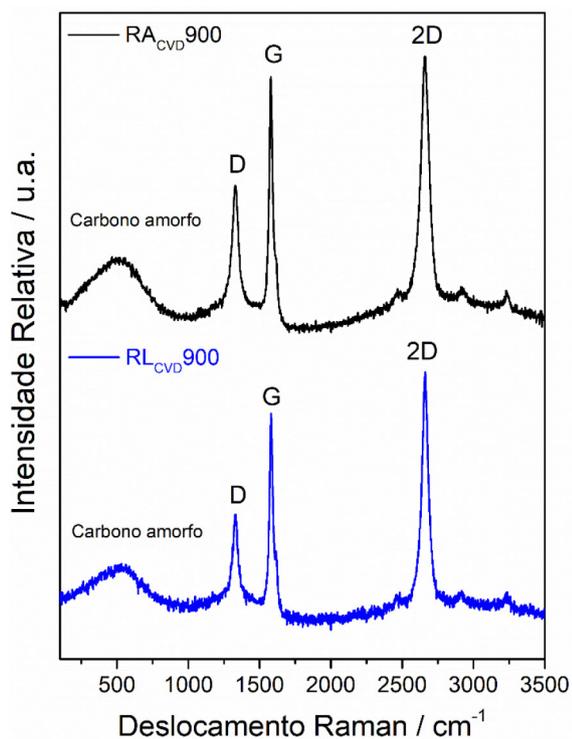


Figura 9. Espectros Raman para os materiais sintetizados RA_{CVD900} e RL_{CVD900}

RL_{CVD900}, com remoção de 84,8%, o que corresponde a 4,22 mg/g_{material}. Já para remoção de índigo de carmim, os resultados de remoção ficaram muito próximos, com 50,6 e

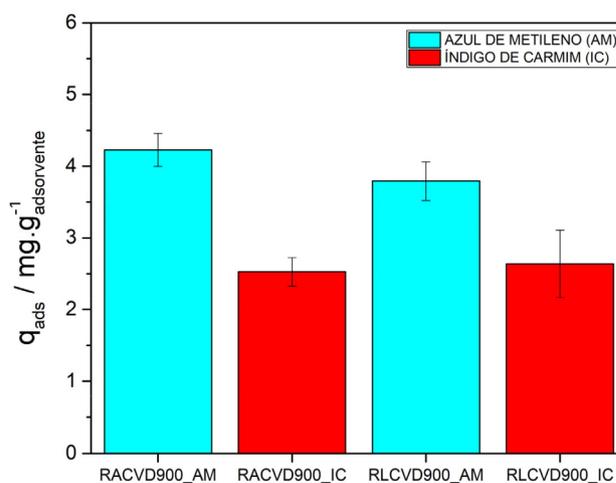


Figura 10. Capacidade de adsorção, q , em mg de corante (azul de metileno = azul; índigo de carmim = vermelho) por grama de material para as amostras RA_{CVD900} e RL_{CVD900}

52,6%, e 2,53 e 2,63 mg/g_{material} para os materiais RA_{CVD900} e RL_{CVD900}, respectivamente.

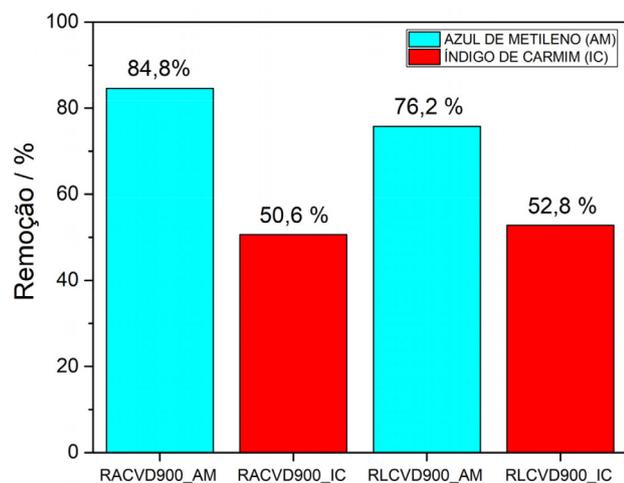
A remoção máxima para azul de metileno foi comparada com outros trabalhos na literatura que também utilizaram materiais baseados em nanotubos de carbono (Tabela 3), e os resultados foram muito similares ao encontrado neste trabalho. Portanto, este trabalho demonstra que rejeitos de mineração podem ser transformados em materiais baseados em nanotubos de carbono com capacidade de remover, de forma eficiente, corantes contaminantes de água.

Tabela 2. Valores de número de onda (ν), intensidades (I) e razão das intensidades das bandas D, G e 2D

Amostra	D/cm ⁻¹	G/cm ⁻¹	2D/cm ⁻¹	I _G	I _D	I _{2D}	I _D /I _G	I _{2D} /I _D
RA _{CVD900}	1334	1575	2664	3573	3489	3589	0,97	1,02
RL _{CVD900}	1332	1581	2663	284	167	328	0,58	1,96

Tabela 3. Comparação da remoção máxima de azul de metileno (%) deste trabalho com a literatura

Material	Remoção máxima de AM/%	Trabalho
CNT	82,70	35
CNTs@poly(S-co-MA-DA)	75,59	36
FMWCNTs	87,00	37
RA _{CVD} 900	84,80	Este trabalho

**Figura 11.** Capacidade de remoção, em porcentagem, de azul de metileno (azul) e índigo de carmim (vermelho) das amostras RA_{CVD}900 e RL_{CVD}900

4. Conclusões

Este trabalho demonstrou que rejeitos de mineração de ferro podem ser utilizados como catalisadores para o crescimento de nanoestruturas de carbono pelo processo CVD. Os resultados de caracterização demonstraram a transformação das fases de óxido de ferro em ferro metálico e austenita e na formação de carbono. O Raman, TG e MEV indicaram que as nanoestruturas de carbono formadas possuem alto grau de organização e estabilidade e que RL_{CVD}900 foi o que apresentou menos defeitos na estrutura gráfica.

Os materiais obtidos foram aplicados na remoção dos contaminantes azul de metileno e índigo de carmim. Os resultados de adsorção demonstraram que os dois materiais sintetizados, RA_{CVD}900 e RL_{CVD}900, conseguem remover os corantes azul de metileno e índigo de carmim em solução aquosa. Além disso, foi possível concluir que os materiais tiveram maior eficiência na remoção de azul de metileno, sendo RA_{CVD}900 o melhor material.

Portanto, o trabalho apresentado dá novas possibilidades de utilização de um rejeito hoje descartado e sem uso, produzindo materiais com nanoestruturas de carbono capazes de atuarem na remoção de contaminantes de água.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UEMG Divinópolis e UFMG pelo apoio institucional, a FAPEMIG (Demanda Universal nº APQ-00910-21), CNPq, CAPES e REDE CANDONGA pelo apoio financeiro e ao Centro de Microscopia da UFMG.

Referências Bibliográficas

- da Silva Souza, T.; da Silva Figueira Barone, L.; Lacerda, D.; dos Santos Vergilio, C.; de Oliveira, B. C. V.; de Almeida, M. G.; Thompson, F.; de Rezende, C. E.; Cytogenotoxicity of the water and sediment of the Paraopeba River immediately after the iron ore mining dam disaster (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). *Science of the Total Environment* **2021**, *775*, 145193. [[Crossref](#)]
- Siqueira, D.; Cesar, R.; Lourenço, R.; Salomão, A.; Marques, M.; Polivanov, H.; Teixeira, M.; Vezzoni, M.; Santos, D.; Koifman, G.; Fernandes, Y.; Rodrigues, A. P.; Alexandre, K.; Carneiro, M.; Bertolino, L. C.; Fernandes, N.; Domingos, L.; Castilhos, Z. C.; Terrestrial and aquatic ecotoxicity of iron ore tailings after the failure of VALE S.A mining dam in Brumadinho (Brazil). *Journal of Geochemical Exploration* **2022**, *235*, 106954. [[Crossref](#)]
- Tkaczyk, A.; Mitrowska, K.; Posyniak, A.; Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment* **2020**, *717*, 137222. [[Crossref](#)]
- Yaseen, D. A.; Scholz, M.; Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2019**, *16*, 1193. [[Crossref](#)]
- Survey, U. S. G.; Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey **2021**, 200. [[Link](#)]
- UNCTAD, Assessment of the Impact of the IMO Short-Term GHG Reduction Measure on States. **2021**, 195. [[Link](#)]
- Carmignano, O. R.; Vieira, S. S.; Teixeira, A. P. C.; Lameiras, F. S.; Brandão, P. R. G.; Lago, R. M.; Iron Ore Tailings: Characterization and Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2021**, *32*, 1895. [[Crossref](#)]
- IBRAM, *Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração/Instituto Brasileiro de Mineração*, Ied, Brasília, 2016. [[Link](#)]
- Kuranchie, F. A.; Shukla, S. K.; Habibi, D.; Mohyeddin, A.; Utilisation of iron ore tailings as aggregates in concrete. *Cogent Engineering* **2015**, *2*, 1083137. [[Crossref](#)]
- IBAMA Laudo Técnico Preliminar - Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. **2015**. [[Link](#)]
- Huang, X.; Ranade, R.; Ni, W.; Li, V. C.; Development of green engineered cementitious composites using iron ore tailings as aggregates. *Construction and Building Materials* **2013**, *44*, 757. [[Crossref](#)]
- Duan, P.; Yan, C.; Zhou, W.; Ren, D.; Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater. *Ceramics International* **2016**, *42*, 13507. [[Crossref](#)]

13. Giri, S. K.; Das, N. N.; Pradhan, G. C.; Magnetite powder and kaolinite derived from waste iron ore tailings for environmental applications. *Powder Technology* **2011**, *214*, 513. [[Crossref](#)]
14. Silva, R. C. F.; Ardisson, J. D.; Cotta, A. A. C.; Araujo, M. H.; Teixeira, A. P. de C.; Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 α -ethinylestradiol removal. *Environmental Pollution* **2020**, *260*, 114099. [[Crossref](#)]
15. Iijima, S.; Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56. [[Crossref](#)]
16. Zhao, H.; Ma, H.; Li, X.; Liu, B.; Liu, R.; Komarneni, S.; Nanocomposite of halloysite nanotubes/multi-walled carbon nanotubes for methyl parathion electrochemical sensor application. *Applied Clay Science* **2021**, *200*, 105907. [[Crossref](#)]
17. Atinafu, D. G.; Wi, S.; Yun, B. Y.; Kim, S.; Engineering biochar with multiwalled carbon nanotube for efficient phase change material encapsulation and thermal energy storage. *Energy* **2021**, *216*, 119294. [[Crossref](#)]
18. Wang, Z.; Wei, C.; Zhu, X.; Wang, X.; He, J.; Zhao, Y.; A hierarchical carbon nanotube forest supported metal phosphide electrode for efficient overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 1150. [[Crossref](#)]
19. Koziol, K.; Boskovic, B. O.; Yahya, N.; *Em Carbon and Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterisation and Applications*; Yahya, N., org.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011. [[Link](#)]
20. O'Connell, M. J.; O'Connell, M. J.; *Carbon nanotubes: properties and applications* Taylor & Francis Group, LLC, 2006. [[Crossref](#)]
21. Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W.; Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* **2001**, *61*, 1899. [[Crossref](#)]
22. Kang, S.-G.; Cho, K.-K.; Kim, K.-W.; Cho, G.-B.; Catalytic growth of single- and double-walled carbon nanotubes from Fe-Mo nanoparticles supported on MgO. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *449*, 269. [[Crossref](#)]
23. Wang, S.; Ng, C. W.; Wang, W.; Li, Q.; Hao, Z.; Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *197*, 34. [[Crossref](#)]
24. Machado, F. M.; Bergmann, C. P.; Fernandes, T. H. M.; Lima, E. C.; Royer, B.; Calvete, T.; Fagan, S. B.; Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *192*, 1122. [[Crossref](#)]
25. Bonetto, L. R.; Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã, Universidade de Caxias do Sul, 2016. [[Link](#)]
26. Forgacs, E.; Cserhádi, T.; Oros, G.; Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* **2004**, *30*, 953. [[Crossref](#)]
27. Teixeira, A. P. C.; Purceno, A. D.; de Paula, C. C. A.; da Silva, J. C. C.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M.; Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethinylestradiol. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *248–249*, 295. [[Crossref](#)]
28. Milagre, L. E.; Almeida, V. F.; Vieira, S. S.; Ribeiro-Santos, T. A.; de Castro, M. C. M.; Araujo, M. H.; Teixeira, A. P. C.; Nitrogen-doped carbonaceous materials obtained by CVD process from mesoporous silica for sulfides oxidation. *Catalysis Today* **2018**, *344*, 32. [[Crossref](#)]
29. Liu, Y.; Naidu, R.; Ming, H.; Dharmarajan, R.; Du, J.; Effects of thermal treatments on the characterisation and utilisation of red mud with sawdust additive. *Waste Management & Research* **2016**, *34*, 518. [[Crossref](#)]
30. Teixeira, A. P. C.; Purceno, A. D.; Barros, A. S.; Lemos, B. R. S.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Nassor, E. C. O.; Amorim, C. C.; Moura, F. C. C.; Hernández-Terrones, M. G.; Portela, F. M.; Lago, R. M.; Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in catalysis. *Catalysis Today* **2012**, *190*, 133. [[Crossref](#)]
31. Santangelo, S.; Messina, G.; Faggio, G.; Lanza, M.; Milone, C.; Evaluation of crystalline perfection degree of multi-walled carbon nanotubes: correlations between thermal kinetic analysis and micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, *42*, 593. [[Crossref](#)]
32. Wang, Q.; Allred, D. D.; Knight, L. V.; Deconvolution of the Raman spectrum of amorphous carbon. *Journal of Raman Spectroscopy* **1995**, *26*, 1039. [[Crossref](#)]
33. Vidano, R. P.; Fischbach, D. B.; Willis, L. J.; Loehr, T. M.; Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications* **1981**, *39*, 341. [[Crossref](#)]
34. Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cancado, L. G.; Jorio, A.; Saito, R.; Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 1276. [[Crossref](#)]
35. Li, Y.; Du, Q.; Liu, T.; Peng, X.; Wang, J.; Sun, J.; Wang, Y.; Wu, S.; Wang, Z.; Xia, Y.; Xia, L.; Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, *91*, 361. [[Crossref](#)]
36. Gan, D.; Dou, J.; Huang, Q.; Huang, H.; Chen, J.; Liu, M.; Qi, H.; Yang, Z.; Zhang, X.; Wei, Y.; Carbon nanotubes-based polymer nanocomposites: Bio-mimic preparation and methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 103525. [[Crossref](#)]
37. Boukhalfa, N.; Boutahala, M.; Djebri, N.; Idris, A.; Maghemite/alginate/functionalized multiwalled carbon nanotubes beads for methylene blue removal: Adsorption and desorption studies. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *275*, 431. [[Crossref](#)]