

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Michelle Pains Duarte

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE FONTES
ALTERNATIVAS PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1.438
D. 780

Michelle Pains Duarte

**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE FONTES
ALTERNATIVAS PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES**

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.

Orientadora: Prof. Ana Paula de Carvalho
Teixeira

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

D812s Duarte, Michelle Pains
2021 Síntese de nanotubos de carbono a partir de fontes
D alternativas para aplicação na adsorção de
contaminantes emergentes [manuscrito] / Michelle Pains
Duarte. 2021.
[xiv], 84 f. : il.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

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

1. Química inorgânica - Teses. 2. Nanotubos de
carbono - Teses. 3. Nanotecnologia - Teses. 4.
Deposição química a vapor - Teses. 5. Microscopia
eletrônica - Teses. 6. Termogravimetria - Teses. 7.
Raman, Espectroscopia de - Teses. 8. Adsorção - Teses.
9. Poluentes - Teses. I. Teixeira, Ana Paula de
Carvalho, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Síntese de Nanotubos de Carbono A Partir de Fontes Alternativas Para Aplicação Na Adsorção de Contaminantes Emergentes"

Michelle Pains Duarte

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMG

Prof. Marcelo Machado Viana
UFMG

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG

Belo Horizonte, 01 de abril de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 01/04/2021, às 19:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 01/04/2021, às 22:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Carlos Alves de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 02/04/2021, às 16:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0642223** e o código CRC **78EFB973**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelo dom da vida e por colocar pessoas tão especiais em meu caminho.

Aos meus pais, Lucienir e Aristonio, por não medirem esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos, por todo o apoio, incentivo e paciência em meus vários momentos de estresse. Vocês são o meu maior exemplo e sem vocês nada disso seria possível.

Aos meus familiares, em especial minha madrinha Elzira, meu padrinho Eugênio e meus primos Jaqueline e Douglas, pelo carinho, preocupação e por serem meu segundo refúgio.

Ao Victor, que esteve ao meu lado por quase toda essa jornada, nos momentos em que tudo estava dando errado e no momento em que tudo começou a dar certo. Agradeço pelo carinho, pela paciência e pelo companheirismo. Você esteve sempre aqui, me escutando mesmo sem entender muito quais eram os problemas do meu trabalho.

À professora Ana Paula, por todo o carinho, preocupação e dedicação. Agradeço por ter me aceitado como aluna, e que mesmo pelo período que ficou longe de nós, dava seu jeito de estar sempre presente. Não poderia ter escolhido uma orientadora melhor. Você é um exemplo de pessoa e profissional.

Agradeço a todos os funcionários do Departamento de Química, incluindo os porteiros, faxineiras, secretárias e técnicos. Nosso trabalho só é possível ser desenvolvido devido aos cuidados de vocês com nossa infraestrutura.

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais, pois foi aqui que encontrei pessoas maravilhosas e que passaram a fazer parte da minha jornada. Dentre essas pessoas destaco a Aline, o Ricardo, a Patrícia, a Amanda e a Mônica. Vocês estiveram comigo desde o primeiro dia de aula. Agradeço pelos momentos de estudo e desespero, pelas festas e também pelos momentos de desabafo.

Em especial agradeço à Aline. Obrigada por todos os momentos que dividimos nesses dois anos. Por toda sua paciência, companheirismo, conselhos (nossa CuriCoach) e amizade. Você é um exemplo de pessoa e amiga. Você está sempre disponível para ajudar o próximo e com toda sua animação e carinho você faz com que nossos dias sejam mais leves. E obrigada por ter me tornado parte do grupo das porfirinas.

Ao grupo das porfirinas, agradeço por sempre me receberem de braços abertos. Sou muito grata pelos momentos de conversas e risadas no laboratório 281. Não tenho

palavras pra descrever o carinho que sinto por vocês, Alexandre, que sempre me socorria quando precisava, Ana Luísa, Patrícia, Gustavo, Nathany, Dayse e Gilson.

Agradeço também em especial ao Ricardo. Obrigada por estar sempre presente ao longo dessa jornada, por ter sido um ombro amigo, onde chorei bastante, pela companhia, tanto nos momentos de festas, de CEU, natação (que infelizmente durou um mês) quanto nos momentos de estudo e estresse quando tudo estava dando errado. Você é muito especial para mim.

Ao GRUTAm e o Lab277 por toda a infraestrutura oferecida, essencial para o desenvolvimento desse trabalho, e pelos colegas de trabalho que tive o prazer de conhecer e conviver. Em especial, agradeço à Sara, uma pessoa de coração imenso. Obrigada por todos os conselhos, ensinamentos, conversas e por toda a ajuda que me deu. Você é um exemplo de pessoa e profissional. Ao Vitor, pela paciência e disponibilidade de ajudar sempre que precisei resolver algum problema técnico.

Ao grupo “Eles que lutem”. Ana Luísa, Rayane, Rubens e Vivian, não tenho palavras para agradecer tudo que vocês fizeram por mim. Agradeço muito por ter conhecido vocês. Com vocês os dias no GRUTAm e no Lab277 foram melhores. Obrigada por todas as conversas, troca de memes e fofocas no nosso grupo de Whatsapp, e por toda a paciência, mesmo em meus muitos momentos de desespero. Em especial, agradeço à Rayane por todo o suporte, toda a ajuda no entendimento, tratamento e discussão dos dados desse trabalho, e ao Rubens, por ser essa pessoa incrível, de coração imenso, disposto a prestar sua ajuda a qualquer momento. Foi você quem me ajudou pela primeira vez no laboratório, e sempre que precisei estava disposto a ir ao DQ, que fosse para me ajudar a usar o BET e ou apenas para tratar minhas imagens de microscopia. Além disso, me influenciando a participar das festas do DQ.

Ao Laboratório 268/274, Mariana, Karen, Valtair, Grasi e Diogo, que sempre me receberam como se eu fizesse parte do grupo Neplam. Obrigada pelo carinho não só por mim, mas pela minha mãe também. Em especial agradeço ao Rafa e à Jo, que são pessoas incríveis que Deus colocou no meu caminho, e que estiveram presentes não só nos momentos difíceis que passei durante essa jornada, mas também nos momentos de descontração.

Às minhas amigas Bruna e Tamara, que mesmo pela distância física, estão sempre presentes.

À Tayline, pela disponibilidade e dedicação para a realização de algumas caracterizações dos materiais desse trabalho.

Ao Laboratório 153, pela realização das análises de BET.

Ao Laboratório 284, em especial ao Breno e Wellington, pelo empréstimo da bomba injetora utilizada na síntese dos materiais.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelo fornecimento das imagens. Ao LCPnano, pelas análises de Raman. Ao José Domingos, pelas análises de espectroscopia Mössbauer.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG.

“Devemos ter perseverança e acima de tudo confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos dotados de algo e que isso deve ser alcançado.”

Marie Curie

RESUMO

Este trabalho relata a síntese de nanomateriais de carbono (NMCs) a partir do método de deposição química a vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*) a 800 °C utilizando duas fontes de carbono alternativas, o acetato de etila e óleo de cozinha usado. Além disso, relata-se a aplicação destes materiais para a adsorção dos contaminantes emergentes, sendo estes, os fármacos paracetamol, ibuprofeno, norfloxacino e amoxicilina, e o hormônio 17 α -etinilestradiol. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que ambas as fontes de carbono empregadas e o catalisador suportado (Fe-Mo/MgO) utilizado foram eficazes na formação de nanoestruturas do tipo nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) com morfologias do tipo *bamboo-like* e *chain-like*. A síntese utilizando o óleo de cozinha apresentou um maior rendimento em relação à formação de nanoestruturas de carbono, como inferido pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela análise termogravimétrica (TG). As TGs mostraram também, que os NTCs sintetizados a partir do óleo de cozinha apresentaram maior estabilidade térmica e maior organização estrutural, de acordo com a relação I_D/I_G obtida pela espectroscopia Raman. Através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi observado que os materiais sintetizados utilizando acetato de etila apresentaram uma porcentagem atômica de oxigênio em sua superfície levemente maior que os obtidos a partir do óleo de cozinha. Os materiais sintetizados a partir do acetato de etila apresentaram maior capacidade adsortiva, fato que pode estar relacionado com sua maior área superficial. Maiores taxas de remoção foram obtidas para os contaminantes norfloxacino e 17 α -etinilestradiol, sendo realizado, portanto, estudos de cinética e de isotermas de adsorção para ambos contaminantes. Estudos cinéticos, apontaram comportamento de pseudo-segunda ordem, indicando que a velocidade do processo de adsorção é afetada pela disponibilidade de sítios ativos no adsorvente. Estudos de isotermas de adsorção apontaram perfis diferentes, sendo esse dependente do contaminante. Portanto, conclui-se ser viável a utilização destas fontes alternativas para a síntese de NTCs por CVD nas condições empregadas e que os materiais sintetizados apresentaram boa capacidade adsortiva, quando comparados com dados da literatura, para os contaminantes estudados, que variaram de 24,43 a 48,91 mg g⁻¹.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; fontes de carbono alternativas; contaminantes emergentes

ABSTRACT

This work has reported the synthesis of carbon nanomaterials (CNMs) by chemical vapor deposition method (CVD) at 800 °C using two alternative carbon sources, being these ethyl acetate and waste cooking oil. Moreover, it is reported the application of these materials for the adsorption of emerging contaminants, as the drugs paracetamol, ibuprofen, norfloxacin and amoxicillin, and the hormone 17 α -ethinylestradiol. The results of transmission electron microscopy (TEM) showed that for both carbon sources used, the supported catalyst (Fe-Mo/MgO) employed was effective in the formation of nanostructures of the type multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with morphologies known as *bamboo-like* and *chain-like*. The synthesis using waste cooking oil led to the production of more CNTs, presenting a higher yield, a fact which could be confirmed by scanning electron microscopy (SEM) images and by thermogravimetric analysis (TGA). TGA also showed that the CNTs synthesized from waste cooking oil have greater thermal stability structural organization, according to the I_D/I_G ratio obtained by Raman spectroscopy. Through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) it was observed that the materials synthesized using ethyl acetate presented an atomic percentage of oxygen slightly higher than those synthesized from waste cooking oil. The adsorption study of emerging contaminants demonstrated that the material synthesized from ethyl acetate presented greater adsorptive capacity, a fact which may be related to its larger surface area. Higher removal rates were obtained for the contaminants norfloxacin and 17 α -ethinylestradiol, therefore, studies of kinetics and adsorption isotherms were carried out for both contaminants. Kinetic studies have pointed out pseudo-second order behavior, indicating that the speed of the adsorption process is affected by the availability of active sites in the adsorbent. Studies of adsorption isotherms pointed out different profiles, being this dependent on the contaminant. Finally, it was concluded that the use of these alternative carbon sources for the synthesis of CNTs by CVD in the condition applied on this work was feasible and that the synthesized materials had a good adsorptive capacity for the contaminants, norfloxacin and ethinylestradiol, compared to studies reported in the literature, ranging from 24.43 to 48.91 mg g⁻¹.

Keywords: carbon nanotubes; alternative carbon sources; emerging contaminants

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes estruturas de nanomateriais de carbono	4
Figura 2 - Representação das estruturas dos nanotubos de carbono; a) nanotubo de paredes múltiplas; b) nanotubo de parede simples	5
Figura 3 - Esquema de um forno utilizado para a síntese de NTCs por CVD	7
Figura 4 – (a) Representação dos possíveis sítios de adsorção para os SWNTCs em sua forma agregada. (b) Representação dos possíveis sítios de adsorção para os MWCNTS	12
Figura 5 - Estruturas químicas dos contaminantes emergentes (a) Amoxicilina;	14
Figura 6 - Representação esquemática da síntese dos NTCs	17
Figura 7 - Micrografias de varredura para o catalisador Fe-Mo/MgO.....	26
Figura 8 - Espectro de EDS para o catalisador Fe-Mo/MgO	27
Figura 9 - Mapeamento por EDS do catalisador Fe-Mo/MgO.....	28
Figura 10 - Difratoograma de raios X do catalisador Fe-Mo/MgO.....	29
Figura 11 - Espectro Mössbauer para o catalisador calcinado	30
Figura 12 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio do catalisador Fe-Mo/MgO calcinado.....	31
Figura 13 - Micrografias de varredura para os materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p.....	34
Figura 14 - Micrografias de transmissão para os materiais Ac800np e Ac800p.....	36
Figura 15 - Micrografias de transmissão para os materiais WCO00np e WCO800p ...	37
Figura 16 - Difratoogramas de raios X para os materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p.....	39
Figura 17 - Espectros Mössbauer para os materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p.....	41
Figura 18 - Curvas TG/DTG dos nanomateriais de carbono obtidos a partir do acetato de etila. (a) Ac800np; (b) Ac800p.....	43
Figura 19 - Curvas TG/DTG dos nanomateriais de carbono obtidos a partir do óleo de cozinha. (a) WCO800np; (b) WCO800p.....	43
Figura 20 - Espectro Raman dos materiais Ac800p, Ac800p, WCO800np e WCOp ...	46
Figura 21 - Deconvolução de bandas pelo ajuste de Lorentz dos materiais (a)Ac800np; (b)Ac800p; (c)WCO800np; (d) WCO800p.....	48
Figura 22 - Espectros amplos de XPS obtidos para os materiais Ac800p e WCO800p 50	

Figura 23 - Espectros de XPS de alta resolução de C 1s e O 1s para os materiais Ac800p e WCO800p	51
Figura 24 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p	53
Figura 25 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais Ac800p e WCO800p 53	
Figura 26 - Curva de Δ pH em função do pH inicial para os nanomateriais de carbono. (a) Ac800p; (b) WCO800p.	55
Figura 27 - Taxa de remoção dos contaminantes obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C, nos tempos de 3 e 24 horas.....	56
Figura 28 - Curvas de cinética de adsorção pelos materiais Ac800p e WCO800p, obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C. (a) 17 α -etinilestradiol (10 mg L ⁻¹); (b) Norfloxacino (10 mg L ⁻¹).....	59
Figura 29 - Curvas de cinética de adsorção ampliadas no intervalo de t=0 a t=180 minutos. (a) 17 α -etinilestradiol (10 mg L ⁻¹); (b) Norfloxacino (10 mg L ⁻¹)	59
Figura 30 – Curvas de cinética de adsorção para o contaminante 17 α -etinilestradiol (10 mg L ⁻¹) pelos materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p; obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	62
Figura 31 - Curvas de cinética de adsorção para o contaminante norfloxacino (10 mg L ⁻¹) pelos materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p; obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem	62
Figura 32 - Isotermas de adsorção pelos materiais Ac800p e WCO800p, obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C. (a) Ac800p/Etinilestradiol (10 mg L ⁻¹); (b) WCO800p/Etinilestradiol (10 mg L ⁻¹); (c) Ac800p/Norfloxacino (10 mg L ⁻¹); WCO800p/Norfloxacino (10 mg L ⁻¹);.....	64
Figura 33 - Isotermas de adsorção para o contaminante 17 α -etinilestradiol (10 mg L ⁻¹) pelos materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p; obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de Langmuir e Freundlich	65
Figura 34 - Isotermas de adsorção para o contaminante norfloxacino (10 mg L ⁻¹) pelos materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p; obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de Langmuir e Freundlich	66
Figura 35 - Espectro UV-Vis da solução em contato com o material de acetato de etila após purificação com ácido e da solução em contato com o material purificado com ácido e posterior lavagem com água	81
Figura 36 - Curva de calibração para o paracetamol em pH= 7,6 a 21 °C.....	81
Figura 37 - Curva de calibração para o 17 α -etinilestradiol em pH= 7,6 a 21 °C.....	82
Figura 38 - Curva de calibração para o ibuprofeno em pH= 7,6 a 21 °C.....	82
Figura 39 - Curva de calibração para o norfloxacino em pH= 7,6 a 21 °C.....	83

Figura 40 - Curva de calibração para a amoxicilina em pH= 7,6 a 21 °C.....	83
Figura 41 - Ajuste linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o sistema Ac800p/Norfloxacino em pH= 7,6 a 21 °C	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros hiperfínos para o catalisador calcinado	30
Tabela 2 - Nomenclatura adotada para os materiais sintetizados	32
Tabela 3 - Parâmetros hiperfínos para os materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p.....	42
Tabela 4 - Atribuições das bandas D e G obtidas pelo ajuste matemático de Lorentz..	49
Tabela 5 - Dados analíticos obtidos através dos espectros amplos para as amostras Ac800p e WCO800p	50
Tabela 6 - Dados analíticos obtidos através dos espectros de alta resolução para as amostras Ac800p e WCO800p	52
Tabela 7 - Área superficial específica obtida pelo método BET e constante C	54
Tabela 8 - Quantidade de contaminante adsorvida por grama de material no tempo de equilíbrio (q_e) para cada material	60
Tabela 9 - Parâmetros da cinética de adsorção dos contaminantes pelos materiais Ac800p e WCO800p ajustados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ...	63
Tabela 10 - Capacidade máxima de adsorção experimental (q_{max}) para cada material .	65
Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir dos ajustes não-lineares das isotermas de adsorção dos contaminantes pelos materiais Ac800p e WCO800p para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS

- Ac800np – material obtido por acetato de etila a 800 °C não purificado
- Ac800p – material obtido por acetato de etila a 800 °C purificado
- BET – Área superficial (Brunett-Emmer-Teller)
- BJH – Análise de Barret, Joyer, Halenda
- CDTN – Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
- CVD – Chemical vapor deposition – Deposição química a vapor
- DRX – Difração de Raios-X
- DTG – Análise termogravimétrica diferencial
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
- FC-CVD – Floating catalyst chemical vapor deposition - Deposição química a vapor de catalisador não suportado
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- JCPDS – Joint Committee for Power Diffraction Studies
- LCPnano – Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MWCNTs – Multi-walled carbon nanotubes – Nanotubos de carbono de parede múltipla
- NMCs – Nanomateriais de carbono
- NSAIDs – Anti-inflamatórios não esteroides
- NTCs – Nanotubos de carbono
- PCZ – Ponto de carga zero
- pH – Potencial hidrogeniônico
- PP – Polipropileno
- SWCNTs – Single-walled carbon nanotubes – Nanotubos de carbono de parede simples
- TG – Análise termogravimétrica
- UASB – Reator anaeróbio de fluxo ascendente

UN – United Nation – Nações Unidas

UV-Vis – Ultravioleta visível

WCO800np – material obtido por óleo de cozinha usado a 800 °C não purificado

WCO800p – material obtido por óleo de cozinha usado a 800 °C purificado

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos.....	2
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	2
1.1.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	2
1.2	Justificativa.....	2
2	REVISÃO.....	4
2.1	Nanomateriais de carbono	4
2.2	Nanotubos de carbono	5
2.2.1	<i>CVD</i>	7
2.2.2	<i>Catalisador</i>	8
2.2.3	<i>Fontes de carbono</i>	9
2.2.3.1	<i>Fontes alternativas</i>	10
2.3	Nanotubos de carbono aplicados à adsorção de contaminantes emergentes	11
3	METODOLOGIA.....	16
3.1	Obtenção do catalisador suportado.....	16
3.2	Síntese dos nanomateriais de carbono	17
3.3	Caracterização dos materiais obtidos	18
3.3.1	<i>Difração de Raios-X</i>	18
3.3.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	18
3.3.3	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X</i>	19
3.3.4	<i>Análise Termogravimétrica</i>	19
3.3.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....</i>	19
3.3.6	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	19
3.3.7	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.....</i>	20
3.3.8	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	20
3.3.9	<i>Ponto de carga zero</i>	20
3.4	Aplicação dos materiais de carbono como adsorventes	21
3.4.1	<i>Teste de contato</i>	21
3.4.2	<i>Estudo Cinético.....</i>	22
3.4.3	<i>Isotermas de adsorção</i>	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Caracterização do catalisador suportado	26
4.1.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)</i>	26
4.1.2	<i>Difração de Raios X.....</i>	28
4.1.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	29
4.1.4	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.....</i>	30
4.2	Caracterização dos nanomateriais de carbono.....	32
4.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	33
4.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	35
4.2.3	<i>Difração de raios X.....</i>	37
4.2.4	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	39
4.2.5	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	42
4.2.6	<i>Espectroscopia Raman</i>	45
4.2.7	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X</i>	49

4.2.8	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N₂</i>	52
4.2.9	<i>Ponto de carga zero</i>	55
4.3	Aplicação dos materiais.....	55
4.3.1	<i>Teste de contato</i>	56
4.3.2	<i>Estudo Cinético</i>	58
4.3.3	<i>Isotermas de adsorção</i>	64
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	69
	REFERÊNCIAS	70
	APÊNDICE	81
	Apêndice A	81
	Apêndice B	81
	Apêndice C	84

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o cenário hídrico mundial tem sofrido significativas alterações associadas, principalmente, ao rápido crescimento populacional e às atividades humanas, afetando desta forma, a disponibilidade e a qualidade da água. De acordo com o relatório “*World Water Development*” de 2018 das Nações Unidas (UN), metade da população já vivia em áreas potenciais de escassez e estima-se que em 2050 cerca de cinco bilhões de pessoas serão afetadas.¹ No relatório de 2019, a UN aponta que 80% das águas residuais do mundo retornam ao meio ambiente sem tratamento prévio, trazendo riscos não só à qualidade, mas também, à disponibilidade da água para a população.²

A preocupação com a qualidade da água intensificou o monitoramento de diferentes matrizes aquáticas, como efluentes, águas subterrâneas e superficiais, além da água potável. Como consequência, foi possível detectar a presença de compostos em concentrações baixas, na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} , que antes não eram detectados ou não eram considerados relevantes.^{3,4} Muitos desses compostos são conhecidos como contaminantes emergentes. A presença de tais compostos tem levantando uma grande preocupação devido aos riscos que podem trazer tanto para a saúde humana quanto aquática devido à sua persistência no meio ambiente.^{5,6}

Neste sentido, diversos estudos estão sendo realizados com o intuito de desenvolver técnicas e materiais economicamente viáveis e eficientes que permitam a eliminação destes contaminantes.^{7,8} Dentre estas técnicas exploradas, a adsorção tem se destacado visto que é considerada um método de baixo custo, simples operação, probabilidade de regeneração e reuso dos adsorventes, entre outras vantagens.^{5,6}

Desta forma, os nanoadsorventes, com destaque para os nanotubos de carbono (NTCs), vêm sendo uma opção promissora para a remoção dos contaminantes. Esse destaque é consequência das seguintes características: os NTCs possuem maior capacidade de adsorção quando comparada a do carbono ativado, tanto de moléculas volumosas ou não, uma área superficial adequada, uma distribuição uniforme de seus poros e uma estrutura porosa e oca.⁹

As principais formas de síntese dos NTCs são a descarga por arco, ablação por laser e deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD), sendo o método CVD o mais aplicado por ser uma técnica mais simples e de baixo custo. Neste método fontes de carbono, em geral hidrocarbonetos, são decompostos na presença de catalisadores metálicos.¹⁰

Muitas das fontes de carbono utilizadas na síntese de NTCs por CVD são derivadas de combustíveis fósseis, como é o caso do acetileno, metano e benzeno. Neste sentido, a busca por fontes alternativas, que faça com que o processo se torne mais sustentável, tem crescido. Algumas das alternativas encontradas pelos pesquisadores são o uso de fontes naturais, solventes mais verdes, e resíduos, tais como óleos vegetais e resíduos plásticos.^{11,12}

Diante dos fatos apresentados, surgiu a motivação de utilizar fontes alternativas para sintetizar NTCs através do método CVD e aplicá-los na adsorção de diferentes contaminantes emergentes.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar nanotubos de carbono através do método CVD utilizando óleo de cozinha usado e acetato de etila como fontes alternativas de carbono e Fe-Mo/MgO como catalisador suportado. Por fim, aplicar os materiais sintetizados na adsorção de diferentes contaminantes considerados emergentes. Sendo estes, o hormônio 17 α -etinilestradiol, e os fármacos paracetamol, ibuprofeno, norfloxacino e amoxicilina.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar o catalisador suportado de Fe-Mo/MgO;
- Sintetizar e caracterizar os nanotubos de carbono obtidos antes e após purificação;
- Aplicar e avaliar a capacidade adsorptiva dos nanotubos de carbono obtidos como adsorvente do hormônio 17 α -etinilestradiol e dos fármacos ibuprofeno, paracetamol, norfloxacino e amoxicilina;
- Estudar a cinética e a isoterma de adsorção dos materiais sintetizados para os dois contaminantes que apresentarem melhor resultado de adsorção.

1.2 Justificativa

A adsorção tem se mostrado um processo atrativo quando aplicado ao tratamento de diferentes matrizes aquáticas devido às suas vantagens, como por exemplo, simples operação e eficiência na remoção de diversos contaminantes, além de ser considerada

uma tecnologia verde.⁵ Dentre os adsorventes já relatados na literatura, os nanotubos de carbono se destacam na remoção de fármacos devido à capacidade de adsorver moléculas grandes, e por possuir uma alta capacidade adsortiva, consequência de sua elevada área superficial e estrutura altamente porosa.¹³

Entretanto a síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD utiliza hidrocarbonetos derivados de combustíveis fósseis, fontes não renováveis e que muitas vezes são considerados tóxicos e trazem danos ao meio ambiente. Dessa forma, o uso do resíduo de óleo de cozinha e do acetato de etila como fontes de carbono se torna promissor e uma alternativa para tornar a síntese mais sustentável.

De acordo com o guia de solventes verdes, desenvolvido por diferentes empresas farmacêuticas^{14,15}, GSK, Sanofi e Pfizer, o acetato de etila é um solvente orgânico recomendado para os processos químicos, visto que traz poucos ou quase nenhum problema e pode ser adquirido de forma renovável. Já o resíduo de óleo de cozinha é problemático visto que se descartado de forma irregular pode causar diversos danos ambientais e poucas ainda são as alternativas de reuso deste resíduo, em especial para aplicações tecnológicas.¹⁶ Dessa forma, utilizando-o na síntese de NTCs seria uma alternativa de reuso deste resíduo gerado em larga escala em residências e estabelecimentos comerciais.

Por fim, diversos estudos têm focado na adsorção de desreguladores endócrinos por nanotubos de carbono em razão dos efeitos colaterais que esses, mesmo em pequenas quantidades, podem trazer tanto para a saúde humana quanto para a vida aquática.¹⁷ A presença frequente de diversos antibióticos, anti-inflamatórios não esteroides (NSAIDs), analgésicos e antitérmicos em diferentes matrizes aquáticas, torna essencial também, a remoção destes, visto que, o uso indiscriminado e a presença de antibióticos nessas matrizes podem estar associados ao surgimento de bactérias resistentes e, além disso, os NSAIDs, analgésicos e antitérmicos compreendem umas das classes de fármacos mais consumidas visto que não há a necessidade de prescrição médica, sendo frequentemente detectados em efluentes e águas superficiais.^{18,19}

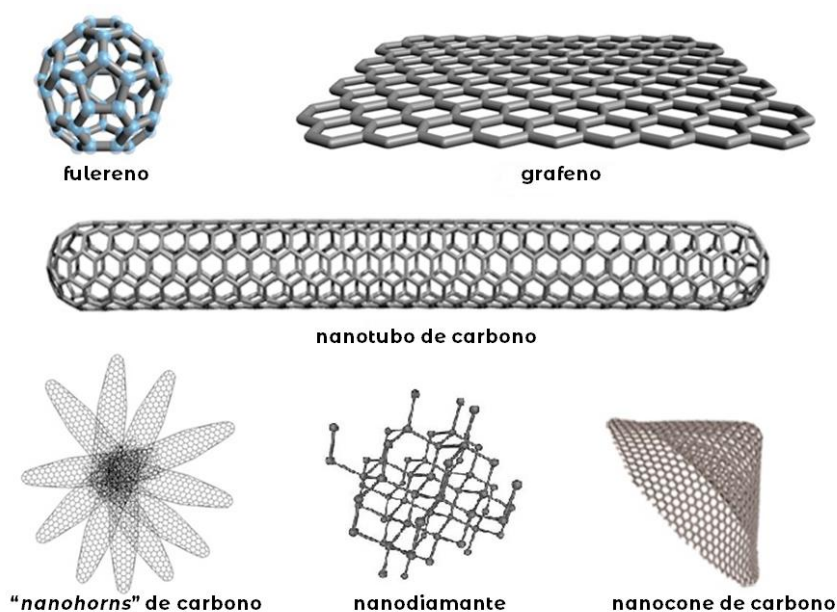
2 REVISÃO

2.1 Nanomateriais de carbono

Diversos são os alótropos conhecidos do carbono e as possibilidades de aplicação destes materiais, o que tem chamado à atenção de muitos pesquisadores. Dentre esses materiais se destacam os nanomateriais de carbono (NMC) que possuem uma ou mais dimensão em escala nanométrica (1×10^{-9} m) além de possuir novas propriedades associada à sua escala, ou seja, propriedades diferentes das já existentes nos materiais em sua forma *bulk*.²⁰

O interesse nos NMC teve início após a descoberta do fulereno²¹ em 1985 por Kroto e colaboradores. Tal descoberta acarretou no estudo e desenvolvimento de novos materiais. Em 1991, Iijima e colaboradores relataram a síntese de mais um novo NMC, os chamados nanotubos de carbono (NTCs)²² e em 2004 foi relatada a síntese do grafeno²³. Além desses três principais NMC, outros tipos foram estudados e desenvolvidos (Figura 1), como por exemplo, nanofibras de carbono, “*nanohorns*” de carbono, nanodiamantes, carbonos mesoporosos, entre outros.²⁴

Figura 1 - Diferentes estruturas de nanomateriais de carbono



Fonte: Adaptado de Rauti *et al* ²⁵

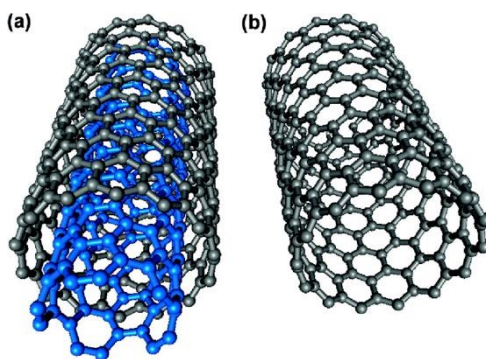
Devido às características singulares que estes materiais possuem, tais como, elevada área superficial, estabilidade química e térmica, resistência mecânica e condutividade elétrica²⁶, diversas foram as aplicações estudadas nos últimos anos desses

materiais na área da ciência e tecnologia^{9,27}, podendo citar o armazenamento de energia²⁸, catálise²⁹, fortalecimento de compósitos³⁰, sistema de entrega de medicamentos³¹, componentes eletrônicos³² e aplicação ambiental, como processos de adsorção³³ e tratamento de águas residuais³⁴, tendo como destaque para essa última, o grafeno e os NTCs.³⁵

2.2 Nanotubos de carbono

Sintetizados pela primeira vez em 1991 por Iijima²², os NTCs são materiais formados de estruturas cilíndricas que consistem em folhas de grafeno enroladas no próprio eixo. Em geral, os NTCs podem ser classificados em nanotubos de parede simples (*single-walled carbon nanotubes* – SWCNTs), o qual compreende aqueles que possuem apenas uma folha de grafeno enrolada, e nanotubos de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes* – MWCNTs), o qual compreende aqueles que possuem várias camadas de folhas de grafeno concêntricas. Ambas as estruturas podem ser vistas na Figura 2.

Figura 2 - Representação das estruturas dos nanotubos de carbono; a) nanotubo de paredes múltiplas; b) nanotubo de parede simples



Fonte: Reproduzido com permissão de ³⁶. Copyright (2021) American Chemical Society

Em virtude de suas notáveis propriedades físicas e químicas, os NTCs são amplamente empregados em diversas áreas com diferentes propósitos. Devido às fortes ligações C=C, suas propriedades mecânicas chamam atenção visto que são considerados um dos materiais mais resistentes e flexíveis já descobertos³⁷, além de possuírem uma alta condutividade térmica³⁷ e elétrica, essa qual depende de seu diâmetro e de sua quiralidade (ângulo entre os hexágonos e o eixo do nanotubo), podendo ser considerados semicondutores ou metálicos.²⁴ Apesar de serem quimicamente estáveis, sua reatividade química está relacionada com a curvatura de sua parede, uma vez que quanto maior esta curvatura, maior serão as distorções das ligações C=C, gerando então defeitos estruturais,

e conseqüentemente, possibilitando reações, tais como as de funcionalizações de sua superfície.³⁸

Além das aplicações relacionadas às propriedades descritas acima, estes materiais vem sendo amplamente utilizados na área ambiental, que é o caso da adsorção de metais pesados³⁹ e de contaminantes orgânicos¹³. Isto se deve ao fato de possuírem uma estrutura oca, porosa e em camadas, uma alta área superficial, paredes hidrofóbicas e que podem ser modificadas facilmente através de reações.^{35,40} De acordo com Gusai et al. (2020, p.19), a adsorção destes contaminantes nos NTCs está relacionada às interações π - π , hidrofóbicas e eletrostáticas, além de transferência de carga.²⁶

Os NTCs podem ser sintetizados de diversas maneiras, entre elas, as mais citadas na literatura são a descarga por arco, ablação por laser e deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD).

A técnica de descarga por arco foi a primeira utilizada para sintetizar SWCNTs e MWCNTs por Iijima, e consiste na passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos de grafite sob atmosfera inerte, normalmente, de gás hélio ou argônio. Os eletrodos são mantidos a uma distância um do outro de, aproximadamente, 1 mm sob uma pressão de 100 a 1000 torr. O arco elétrico então é formado, gerando um plasma com temperatura que varia de 3000 a 5000 °C, o qual é responsável pela sublimação do carbono do ânodo. Este vapor então se deposita no cátodo formando os NTCs e outros materiais, como por exemplo, o fulereno, que podem ser removidos em seguida.^{41,42} Os materiais obtidos a partir desta técnica apresentam um alto grau de estruturação porém, são produzidos subprodutos. De acordo com Awasthi et al. (2005, p.1618) o rendimento da síntese dos NTCs depende de alguns fatores, tais como, a estabilidade do plasma formado, a densidade de corrente utilizada, o gás utilizado para manter a atmosfera inerte, a pressão da câmara e o resfriamento da câmara e dos eletrodos.⁴³

A técnica por ablação por laser, utilizada por Kroto et al. para sintetizar os primeiros fulerenos²¹, consiste na vaporização de uma barra de grafite por um feixe de laser, em um tubo de quartzo, a altas temperaturas, em torno de 1200 °C, e em atmosfera inerte. O carbono vaporizado então é carregado pelo gás inerte e condensado em um coletor.⁴⁴ Esta técnica foi aplicada para a síntese de SWCNTs pela primeira vez em 1996 por Guo et al..⁴⁵ Os NTCs sintetizados a partir desta técnica possuem um alto grau de estruturação, além de mínimos defeitos e contaminantes. No entanto, a principal desvantagem desse método é a demanda alta de energia, baixo rendimento e diversos são

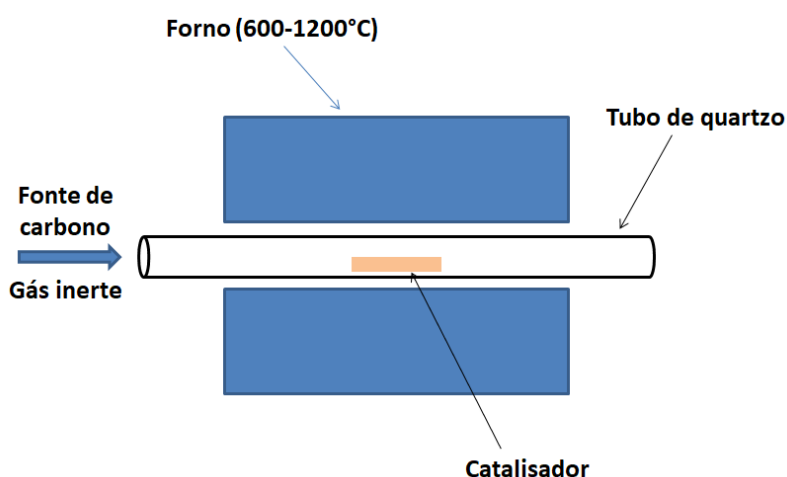
os fatores que o influenciam, tais como, propriedades do laser, composição química e estrutural do material gráfitico e temperatura e pressão da câmara de reação.^{44,46,47}

Neste sentido, ambas as técnicas descritas anteriormente demandam alta energia, altas temperatura para sua aplicação, além de obtenção de subprodutos indesejáveis, como carbono amorfo e fulereno, tornando a produção em grande escala onerosa, fazendo com que o método CVD seja considerado o mais promissor para produção de NTCs em grande escala.^{10,46,48}

2.2.1 CVD

O método CVD consiste na decomposição térmica de uma fonte de carbono, geralmente hidrocarbonetos, a uma temperatura de 600 °C a 1200 °C, na presença de um catalisador metálico. O mecanismo de crescimento dos NTCs ainda não é completamente compreendido⁴⁹, mas acredita-se que a fonte de carbono entra no reator a uma alta temperatura, em geral um tubo de quartzo ou de aço, carregado por um gás inerte ou mistura de gases (argônio, nitrogênio e hidrogênio) (Figura 3) e à medida que a fonte de carbono se decompõe, o carbono se deposita nas nanopartículas do catalisador e devido à sua baixa solubilidade nestas partículas metálicas em altas temperaturas, o carbono se precipita e então os NTCs são formados.^{50,51}

Figura 3 - Esquema de um forno utilizado para a síntese de NTCs por CVD



Fonte: Elaborada pelo próprio autor

A vantagem deste método em relação aos outros está no baixo custo de operação visto que opera em temperaturas mais baixas, no alto rendimento e pureza, no fácil escalonamento da produção tanto laboratorial quanto industrial, além de permitir controlar a estrutura e morfologia dos NTCs.⁵²

O método CVD permite o crescimento tanto de SWCNTs quanto de MWCNTs. Temperaturas mais baixas (600 a 900 °C) geralmente, levam à formação de MWCNTs, enquanto temperaturas mais elevadas (900 a 1200 °C) levam em geral, à formação de SWCNTs. Isso se deve ao fato de os SWCNTs possuírem uma alta energia de formação.^{44,52} Além da temperatura, inúmeros são os parâmetros que influenciam tanto na qualidade dos NTCs produzidos quanto no rendimento, podendo citar o catalisador (tamanho das nanopartículas metálicas), a fonte de carbono, o tempo de reação e a taxa do gás carreador.⁵²

2.2.2 *Catalisador*

O método CVD pode ser classificado como de catalisador suportado ou não suportado de acordo com a maneira em que o catalisador é inserido no forno. O método de catalisador não suportado (*floating-catalyst* – FC-CVD) consiste na vaporização do catalisador junto com a fonte de carbono, dessa forma, ambos são inseridos simultaneamente ao forno. Enquanto que no método catalisador suportado, o catalisador se encontra sob um substrato, como por exemplo, substrato de óxido de silício (SiO₂), óxido de magnésio (MgO) ou óxido de alumínio (Al₂O₃).⁵³

As nanopartículas metálicas tem um papel fundamental no crescimento dos nanotubos. Elas atuam tanto na dissociação da fonte de carbono para formação do carbono elementar quanto na nucleação dos nanotubos, podendo afetar sua estrutura, como por exemplo, o diâmetro dos NTCs formados.⁵⁴

Os catalisadores comumente utilizados são os de ferro (Fe), níquel (Ni) e cobalto (Co) ou ligas metálicas entre estes metais, tal como Ni-Fe⁵⁵, ou com metais menos ativos, como por exemplo, ligas de Fe-Mo⁵⁶ e Co-Mo⁵⁷. A utilização destas ligas tem o intuito de tornar os sítios de reação mais ativos e controlar ou impedir a aglomeração das partículas do catalisador.⁵⁸ Apesar de não estar claro ainda o papel do molibdênio (Mo) durante a nucleação dos NTCs, as ligas contendo Mo tem chamado atenção, visto que o Mo é considerado inativo para o crescimento de NTCs, porém, nota-se um aumento do rendimento da reação, além de influenciar no número de paredes e na distribuição de poros dos NTCs formados quando utilizado.^{49,59}

O uso destes metais pode ser justificado de acordo com a quantidade de orbitais d não preenchidos que se relaciona com a afinidade do carbono com o metal. Metais com orbitais d completamente preenchidos, como é o caso do zinco (Zn) e do cobre (Cu), apresentam uma afinidade insignificante, enquanto metais que possuem várias vacâncias

nos orbitais d, como é o caso do Ti e Mo, são capazes de formar fortes ligações com o carbono levando a carbetos estáveis. Desta forma, os metais Fe, Co e Ni são os mais indicados visto que apresentam apenas algumas vacâncias nos orbitais d e consequentemente, o carbono tem uma solubilidade limitada neste metais, possibilitando o crescimento de NTCs.⁵⁸

Outro fator importante, mas que ainda se encontra em debate é em relação ao catalisador e seu estado de oxidação durante a reação. Acredita-se que o catalisador possa estar ativo apenas em um certo estado de oxidação, sendo assim necessário um pré-tratamento, tal como uma etapa de redução, anterior a síntese para que o processo de nucleação ocorra.^{49,58} Teblum et al. (2012) estudaram o papel do estado de oxidação de catalisadores de ferro na síntese de NTCs e concluíram que a redução parcial ou incompleta do catalisador reduz sua atividade catalítica e que o catalisador contendo ferro metálico foi que apresentou melhor crescimento, levando à formação de NTCs de menores diâmetros.⁶⁰

2.2.3 Fontes de carbono

Diversas são as fontes de carbono que podem ser utilizadas na síntese de NTCs pelo método CVD, sejam elas líquidas, sólidas ou gasosas, como por exemplo, hidrocarbonetos, compostos aromáticos e álcoois. Dentre os percussores mais utilizados pode-se citar o etileno, acetileno, benzeno, metano, monóxido de carbono e etanol.^{52,58}

A fonte de carbono é um parâmetro relevante para a síntese uma vez que a estrutura molecular do precursor influencia diretamente na morfologia do NTC formado.⁵⁰ De acordo com Kumar e Ando (2010, p. 3743) hidrocarbonetos lineares, como é o caso do metano e etileno, produzem NTCs retos e retos enquanto hidrocarbonetos cíclicos, tais como benzeno e xileno, produzem NTCs curvos que contém pontes entre as paredes.⁵²

Além da morfologia dos NTCs formados, a fonte de carbono também interfere diretamente na temperatura de reação, visto que este parâmetro está ligado à reatividade da fonte. Dentre os hidrocarbonetos, o metano é o mais estável em altas temperaturas sendo assim, é necessária uma temperatura de síntese alta, geralmente acima de 850 °C, visto que sua decomposição só é termodinamicamente favorável acima de 600 °C. No entanto, outros hidrocarbonetos, como é o caso do acetileno e etileno, são mais reativos, sendo possível realizar as sínteses em temperaturas mais baixas, em torno de 500-750 °C e 650-750 °C, respectivamente.⁵⁴ Desta forma, para o crescimento de SWCNTs

geralmente são utilizadas fontes mais estáveis em altas temperaturas, como por exemplo, metano e monóxido de carbono, enquanto MWCNTs são sintetizados facilmente a partir de diferentes fontes, uma vez que como já dito, para a síntese de SWCNTs se utilizam temperaturas mais altas do que para a síntese de MWCNTs.⁵²

2.2.3.1 Fontes alternativas

Muitas das fontes de carbono utilizadas para a síntese de NTCs por CVD são fontes derivadas de combustíveis fósseis. Neste sentido, com o aumento da preocupação com a questão ambiental, torna-se imprescindível a busca por uma síntese mais sustentável e ambientalmente amigável. Como alternativa, surge a utilização de fontes naturais, renováveis, resíduos ou solventes que causem menor impacto tanto no meio ambiente quanto à saúde humana.^{11,12}

Diversas tem sido as fontes alternativas estudadas e aplicadas para a síntese de materiais carbonáceos em especial NTCs, podendo citar bagaço de cana, polímeros, óleos vegetais, biomassas sólidas como grama, e até mesmo osso e gordura de frango.¹¹ O uso desses materiais tem como vantagem o baixo custo em adquiri-los, a alta disponibilidade e a solução com problema de descarte de alguns destes resíduos, como é o caso de óleos e plásticos.¹²

Kumar e Ando em 2003 foram os primeiros a sintetizarem NTCs a partir de uma fonte natural.⁶¹ A síntese foi realizada em um tubo de quartzo a 875 °C, utilizando cânfora como precursor (0,5 g) e ferroceno como catalisador (1% em peso). Os autores obtiveram uma grande quantidade de nanotubos (SWCNTs, MWCNTs e nanotubos alinhados), de acordo com eles, a cada 0,5 g de cânfora utilizada eram obtidos, aproximadamente, 0,1 g de NTCs. Além disso, os nanotubos produzidos possuíam uma alta cristalinidade, melhor que muitos NTCs obtidos utilizando hidrocarbonetos convencionais, e baixo conteúdo de carbono amorfo, excluindo um pós-tratamento.

Em seguida, diversos foram os estudos apontando o uso de fontes alternativas. Um fator importante a ser considerado é o conteúdo de hidrogênio da fonte, visto que baixo conteúdo de hidrogênio minimiza a formação de subprodutos. Dessa forma, o uso de óleos vegetais, tais como óleo de palma, de terebintina e de coco, ganhou destaque.^{11,62}

Suriani et al. sintetizaram NTCs verticalmente alinhados utilizando óleo de palma como precursor.⁶³ A síntese foi realizada em tubo de alumina inserida em um forno com duas zonas de aquecimento, a primeira a 450 °C e a segunda a 750 °C. Na primeira zona, 3 mL de uma mistura contendo óleo de palma e ferroceno (5,33% em peso) foram

colocados em uma barquinha de alumina enquanto um substrato de silício foi colocado na segunda zona. Os autores especularam que na primeira zona o ferroceno era decomposto em nanopartículas de ferro enquanto o óleo de palma era decomposto em C, H e O. Assim, o vapor do óleo decomposto gerado, misturado com as nanopartículas de ferro se depositavam sobre o substrato de silício na zona de reação levando a formação dos nanotubos. Os NTCs obtidos foram uma mistura de SWCNTs e MWCNTs e apresentaram um alto grau de pureza, cerca de 90%, elevada estruturação com a presença de poucos defeitos.

Outra fonte alternativa bastante estudada são os resíduos de diferentes tipos de plásticos, uma vez que o consumo destes materiais tem aumentado nos últimos anos e conseqüentemente seu resíduo. Desta forma, a síntese de NTCs tem sido uma alternativa para utilizar este resíduo e o transformar em um produto de valor agregado.^{62,64}

Mishra et al. sintetizaram MWCNTs utilizando polipropileno (PP) como fonte de carbono.⁶⁵ Em uma barquinha de quartzo foram colocados 10 g de PP triturado e em outra barquinha foi colocado 1 mg de Ni. Ambas as barquinhas foram então colocadas dentro de um tubo localizado dentro de um forno. A síntese foi realizada em três temperaturas diferentes, 600, 700 e 800 °C. Os autores observaram que em todas as temperaturas foi possível obter MWCNTs. Porém, notaram que quanto menor a temperatura maior foi a presença de defeitos, impurezas e menor a estruturação do material.

Além destes, muitos outros trabalhos podem ser citados, como o de Quan et al. que relataram a síntese de NTCs utilizando resíduos de placas de circuito impresso⁶⁶, o de Shah e Tali que relataram o uso de grama para a síntese de MWCNTs⁶⁷, o de Suriani et al. relataram o uso de gordura de frango na síntese de NTCs verticalmente alinhados⁶⁸ e o de Karthikeyan e Mahakingam que utilizam biodiesel do pinhão-mansão para a síntese de MWCNTs⁶⁹. De acordo com Vivekanandhan et al., existe uma gama de recursos renováveis disponíveis para a síntese de NMCs e que poucos ainda foram empregados na síntese de NTCs mas que os trabalhos publicados indicam oportunidades para que outros recursos sejam estudados e explorados.¹¹

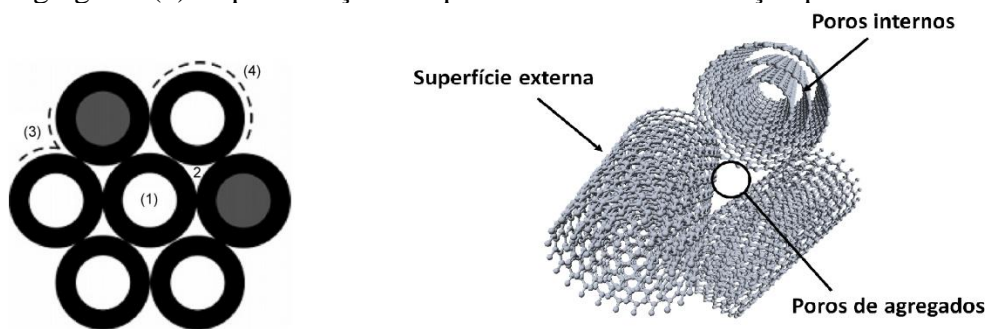
2.3 Nanotubos de carbono aplicados à adsorção de contaminantes emergentes

Diversos são os materiais carbonáceos porosos aplicados no tratamento de água, como por exemplo, o carvão ativado. Porém, os NMCs têm se destacado por apresentar capacidade adsorptiva melhorada quando comparada a este. Dentre os NMCs, os estudos tem se voltado principalmente para os NTCs.⁷⁰

O uso de NTCs como adsorventes no tratamento de água residuais tem se tornado uma de suas aplicações mais promissoras. Quando comparado ao carvão ativado, os NTCs apresentam algumas vantagens, como maior capacidade e eficiência de sorção, além de possuir uma excelente habilidade de regeneração⁹, visto que o carvão ativado possui suas limitações, tais como, baixa capacidade de adsorção de moléculas volumosas devido ao tamanho de seus poros, em sua maioria microporos, difícil regeneração e alta demanda de energia para sua obtenção.^{5,71}

A capacidade adsortiva dos NTCs está relacionada à sua alta área superficial, à sua estrutura oca e porosa e a grande relação entre comprimento/diâmetro, além de mesoporos acessíveis gerados em sua forma agregada.^{26,72} A adsorção de poluentes nos SWNTCs podem ocorrer em quatro sítios diferentes, de acordo com Ren et al..⁷³ Estes são, conforme a Figura 4(a): (1) no interior do tubo, que ocorre no caso se as extremidades dos NTCs não estiverem obstruídas, principalmente pela partícula do catalisador; (2) canais intersticiais gerados entre nanotubos na forma de agregados; (3) região externa formada entre dois nanotubos em sua forma agregada; e (4) superfície externa do nanotubo individual. Enquanto que para os MWCNTs os sítios disponíveis para a adsorção são as paredes externas, os poros agregados formados pela interação de MWCNTs isolados e as superfícies internas, gerados pelas múltiplas folhas de grafeno, nos MWCNT com extremidades abertas⁷⁴, como pode ser visto na Figura 4(b).

Figura 4 – (a) Representação dos possíveis sítios de adsorção para os SWNTCs em sua forma agregada. (b) Representação dos possíveis sítios de adsorção para os MWCNTs



Fonte: Adaptado de Ren et al.⁷³

Fonte: Próprio autor

Além disso, a capacidade adsortiva destes materiais pode ser melhorada através de modificações em sua superfície, conhecidas como funcionalizações. Tal processo se torna necessário visto que os NTCs são materiais altamente hidrofóbicos, contendo somente átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 em sua estrutura. Assim, a

adição de diferentes grupos funcionais proporcionam novos sítios de adsorção, principalmente, de compostos polares.^{9,13}

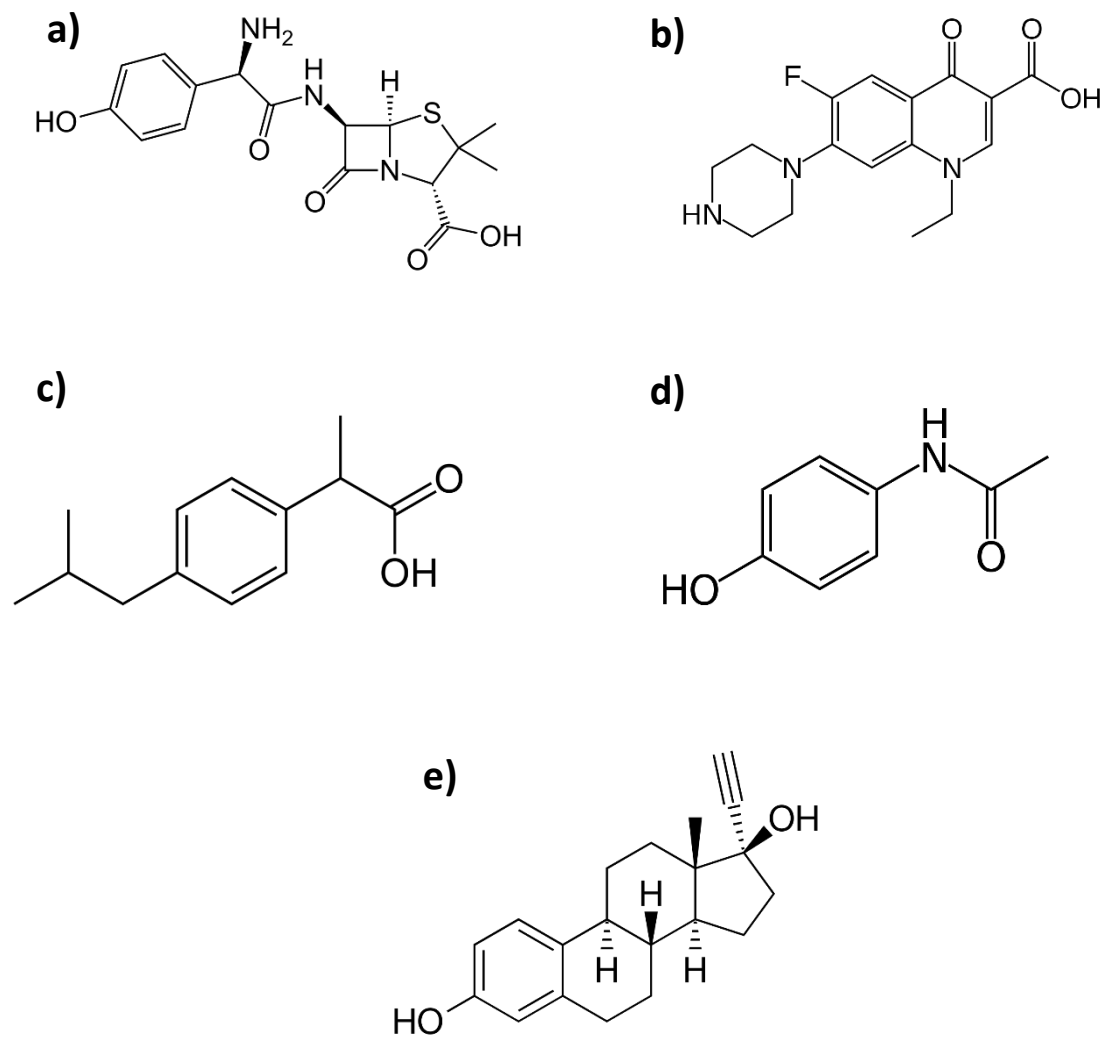
A aplicação de NTCs na adsorção de contaminantes emergentes tem despertado o interesse dos pesquisadores nos últimos anos, visto que tratamentos convencionais aplicados em estações de tratamento não são capazes de removê-los por completo e a adsorção tem se mostrado um método eficiente e economicamente viável.^{9,75}

Os contaminantes emergentes são em sua maioria compostos orgânicos, que podem ter origem sintética ou natural. São classificados como contaminantes emergentes fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, hormônios, componentes de produtos de limpeza, entre outros.^{3,7} A maneira como estes compostos chegam ao meio ambiente pode ser associada ao efluente e resíduo doméstico, seja através da excreção humana ou do descarte irregular de fármacos e produtos de higiene pessoal via lixo comum, aos efluentes hospitalares e industriais, às atividades agropecuárias em consequência do uso de fármacos em animais e ao uso de pesticidas nas plantações, e a aterros sanitários.⁷⁶

Além disso, sua presença pode ser associada também ao lançamento do efluente tratado nas diversas matrizes ambientais, visto que os tratamentos convencionais aplicados nas estações de tratamento de esgoto, como por exemplo, lodo ativado e tratamento UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente), não são eficazes na remoção e ou degradação destes compostos. Desta forma, estes compostos permanecem intactos ou parcialmente degradados, podendo atingir rios, lagos, águas subterrâneas, superficiais e de abastecimento, e até mesmo o solo.¹⁹ Estes compostos mesmo encontrados em baixas concentrações trazem impactos tanto para a vida humana quanto para a aquática.^{5,77}

Dentre os contaminantes, os fármacos têm ganhado atenção especial, com destaque aos antibióticos, como amoxicilina (Figura 5a) e norfloxacino (Figura 5b), devido à capacidade do surgimento de bactérias resistentes, e aos NSAIDs, analgésicos e antitérmicos, como ibuprofeno (Figura 5c) e paracetamol (Figura 5d), devido ao alto consumo destas classes em que a prescrição médica não é necessária e a sua persistência no ambiente aquático.⁷⁸ Além disso, destaca-se também, os desreguladores endócrinos, como por exemplo o hormônio artificial 17α -etinilestradiol (Figura 5e), que consistem em substâncias capazes de causar distúrbios no sistema reprodutivo humano e animal e tem como mecanismo de ação a mimetização da atividade dos hormônios naturais ou até mesmo o seu bloqueio.^{77,79}

Figura 5 - Estruturas químicas dos contaminantes emergentes (a) Amoxicilina; (b) Norfloxacino; (c) Ibuprofeno; (d) Paracetamol; (e) 17 α -etinilestradiol.



Diversos são os estudos aplicando NTCs na remoção destes contaminantes. Hu e Cheng⁸⁰ em seu trabalho utilizaram MWCNTs funcionalizados para a remoção de diclofenaco. Os autores estudaram o efeito da quantidade de NTCs adicionadas às soluções de diclofenaco, da concentração inicial de diclofenaco, da temperatura, do pH e do tempo de contato sobre a eficiência de remoção do fármaco. Além disso, eles avaliaram a isoterma e a cinética de adsorção. Os autores determinaram como sendo parâmetros ótimos da adsorção a quantidade de MWCNTs igual a 270 mg, concentração inicial de diclofenaco de 50 mg/L, temperatura de 298,15 K, pH de reação igual a 7,0 e tempo de contato igual a 60 minutos. Além disso, eles observaram que os MWCNTs com diâmetros entre 10 e 30 nm mostraram uma remoção de diclofenaco igual a 94,6%.

Balarak et al. avaliaram a remoção de amoxicilina utilizando SWCNTs.⁸¹ Os autores avaliaram o efeito da quantidade de NTCs e da concentração inicial de amoxicilina, além da cinética e isoterma de adsorção. Como resultados os autores apontaram que nos parâmetros ótimos de adsorção a remoção de amoxicilina chegou a ser igual a 99,1% e que o equilíbrio de adsorção é atingido em 45 minutos.

Al-Khateeb et al. avaliaram a remoção de hormônios, estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol, utilizando MWCNTs.⁸² Os autores estudaram os efeitos que influenciam a adsorção a fim de determinar os parâmetros ótimos, como o efeito do tempo de contato, a quantidade de MWCNTs, o pH da solução, a concentração inicial dos hormônios e a temperatura da solução e a cinética de adsorção. Além disso, os autores avaliaram a aplicação da adsorção tanto em água de torneira quanto em efluentes reais. Os parâmetros ótimos encontrados para a remoção dos hormônios estudados foram: tempo de contato igual a 5,0 minutos, faixa de pH entre 7 e 10 e utilizando 100 mg de MWCNTs. Por fim, os mesmos notaram que a remoção destes hormônios em água de torneira foi igual a 100%. Porém, em efluentes reais o mesmo não ocorre, podendo ser justificado pela complexidade dos efluentes.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar NTCs através do método CVD utilizando fontes de carbono alternativas e em seguida, aplicá-los na adsorção de diferentes contaminantes emergentes: 17α -etinilestradiol, paracetamol, ibuprofeno, norfloxacino e amoxicilina.

3 METODOLOGIA

3.1 Obtenção do catalisador suportado

A síntese do catalisador foi realizada através do método de co-precipitação, baseado em Teixeira et al.⁸³, e foram empregados os seguintes reagentes sem tratamento prévio:

- Nitrato de magnésio hexahidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fisher Scientific, pureza entre 98-102%
- Nitrato de ferro nonahidratado, P.A., $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Neon, pureza 98,18%
- Molibdato de amônio, P.A., $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, Neon, pureza 81,43%
- Hidróxido de amônio P.A., Synth, pureza 27%

Os cálculos das quantidades dos sais utilizados foram baseados na obtenção de 10 g de MgO , considerando 100% de rendimento, e com a proporção de Fe e Mo para MgO igual a 15% e 5% em massa, respectivamente.

Dessa forma, pesou-se a massa calculada de nitrato de magnésio hexahidratado e a dissolveu em 200 mL de água destilada em um béquer de 2 litros. Em outro béquer, pesou-se e dissolveu-se em 150 mL de água destilada a massa de nitrato de ferro calculada e, em um terceiro béquer, pesou-se e dissolveu-se a quantidade de molibdato de amônio em 150 mL de água destilada. Em seguida, as soluções de ferro e molibdênio foram adicionadas à solução de magnésio. A mistura foi então aquecida em uma chapa de aquecimento, sob agitação magnética constante, até atingir a ebulição. Ao atingir a ebulição, com o auxílio de um funil de decantação, foi gotejado lentamente 300 mL de hidróxido de amônio, mantendo ainda a agitação magnética constante, ocorrendo a formação do precipitado. Ao fim do gotejamento a mistura foi mantida sob aquecimento por mais 20 minutos. Após o resfriamento, a mistura foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada, aproximadamente, 3 litros, até atingir o pH entre 6 e 7. Em seguida, o sólido obtido foi transferido para um vidro relógio e colocado na estufa a 60 °C por 24 horas.

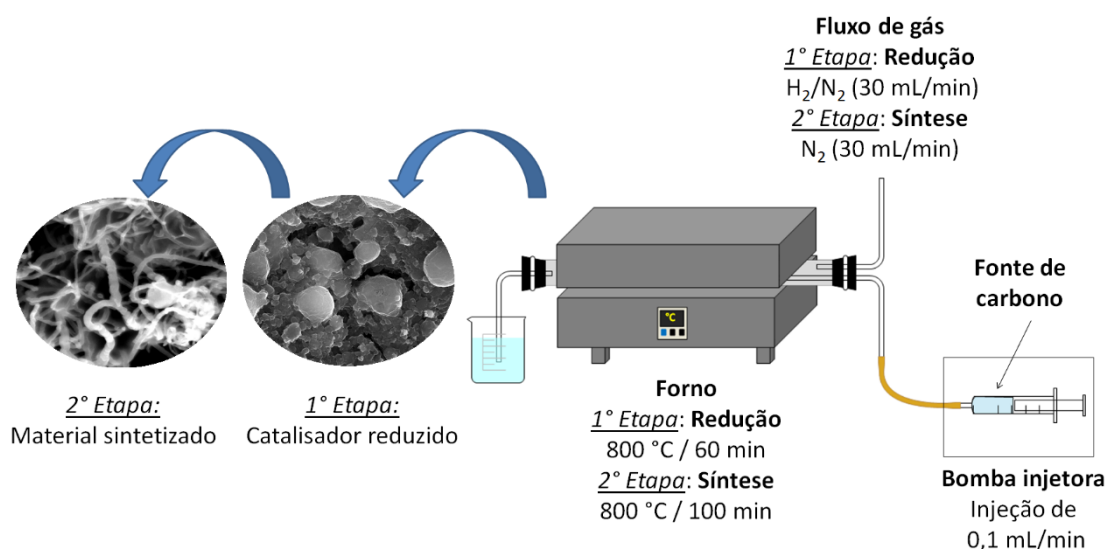
O material seco foi macerado e realizou-se a calcinação deste. Para isso, o sólido foi colocado em barquinhas de alumina e em seguida, estas foram posicionadas em um forno tubular horizontal da Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M. O sólido foi então calcinado em ar, a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e permanecendo nesta temperatura por 1 hora.⁸³

3.2 Síntese dos nanomateriais de carbono

Os nanomateriais de carbono foram sintetizados pelo método CVD em um forno tubular horizontal da Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M, utilizando como fontes de carbono acetato de etila P.A., marca CRQ - pureza maior ou igual a 99,9%, e óleo de cozinha usado filtrado, recolhido em um restaurante localizado na cidade de Belo Horizonte. A síntese para ambas as fontes foi a mesma.

Para cada síntese pesou-se 500 mg do catalisador e o colocou dentro de um tubo de quartzo, que foi inserido no interior do forno. A fonte de carbono foi colocada em uma seringa que estava acoplada a uma bomba injetora da marca UHNICA, modelo UNK-SP-2014, e que, em seguida, foi conectada ao tubo de quartzo. Um esquema do sistema montado pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática da síntese dos NTCs



Fonte: Elaborada pelo próprio autor

Com o sistema montado, foi realizado, primeiramente, a redução do catalisador sob uma mistura de N₂ e H₂ (10% mol) a um fluxo de 30 mL/min, a uma temperatura de 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min que permaneceu por 1 hora nesta temperatura.

Ao fim do processo de redução, foi feita a troca do gás para apenas N₂, com um fluxo de 30 mL/min, e em seguida, iniciou-se a injeção da fonte de carbono a um fluxo de 0,1 mL/min por 100 minutos. O forno permaneceu na temperatura de 800 °C por mais 20 minutos após o fim da injeção e em seguida, foi deixado resfriar. Por fim, o material obtido foi removido do tubo e purificado.

Para a purificação, os materiais obtidos foram adicionados a um balão de fundo redondo contendo uma solução de H₂SO₄ (50% v/v) e aquecidos sob refluxo em banho de óleo por 3 horas. Em seguida, após resfriar, a mistura foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada a fim de atingir o pH entre 6 e 7. Por fim, o sólido foi transferido para um vidro relógio e colocado na estufa a 80 °C por 24 horas.⁸⁴

O material sintetizado a base de acetato de etila passou por mais um processo de purificação para o desenvolvimento dos testes seguintes, que consistiu na sua lavagem com água. Para isso, o material foi colocado em frascos de vidro e deixado em contato com água destilada por 24 horas sob agitação constante de 300 rpm em um *shaker*, modelo DSR-10B da Global Trade Technology. Em seguida, foi filtrado e permaneceu na estufa a 80 °C por 24 horas. Tal procedimento foi necessário visto que em contato com a solução de contaminantes, notou-se que algo estava sendo lixiviado para a solução e influenciando nos testes de adsorção, como pode ser visto no Apêndice A (Figura 35).

3.3 Caracterização dos materiais obtidos

3.3.1 Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-X (DRX) do catalisador calcinado e dos materiais de carbono não purificados e purificados foi realizada nas amostras em forma de pó utilizando o equipamento 2nd Gen D2 Phaser X-ray diffractometer da Bruker AXS, localizado no Departamento de Química da Concordia University, Canadá.

Os padrões de difração foram adquiridos usando uma fonte de Cu K α com uma potência de 30 kV e corrente de 10 mA, varreduras 2 θ / θ acopladas no modo de varredura rápida PSD contínua. A faixa de varredura foi definida de 5 a 80° com um intervalo de 0,003°, um tempo de integração de 2s e uma abertura do detector sensível à posição de 4,7970°. Os picos característicos das diferentes fases das amostras foram identificados utilizando o programa Search Match® e dados da literatura.

3.3.2 Espectroscopia Raman

A caracterização por espectroscopia Raman dos materiais de carbono purificados e não purificados foi realizada utilizando o equipamento Witec Alpha 300 com detector EMCCD, acoplado a um microscópio de força atômica, localizado no LCPnano (Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais) do Departamento de Física da UFMG. As amostras foram excitadas por um laser de comprimento de onda de

633 nm, com uma potência de 1 mW. Para os materiais sintetizados a partir do óleo de cozinha foram realizadas medidas com 6 acumulações de 30 segundos, enquanto para os materiais sintetizados a partir do acetato de etila foram realizadas medidas com 3 acumulações de 60 segundos, em 3 diferentes pontos de cada amostra. Para a obtenção dos espectros realizou-se a média desses pontos.

3.3.3 *Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X*

A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) dos materiais de carbono purificados foi adquirida usando um espectrômetro de fotoelétrons de raios-X Thermo Scientific K-alpha, localizado no Departamento de Química da Concordia University, Canadá. A análise foi realizada com 3 corridas para cada material e foram obtidos espectros amplos (survey) e de alta resolução de C1s e O 1s.

3.3.4 *Análise Termogravimétrica*

As análises termogravimétricas, TG/DTG, dos materiais de carbono não purificados e purificados foram realizadas no equipamento de análise térmica Shimadzu 60H, com porta amostra de cadinho de alumina. As análises ocorreram a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 900 °C, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando cerca de 4 mg de cada material.

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

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foram utilizadas para estudar a morfologia e a composição química do catalisador calcinado e dos materiais de carbono não purificados e purificados.

As amostras na forma de pó foram preparadas sobre uma fita de carbono de dupla face e fixadas em um porta amostra de alumínio. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando o Microscópio Eletrônico Feixe Duplo - FEI Quanta 3D FEG.

3.3.6 *Microscopia eletrônica de transmissão*

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais de carbono não purificados e purificados, realizou-se, primeiramente, o preparo das amostras que,

consistiu na dispersão dos materiais em álcool isopropílico e, no gotejamento da dispersão sobre uma tela de carbono Holey Carbon 300 mesh.

As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico analítico Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI – 200kV, localizado no Centro de Microscopia da UFMG.

3.3.7 *Isotermas de adsorção/dessorção de N₂*

As análises de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador calcinado e dos materiais de carbono purificados foram realizadas no equipamento Autosorb iQ da Quantachrome Instruments a -196 °C, faixa de pressão relativa de 0,001 a 1,0 atm. As amostras passaram, primeiramente, por um processo de degaseificação a 200 °C por 6 horas sob vácuo.

A determinação da área superficial foi realizada utilizando o método BET (Brunauer, Emmet e Teller). Para a determinação do volume e da distribuição dos poros foi empregado o método BJH. Todos os parâmetros calculados e dados obtidos foram analisados no software ASiQwin versão 5.21

3.3.8 *Espectroscopia Mössbauer*

O catalisador calcinado e os materiais de carbono não purificados e purificados foram analisados por espectroscopia Mössbauer a fim de identificar as fases de ferro presente. As análises foram feitas no espectrômetro CMTE Modelo MA250 do Laboratório de Física Aplicada do CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear), com aceleração constante e fonte de ⁵⁷Co e matriz de Ródio (Rh).

3.3.9 *Ponto de carga zero*

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) dos materiais de carbono purificados foi baseada na metodologia descrita por Murthy et al. (2019, p.193).⁸⁵ Soluções de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ sob 6 diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12) foram preparadas. O pH de cada solução foi ajustado utilizando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹ com o auxílio de um pHmetro, Gehaka - modelo PG1800.

Após o ajuste do pH das soluções, adicionaram-se 30 mL de cada solução em frascos de vidro com tampa contendo 10 mg do material. Os frascos foram tampados e mantidos sob agitação constante de 300 rpm em um *shaker*, modelo DSR-10B da Global Trade Technology, a uma temperatura de 21 °C durante 48 horas. Após este período, as

soluções foram filtradas em papel filtro e os valores do pH final foram determinados. O ponto de carga zero foi então determinado plotando um gráfico de $(\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}})$ *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

3.4 Aplicação dos materiais de carbono como adsorventes

Os materiais de carbono purificados foram aplicados na adsorção de cinco contaminantes emergentes: paracetamol (Sigma-Aldrich, pureza maior ou igual a 99%), 17α -etinilestradiol (Sigma-Aldrich, pureza maior ou igual a 98%), ibuprofeno (Sigma-Aldrich, pureza maior ou igual a 98%), amoxicilina (Teuto) e norfloxacino (Sigma-Aldrich, pureza maior ou igual a 98%).

Para iniciar esse processo, foram feitas curvas de calibração para cada contaminante. Para os contaminantes ibuprofeno e 17α -etinilestradiol foram preparadas soluções 10% v/v em metanol e 20% v/v em acetonitrila, respectivamente, visto que ambos são pouco solúveis em água, enquanto que para os outros contaminantes foram preparadas soluções aquosas.

Assim, soluções padrões de diferentes concentrações para cada contaminante, paracetamol ($1-20 \text{ mg L}^{-1}$), 17α -etinilestradiol ($0,3-100 \text{ mg L}^{-1}$), ibuprofeno ($2-25 \text{ mg L}^{-1}$), amoxicilina ($25-200 \text{ mg L}^{-1}$) e norfloxacino ($0,2-15 \text{ mg L}^{-1}$), foram preparadas e lidas no espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível, modelo UV-Vis 2550 da Shimadzu, utilizando o comprimento de onda de absorção máxima correspondente a cada contaminante, paracetamol ($\lambda=243 \text{ nm}$), 17α -etinilestradiol ($\lambda=280 \text{ nm}$), ibuprofeno ($\lambda=220 \text{ nm}$), amoxicilina ($\lambda=272 \text{ nm}$) e norfloxacino ($\lambda=271 \text{ nm}$), para a associação da concentração com a absorção. As curvas de calibração podem ser vistas no Apêndice B (Figura 36-Figura 40).

3.4.1 Teste de contato

O primeiro teste de aplicação dos materiais realizado consistiu em um teste de contato. Para isso, adicionaram-se em tubos falcon 10 mg do material de carbono purificado e 10 mL de solução padrão do contaminante. Para os contaminantes paracetamol, 17α -etinilestradiol, ibuprofeno e norfloxacino, foi utilizada uma solução padrão de 10 mg L^{-1} , enquanto para a amoxicilina utilizou-se uma solução padrão de 75 mg L^{-1} . Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada material de carbono sintetizado e para cada contaminante estudado.

Os tubos foram mantidos sob agitação constante de 300 rpm em um *shaker*, modelo DSR-10B da Global Trade Technology, a uma temperatura de 21 °C. Alíquotas foram coletadas após 3 e 24 horas de agitação com o intuito de determinar a taxa de remoção. Para isso, os tubos foram centrifugados por 30 s em uma centrífuga para tubos Quimis, modelo Q222T, em rotação máxima. Em seguida, com o auxílio de uma pipeta retirou-se alíquotas do sobrenadante e realizou-se as leituras dos espectros de absorção destas soluções na região do ultravioleta-visível no espectrofotômetro modelo UV-Vis 2550 da Shimadzu. A partir do comprimento de onda de absorção máxima correspondente de cada contaminante, calculou-se a concentração a partir das curvas de calibração.

As taxas de remoção no tempo de 3 e 24 horas foram calculados utilizando a equação 1.

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

Em que:

C_0 é a concentração inicial do adsorvato em mg L^{-1} ;

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg L^{-1} .

Os testes posteriores foram realizados apenas para os dois contaminantes que apresentaram as melhores taxas de remoção.

3.4.2 *Estudo Cinético*

O estudo cinético foi realizado para os contaminantes 17 α -etinilestradiol e norfloxacino. Desta forma, prepararam-se soluções padrões de 10 mg L^{-1} de cada um dos contaminantes na mesma condição do teste de contato. Adicionaram-se em tubos falcon 10 mg do material de carbono purificado e 10 mL da solução do contaminante. O teste foi realizado em triplicata para cada material e para os dois contaminantes.

Os tubos foram mantidos sob agitação constante de 300 rpm em um *shaker*, modelo DSR-10B da Global Trade Technology, a uma temperatura de 21 °C. Foram realizadas leituras no espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível (UV-Vis 2550 Shimadzu) em diferentes intervalos de tempo: 0, 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 1440 minutos. Para isso, os tubos foram centrifugados por 30s em uma centrífuga para tubos Quimis, modelo Q222T, em rotação máxima e com o auxílio de uma pipeta retirou-se alíquotas do sobrenadante que, após a leitura, foram retornadas para o tubo falcon, dando sequência ao teste.

A quantidade de contaminante adsorvida em cada tempo (q_t) foi calculada utilizando a equação 2.

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

Em que:

q_t é a capacidade de adsorção no determinado tempo em mg g^{-1} ;

C_0 é a concentração inicial do adsorvato em mg L^{-1} ;

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg L^{-1} ;

V é o volume da solução em L;

m é a massa do adsorvente em g.

Por fim, os dados obtidos foram ajustados a dois modelos cinéticos, o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem, a fim de determinar qual modelo melhor representa o mecanismo de adsorção dos contaminantes nos materiais e os parâmetros cinéticos de cada modelo.

O modelo de pseudo-primeira ordem é representado pela equação de Lagerfren, equação 3⁸⁶, cuja forma mais usada é sua forma linearizada, representada pela equação 4.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 3}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em min^{-1} ;

q_t é a quantidade adsorvida em um determinado tempo t (min) em mg g^{-1} ;

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g^{-1} ;

Enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem⁸⁶ é expresso pela equação 5, sendo sua forma linearizada a mais utilizada, equação 6.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Equação 5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 6}$$

Em que

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$;

q_t é a quantidade adsorvida em um determinado tempo t (min) em mg g^{-1} ;
 q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g^{-1} .

Dessa forma, construindo-se um gráfico de q_t versus t foi possível determinar os valores de k_1 , k_2 e q_e , a partir do ajuste não-linear da curva para cada equação.

3.4.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção dos contaminantes 17α -etinilestradiol e norfloxacino foram obtidas adicionando em tubos falcon 10 mg do material de carbono purificado e 10 mL de solução padrão do contaminante de diferentes concentrações. As soluções foram preparadas nas mesmas condições dos testes anteriores. As concentrações utilizadas para o contaminante 17α -etinilestradiol foram de 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg L^{-1} , enquanto que para o contaminante norfloxacino as concentrações utilizadas foram de 2, 8, 10, 12, 15, 25, 30, 50 e 70 mg L^{-1} . O teste foi realizado em triplicata para cada material e para as soluções de diferentes concentrações dos dois contaminantes.

Os tubos foram mantidos sob agitação constante de 300 rpm em um *shaker*, modelo DSR-10B da Global Trade Technology, durante 24 horas a fim de garantir o equilíbrio de adsorção, a uma temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$. Após completar as 24 horas, os tubos foram centrifugados por 30s em uma centrífuga para tubos Quimis, modelo Q222T, em rotação máxima, e com o auxílio de uma pipeta retirou-se alíquotas do sobrenadante e realizou-se leituras no espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível (UV-Vis 2550 Shimadzu) a fim de determinar a concentração de equilíbrio (C_e) de cada amostra.

Os dados obtidos foram ajustados a dois modelos de isotermas comumente reportados na literatura, o de Langmuir (Equação 7) e o de Freundlich (Equação 8)⁸⁶, a fim de determinar qual modelo melhor representa o tipo de adsorção que ocorre no processo de remoção destes contaminantes pelos materiais e determinar os parâmetros de cada modelo. A quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (q_e) foi calculada utilizando a equação 2.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad \text{Equação 7}$$

$$q_e = K_F C_E^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio em mg g^{-1} ;

q_{max} é a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} ;

K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente em L mg^{-1} ;

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg L^{-1} .

$1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Dessa forma, construindo os gráficos de q_e versus C_e foi possível determinar os valores de q_{max} , K_L , n e K_F a partir do ajuste não-linear da curva para ambas equações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

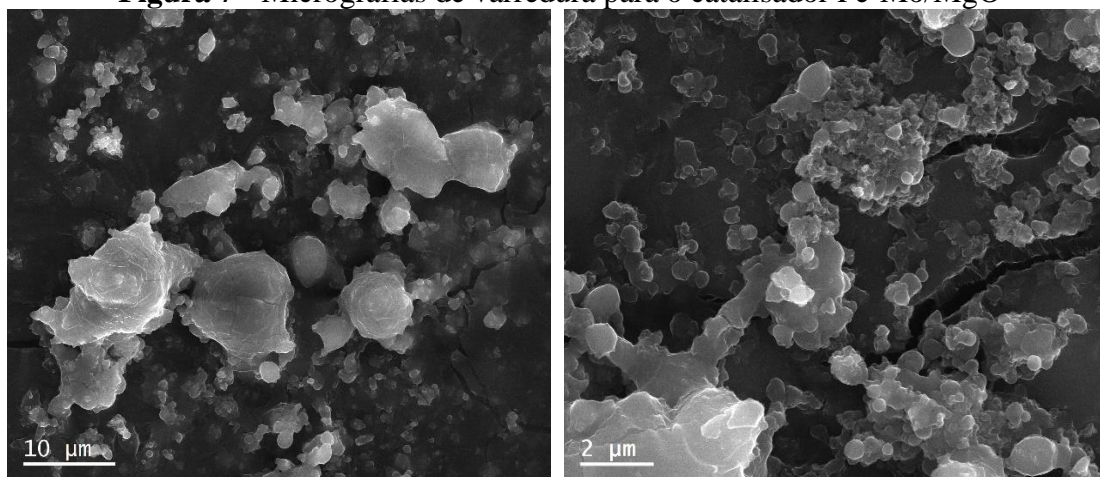
4.1 Caracterização do catalisador suportado

4.1.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)*

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas a fim de compreender a morfologia e as estruturas do catalisador Fe-Mo/MgO calcinado. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 7. A partir das imagens nota-se que o material possui morfologia heterogênea, sendo composta por aglomerados de partículas de tamanhos irregulares com diferentes diâmetros.

Sabe-se que o diâmetro das partículas do catalisador influencia diretamente no diâmetro dos tubos a serem sintetizados^{52,54}, assim, visto que o catalisador apresenta partículas de diferentes diâmetros é esperado que os tubos sintetizados apresentem também diferentes diâmetros.

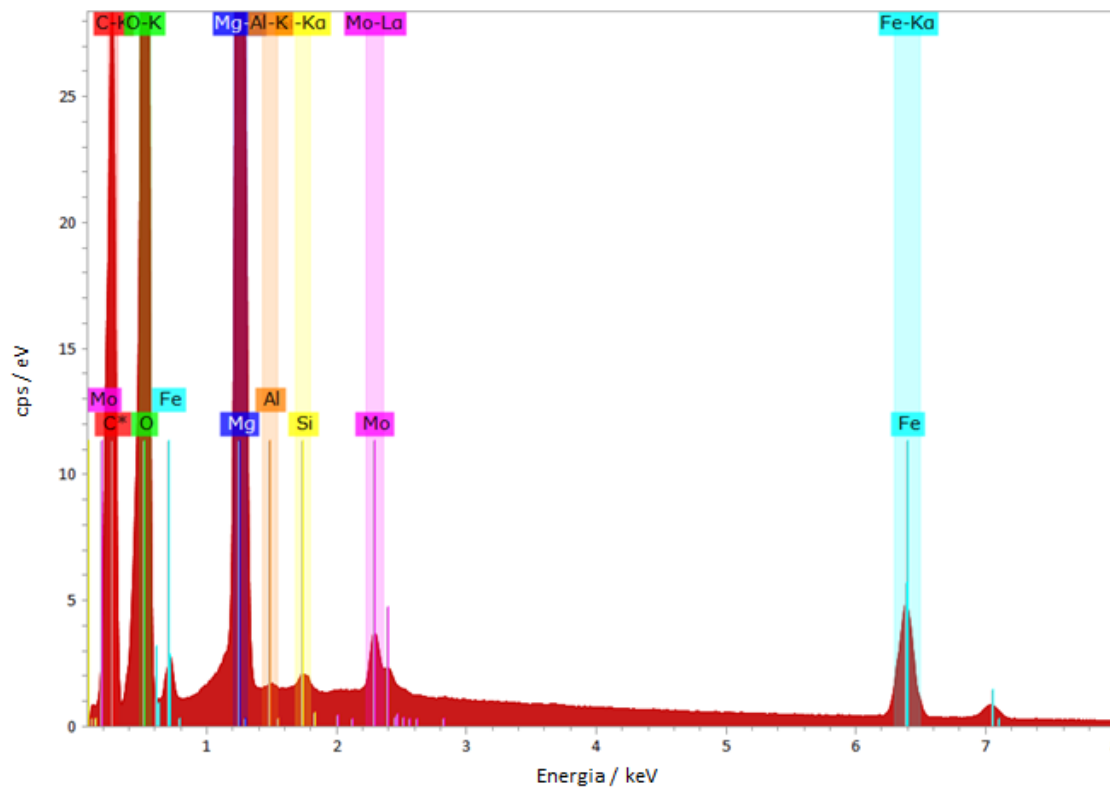
Figura 7 - Micrografias de varredura para o catalisador Fe-Mo/MgO



Além disso, realizaram-se as medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) com o intuito de identificar os principais elementos que compunham a matriz catalisadora e a distribuição desses elementos no material. O espectro de EDS obtido pode ser observado na Figura 8. A partir do resultado verifica-se a presença de magnésio (Mg), ferro (Fe), molibdênio (Mo), oxigênio (O) e carbono (C) em maior intensidade, e alumínio (Al) e silício (Si) com sinais de baixa intensidade. O pico de carbono refere-se à metalização feita no material por deposição de carbono na espessura

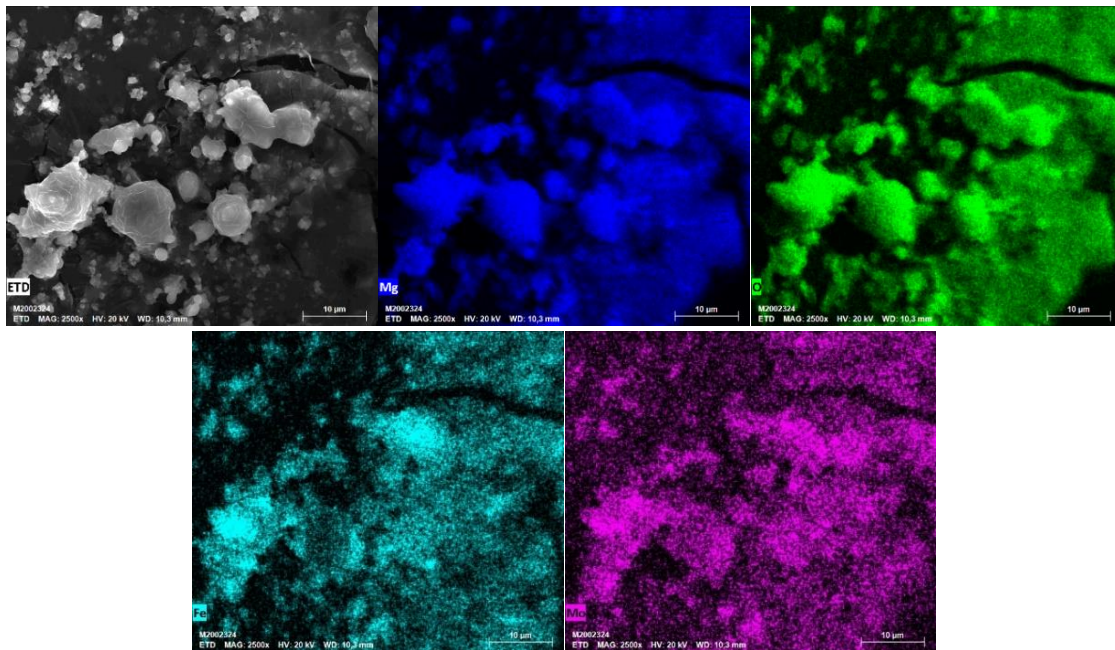
de 10 nm. Já o pico de alumínio e silício pode estar relacionado ao porta amostras e detector utilizados durante a análise.

Figura 8 - Espectro de EDS para o catalisador Fe-Mo/MgO



O mapeamento EDS da superfície do material é apresentado na Figura 9, onde os átomos de magnésio estão indicados em azul escuro, oxigênio em verde, ferro em azul claro e molibdênio em roxo. Constata-se a distribuição de forma regular dos elementos pela superfície do material, podendo evidenciar a presença do MgO, como esperado, visto que o mapeamento indica a presença de Mg e O acumulados nos mesmos pontos. Além disso, nesses mesmos pontos é possível detectar a presença de Fe e Mo, de forma menos intensa, devido, provavelmente, a baixa concentração desses elementos quando comparados ao magnésio, na composição do material.

Figura 9 - Mapeamento por EDS do catalisador Fe-Mo/MgO



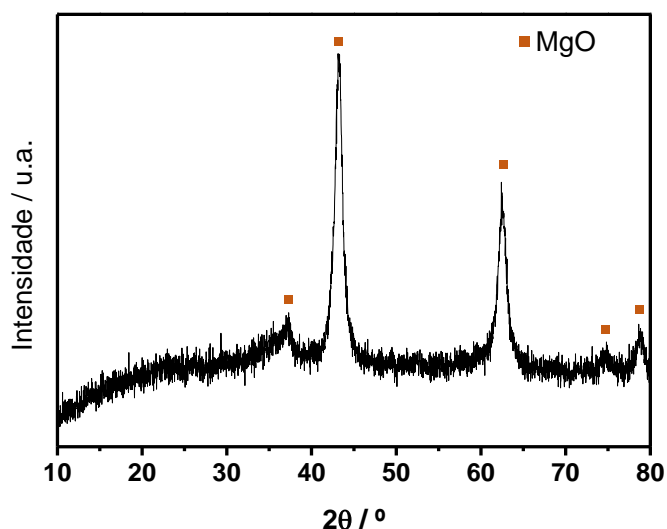
4.1.2 Difração de Raios X

O catalisador utilizado nesse trabalho foi também caracterizado por difração de raios X (DRX) com o propósito de verificar as fases presentes em sua estrutura. Os dados de DRX obtidos foram analisados com o software Search Match® e comparados com o banco de dados JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Studies).

Os picos de difração apresentados no difratograma do catalisador, Figura 10, nos valores de 2θ iguais a $37,33^\circ$, $43,20^\circ$, $62,45^\circ$, $74,83^\circ$ e $78,77^\circ$ são típicos do óxido de magnésio com estrutura cristalina cúbica típica do mineral periclásio (JCDPS-45-946). No entanto, não foram observados picos referentes para as fases cristalinas dos óxidos dos metais Fe e Mo, como era esperado, uma vez que através do EDS foi possível confirmar a presença desses elementos. A não identificação de picos referentes a estes óxidos pode estar relacionada à análise, visto que o difratograma obtido apresentava baixa intensidade, além de ruídos. Assim, visto que a concentração de Fe e Mo são baixas, esperava-se picos de menor intensidade, o que pode ter prejudicado sua detecção no momento da análise, e identificação no difratograma devido ao ruído. Awadallah et al.⁸⁷ ao caracterizar catalisadores de Fe/MgO dopados com Mo ou Cu por DRX obtiveram resultados semelhantes, em que só foi possível identificar picos referentes a matriz de

MgO. Os autores relacionaram esse resultado às baixas concentrações de Fe, Mo e Cu nos catalisadores.

Figura 10 - Difratoograma de raios X do catalisador Fe-Mo/MgO



Estudos que utilizaram o catalisador de Fe-Mo/MgO para crescimento de materiais de carbono, ao realizarem a análise de DRX relataram a presença, principalmente, das fases Fe_2O_3 , MgFe_2O_4 , MgMoO_4 .^{56,88,89} A presença das fases MgFe_2O_4 e MgMoO_4 indica uma boa dispersão desses óxidos sobre a matriz de MgO, o que é favorável para a síntese de nanomateriais de carbono, visto que evita a formação de aglomerados que influencia na atividade catalítica do catalisador e na estrutura dos materiais de carbono a serem sintetizados.⁸⁹

4.1.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi realizada com o intuito de identificar as fases de ferro presentes no catalisador calcinado. O espectro obtido e os parâmetros hiperfinos podem ser vistos na Figura 11 e na Tabela 1. Nota-se a presença de dois dupletos, associados à íons Fe^{3+} , com deslocamentos isoméricos (δ) iguais a $0,30 \text{ mm s}^{-1}$ e $0,27 \text{ mm s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar (Δ) iguais a $0,57 \text{ mm s}^{-1}$ e $1,07 \text{ mm s}^{-1}$, respectivamente. Tal fato indica a presença de íons de Fe^{3+} em ambientes químicos diferentes.⁹⁰ Coquay et. al.⁹¹ em seu estudo sobre a síntese de NTCs por CVD utilizando Fe-Co/MgO como sistema catalisador, obtiveram resultados similares ao analisarem o catalisador por espectroscopia Mössbauer. No espectro obtido para a análise realizada a temperatura ambiente, os autores identificaram dois dupletos associados à íons Fe^{3+} com

deslocamentos isoméricos próximos ($0,34 \text{ mm s}^{-1}$ e $0,31 \text{ mm s}^{-1}$) e diferentes desdobramentos quadrupolares ($0,48 \text{ mm s}^{-1}$ e $0,90 \text{ mm s}^{-1}$). Os autores associaram o duplete com menor desdobramento quadrupolar à íons Fe^{3+} superparamagnético em sítios octaédricos da rede cristalina de MgO ou possivelmente em sítios octaédricos da estrutura de MgFe_2O_4 . Enquanto que o duplete com maior desdobramento foi associado à formação de cluster dos íons de Fe^{3+} octaédricos com a estrutura de MgO . Desta forma, visto que os resultados obtidos foram similares a estes apresentados por Coquay⁹¹, presume-se que os dupletos observados na Figura 11 podem estar associados à íons Fe^{3+} nestas estruturas.

Figura 11 - Espectro Mössbauer para o catalisador calcinado

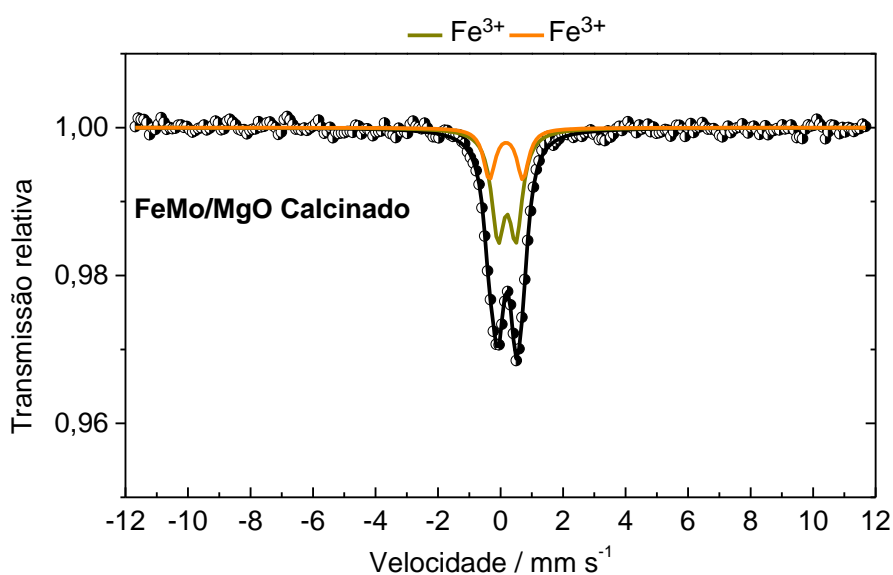


Tabela 1 - Parâmetros hiperfínicos para o catalisador calcinado

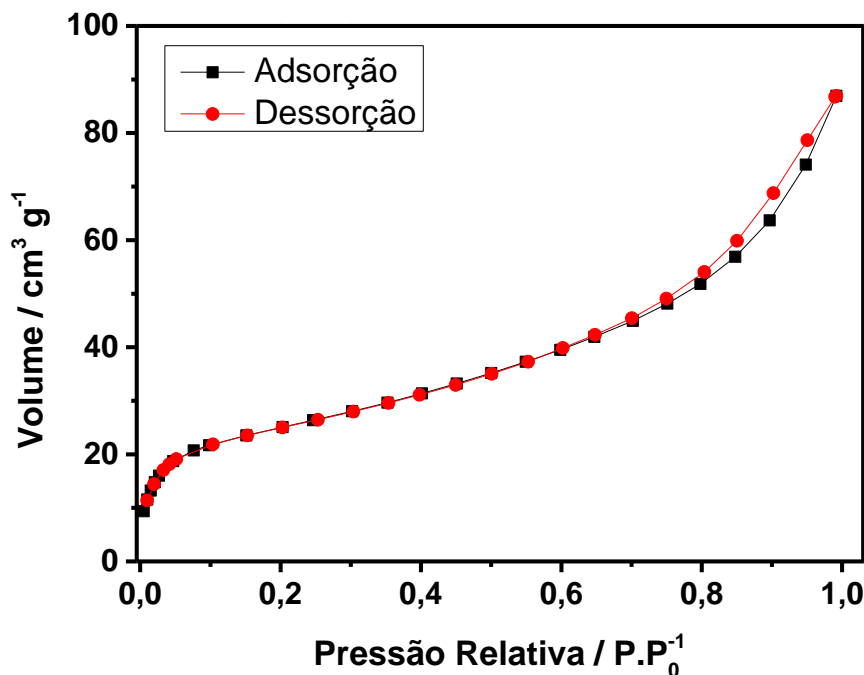
Amostra	Composto/ estado de oxidação	δ / mm/s $\pm(0,05 \text{ mm/s})$	Δ, ϵ / mm/s $\pm(0,05 \text{ mm/s})$	B_{HF} / T $\pm(0,5 \text{ T})$	Área relativa / % $\pm(1 \%)$
FeMo/MgO calcinado	Fe^{3+}	0,30	0,57	-	71
	Fe^{3+}	0,27	1,07	-	29

4.1.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2

A medida de adsorção e dessorção de nitrogênio foi realizada para determinar a área superficial específica do catalisador Fe-Mo/MgO calcinado. De acordo com a IUPAC⁹², existem oito tipos de isotermas características do processo de fisissorção de

nitrogênio por estruturas porosas que auxiliam na classificação do material. A isoterma obtida para o catalisador calcinado pode ser observada na Figura 12.

Figura 12 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio do catalisador Fe-Mo/MgO calcinado



Segundo a classificação da IUPAC, a isoterma obtida para o material se trata do tipo II, associadas à adsorção de gases em materiais do tipo não porosos ou macroporosos. Além disso, é possível observar a presença de uma histerese, classificada como tipo 3 (H3) que é gerada pela existência de agregados não rígidos ou do tipo placa⁹², indicando a presença de mesoporos. Em seu estudo, Enein e Awadallah⁸⁹, obtiveram resultados semelhantes e associaram que a presença de óxidos mistos na matriz catalisadora, tais como MgFe₂O₄ e MgMoO₄, induziram a criação desses mesoporos, visto que na formação dessas espécies ocorre a destruição da matriz de MgO.

A partir da isoterma foi determinada a área superficial do material por meio do método denominado BET (Brenauer-Emmet-Teller).⁹² O valor encontrado para a área superficial do catalisador foi igual a 86,8 m² g⁻¹. Na literatura é possível encontrar trabalhos que apresentam diversos valores de área superficial para o catalisador Fe-Mo/MgO.

Enein e Awadallah⁸⁹ reportaram áreas superficiais que variaram de 28 a 53 m² g⁻¹ para catalisadores que apresentavam diferentes teores de Mo em relação ao Fe. Os autores

evidenciam o aumento da área superficial com a adição de Mo ao catalisador quando compararam a área encontrada para um catalisador de ferro puro. Porém, eles não observaram um aumento proporcional da área dos catalisadores com o aumento do teor de Mo, mas associaram o aumento da área do catalisador com Mo em relação ao catalisador de Fe puro pela maior dispersão desse metal na superfície do suporte.

Wang et al.⁹³ em seu estudo sobre o efeito da adição de Mo na performance catalítica do catalisador Fe-Mo/MgO, obtiveram áreas superficiais que variaram de 16,7 a 36,5 m² g⁻¹ para catalisadores com teores molares de 1:2 a 1:05 de Fe/Mo. Os autores observaram que houve uma diminuição da área superficial com o aumento do teor de Mo, encontrando a maior área superficial para a proporção de Fe/Mo igual a 1:0,5.

Teixeira⁸³ em seu trabalho também reporta a síntese de catalisadores de Fe-Mo/MgO com diferentes razões molares de Fe/Mo e obteve valores de área superficial similares para todos os sistemas, sendo próximo a 100 m² g⁻¹. Portanto, o valor obtido para o catalisador calcinado, 86,8 m² g⁻¹, encontra-se dentro dos valores descritos na literatura.^{83,89,93}

4.2 Caracterização dos nanomateriais de carbono

Os nanomateriais de carbono sintetizados foram nomeados de acordo com a fonte de carbono utilizada, a temperatura de síntese e de acordo com a realização ou não do processo de purificação. Desta forma, a Tabela 2 apresenta a nomenclatura adotada para cada material.

Tabela 2 - Nomenclatura adotada para os materiais sintetizados

Ac800np	Material sintetizado a partir de acetato de etila a 800 °C não purificado
Ac800p	Material sintetizado a partir de acetato de etila a 800 °C purificado
WCO800np	Material sintetizado a partir de óleo de cozinha usado a 800 °C não purificado
WCO800p	Material sintetizado a partir de óleo de cozinha usado a 800 °C purificado

4.2.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

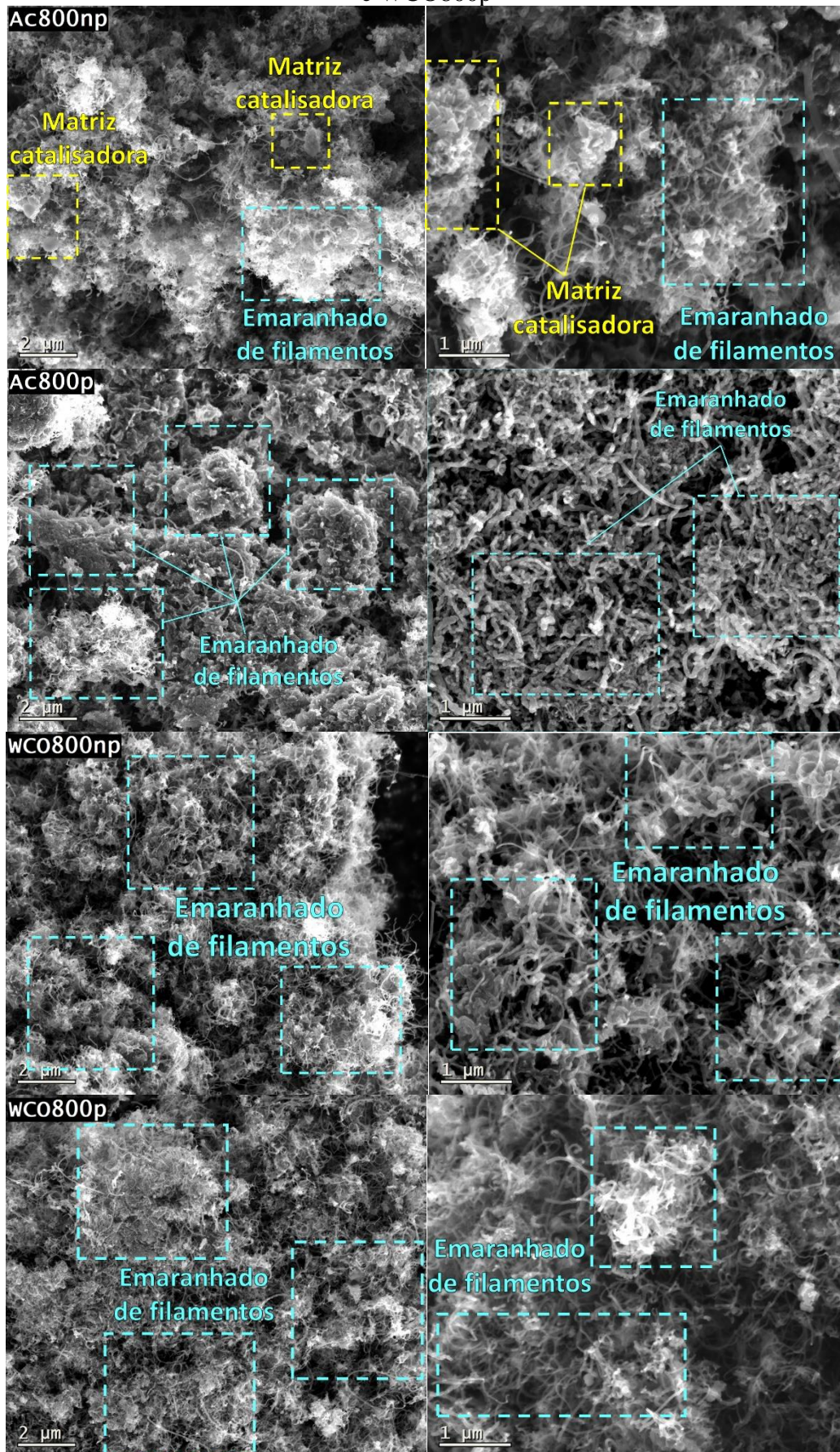
As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com o intuito de compreender melhor a estrutura dos materiais sintetizados. Na Figura 13 são apresentadas as imagens de MEV obtidas para os dois materiais, antes e após a purificação.

Através das imagens é possível notar a presença de emaranhados de estruturas filamentosas, o que mostra que para ambas fontes de carbono utilizadas, a matriz catalisadora utilizada foi eficiente. No entanto, observa-se que, provavelmente, a síntese foi mais eficaz para a fonte de óleo de cozinha usado, visto que na imagem do material WCO800np a matriz catalisadora quase não é observada pois está bem recoberta pelos filamentos de carbono, enquanto na imagem do material Ac800np é possível notar a presença da matriz catalisadora.

Pelas imagens também é possível observar que os filamentos obtidos a partir do óleo de cozinha usado, antes e após a purificação (WCO800np e WCO800p), possuem diâmetros menores e mais uniformes, além de apresentarem superfícies menos rugosas. Enquanto que nos filamentos obtidos a partir do acetato de etila, antes e após a purificação (Ac800np e Ac800p), nota-se a presença de estruturas com diâmetros maiores e menos uniformes, e apresentam estruturas com superfícies mais defeituosas.

Além disso, ao analisar as imagens do material Ac800p, quase não se nota mais a presença da matriz catalisadora, e sim aglomerados de filamentos, indicando uma remoção eficiente desta no processo de purificação. Já para o material WCO800p não é observado nenhuma mudança significativa, visto que os filamentos continuam em maior quantidade e aglomerados, impossibilitando identificar a presença ou não da matriz catalisadora.

Figura 13 - Micrografias de varredura para os materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p



4.2.2 *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentadas nas Figuras 14 e 15, bem como imagens não mostradas, foi possível observar que as amostras eram compostas por nanofilamentos de carbono de diferentes estruturas e tamanhos, mas principalmente por nanotubos de carbono de paredes múltiplas do tipo bamboo-like⁹⁴ e chain-like.^{95,96} NTCs do tipo *bamboo-like* são estruturas em que algumas paredes os tubos se fecham, como pode ser visto nas imagens dos materiais Ac800p e WCO800np. Já NTCs do tipo *chain-like* são estruturas em forma de cadeia em que gaiolas ocas de carbono estão interconectadas pelo o início de uma e o final da outra, tal estrutura pode ser vista na imagem do material Ac800p.^{94,95}

Pelo tratamento das imagens, é possível notar também que para ambas as fontes de carbono utilizadas houveram variações no diâmetro dos tubos obtidos, variando de 7 nm a aproximadamente 30 nm. Sabe-se que o diâmetro do tubo está relacionado ao tamanho das nanopartículas do catalisador, e como foi observado na análise MEV do catalisador (Figura 7), o mesmo apresentava partículas com diferentes diâmetros, sendo esperado então esse resultado.

Para o material sintetizado a partir do acetato de etila (Figura 14) observa-se que os tubos formados apresentam mais defeitos em suas paredes quando comparados aos tubos obtidos a partir do óleo de cozinha (Figura 15). Sabe-se que a fonte de carbono utilizada, bem como a temperatura de síntese, são uns dos fatores que influencia diretamente a estrutura dos tubos formados.^{54,58}

Xue et al.⁹⁷ realizaram síntese de nanotubos de carbono utilizando acetato de etila como fonte de carbono via reforma autotérmica. Os autores avaliaram tanto a temperatura de reação quanto o tempo. Eles reportaram que para uma reação de 3 horas, a temperatura ideal para a síntese de NTCs foi de 600 °C, apesar de apresentar defeitos em sua estrutura, visto que para 700 °C e 800 °C não foi observado o crescimento de NTCs. Enquanto para tempos de reação de 6 e 9 horas, o aumento da temperatura influenciou de forma positiva, contribuindo para o crescimento de nanotubos mais estruturados. Ismail et al.⁹⁸ reportaram a síntese de MWCNTs a partir de óleo de cozinha sob diferentes temperaturas, 650 °C, 750 °C e 850 °C. Os autores relataram que o aumento da temperatura resultou em uma diminuição do diâmetro e da distribuição do tamanho médio do diâmetro dos tubos e em estruturas menos defeituosas. Estruturas semelhantes a obtidas nesse trabalho

foram apresentadas pelos autores através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Dessa forma, infere-se que a estrutura mais defeituosa para o material obtido a partir do acetato pode ter relação com a temperatura e tempo de síntese utilizados nesse trabalho, visto que a síntese foi realizada por 100 minutos a 800 °C, e que esses parâmetros se mostraram mais ideais para a estruturação do material obtido a partir do óleo de cozinha.

Figura 14 - Micrografias de transmissão para os materiais Ac800np e Ac800p

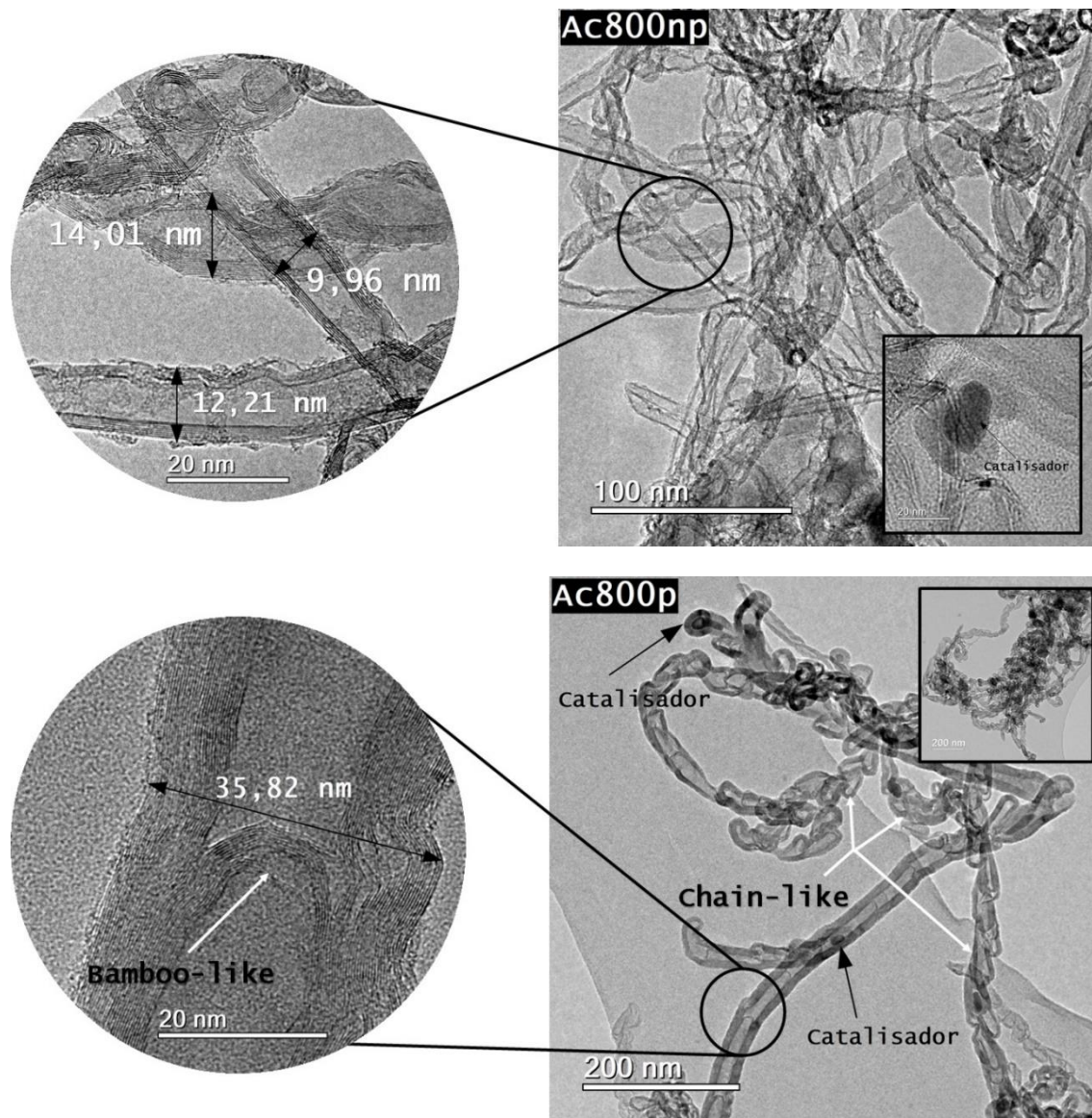
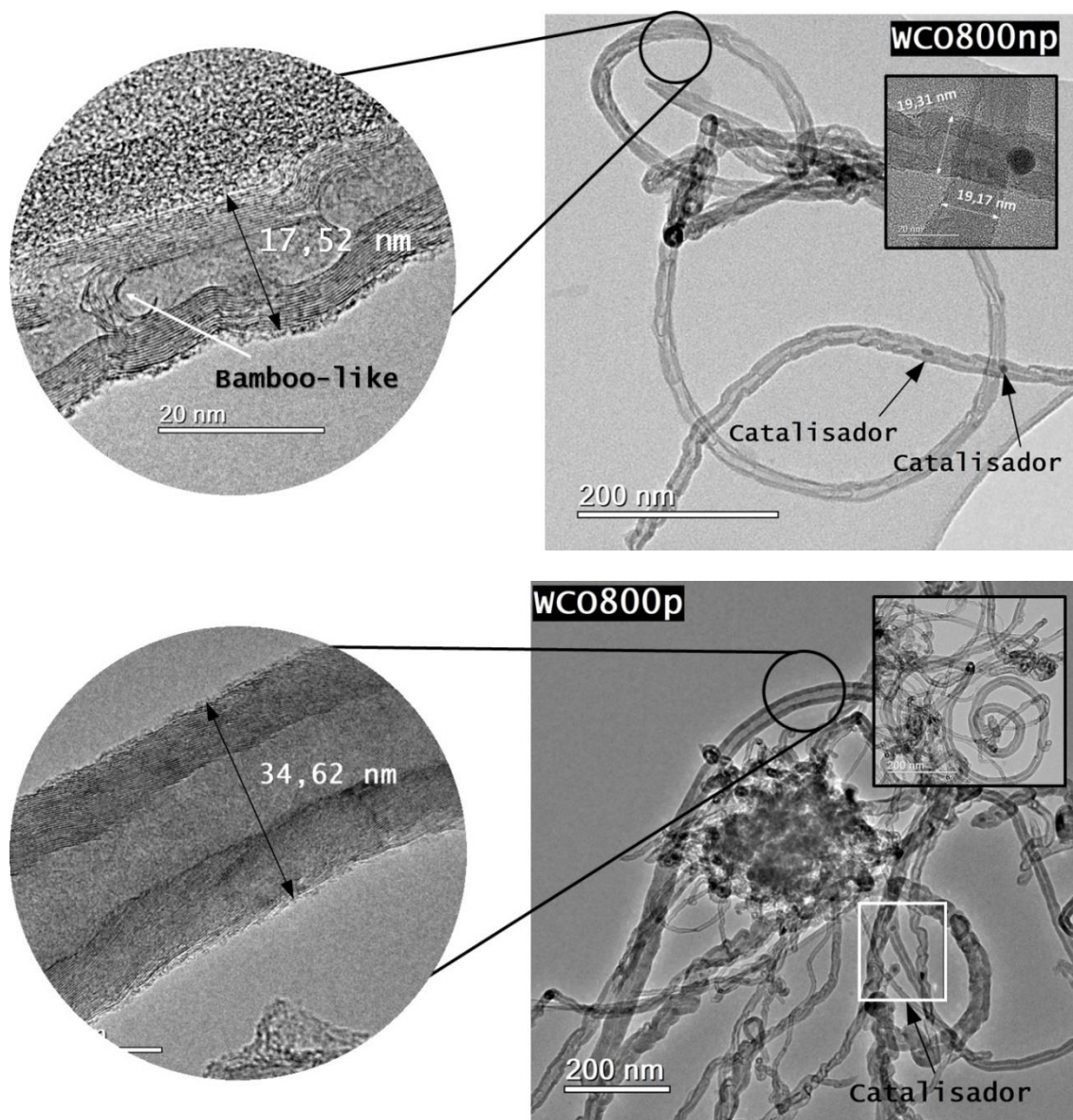


Figura 15 - Micrografias de transmissão para os materiais WCO00np e WCO800p



4.2.3 Difração de raios X

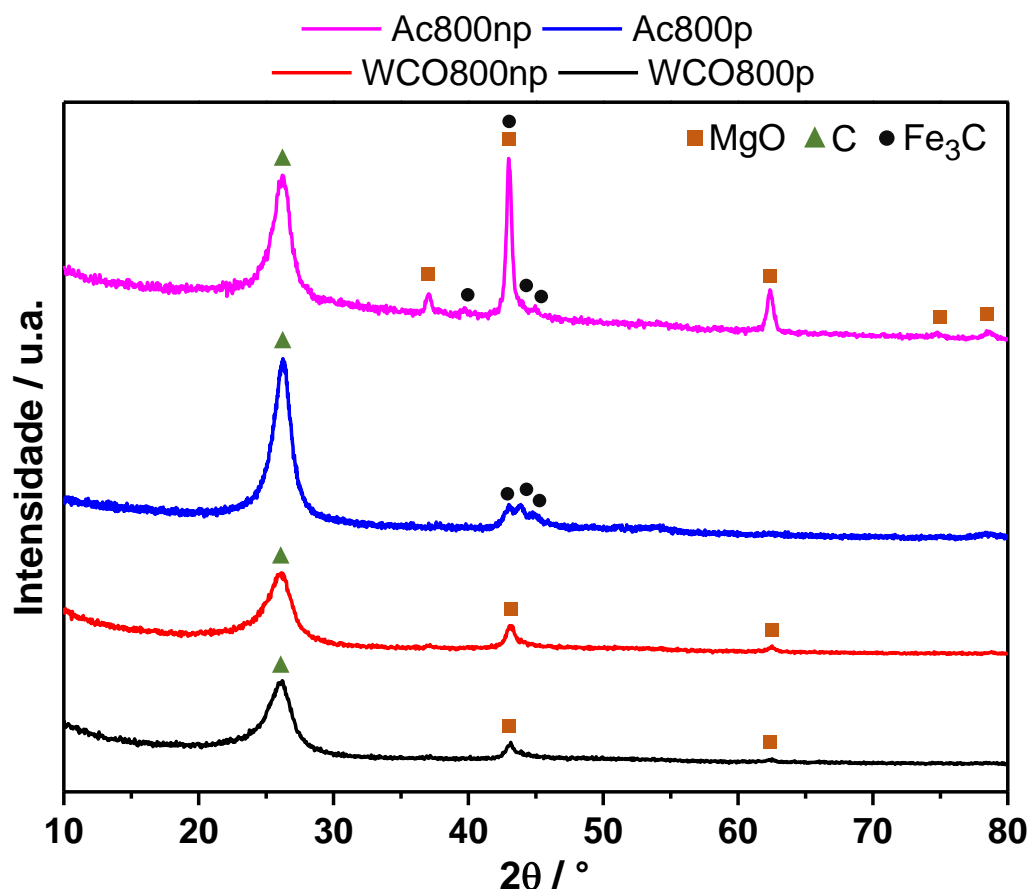
Assim como o catalisador, os nanomateriais de carbono sintetizados foram caracterizados por DRX a fim de verificar as fases presentes em suas estruturas. Os dados de DRX obtidos foram analisados com o software Search Match® e comparados com o banco de dados JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Studies). Os difratogramas obtidos podem ser observados na Figura 16.

Nota-se a presença do pico referente a fase de carbono grafítico (JCPDS-1-640) que se encontra em 2θ igual a 26° no difratograma dos materiais não purificados e purificados.^{87,89} É possível observar também picos referentes ao óxido de magnésio com estrutura cristalina cúbica típica do mineral periclásio (JCDPS-45-946) proveniente da matriz catalisadora. Nota-se que para o material Ac800p não são mais observados os picos referentes ao MgO, sugerindo que a purificação removeu a matriz catalisadora, corroborando com as imagens de micrografia de varredura destes materiais. Enquanto que para os materiais WCO800np e WCO800p os picos referentes ao MgO já se apresentavam com baixa intensidade e não se nota nenhuma alteração significativa após a purificação. Essa baixa intensidade dos picos de MgO pode ser associada à grande quantidade de carbono sintetizado a partir dessa fonte de carbono como foi apontado nas imagens de MEV destes materiais.

Além disso, é possível identificar a presença de picos referentes a carbetos de ferro do tipo Fe_3C (JCPDS 3-989) no difratograma dos materiais Ac800np e Ac800p. Alguns estudos que utilizaram Fe-Mo/MgO como sistema catalisador para a síntese de nanoestruturas de carbono relataram a presença das fases de carbetos de ferro e de carbetos de molibdênio, esse último dependente do teor de molibdênio utilizado, sendo possível detectá-la em concentrações mais altas de molibdênio.^{56,89} Desta forma, a não identificação de picos referentes a carbeto de molibdênio pode estar relacionada com a baixa concentração desse metal na composição da matriz catalisadora utilizada.

A formação de carbetos está associada a solubilidade do carbono nos metais. Metais em que o carbono possui uma alta solubilidade, como é o caso do Ti e Mo, leva a formação de carbetos estáveis, enquanto que para metais em que o carbono possui solubilidade limitada, como é o caso do ferro, ocorre a formação de carbetos metaestáveis.⁵⁸ Apesar do mecanismo de formação dos NTCs não ser bem elucidado, alguns autores apontam os carbetos como uma fase intermediária para seu crescimento, de forma que o carbono se dissolve nas nanopartículas metálicas formando o carbeto, e em seguida, a superfície do metal se satura, ocorrendo então a precipitação de carbono sólido, iniciando o processo de formação dos tubos.⁵⁴ Porém, há estudos que apontam uma visão contrária, em que os carbetos não catalisam o crescimento de NTCs e que são formados após o crescimento dos nanotubos, durante a etapa de resfriamento.⁵⁴

Figura 16 - Difratogramas de raios X para os materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p



4.2.4 Espectroscopia Mössbauer

Assim como para o catalisador, a espectroscopia Mössbauer foi realizada com o intuito de identificar as fases de ferro presentes nos materiais não purificados e purificados. Os espectros obtidos e os parâmetros hiperfinos podem ser vistos na Figura 17 e na Tabela 3. Para os materiais Ac800np e Ac800p nota-se a presença de um sexteto com campo magnético igual a 19,5 T e deslocamento isomérico igual a $0,18 \text{ mm s}^{-1}$ que pode ser associado ao carbeto de ferro, do tipo cementita, Fe_3C .⁹⁹ De fato, foi possível identificar essa fase no difratograma (Figura 16) de ambos materiais. Além disso, foi possível associar o singleto com deslocamento isomérico igual a $-0,09$ com a presença da liga Fe-Mo, sugerindo uma interação favorável entre estes metais na matriz catalisadora utilizada na síntese desses materiais.⁹⁹ Por fim, foi possível identificar dupletos associados aos íons Fe^{2+} para o material não purificado e purificado ($\delta=1,04 \text{ mm s}^{-1}$) e Fe^{3+} apenas para o material não purificado ($\delta=0,48 \text{ mm s}^{-1}$). Carles e Rousset⁹⁰ em seu

estudo de elaboração e caracterização de magnésio-wurstita obtiveram em seu espectro Mössbauer um duplete com deslocamento isomérico de $1,04 \text{ mm s}^{-1}$ associado ao Fe^{2+} , resultado semelhante ao obtido neste trabalho. Os autores associaram este resultado à solução sólida de $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ e inferiram que os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} substituem o Mg^{2+} nos sítios octaédricos da rede cristalina de MgO . Já o duplete com deslocamento isomérico de $0,48 \text{ mm s}^{-1}$ pode ser associado aos íons Fe^{3+} superparamagnético na solução sólida MgFe_2O_4 .^{99,100}

Para o material sintetizado a partir do óleo de cozinha, tanto o não purificado quanto o purificado, não foi possível identificar a fase de carbeto de ferro, resultado o qual corrobora com o obtido no DRX desses materiais. Nota-se a presença de dupletos associados à íons de Fe^{2+} ($\delta=1,22 \text{ mm s}^{-1}$ para WCO800np e $\delta=1,12 \text{ mm s}^{-1}$ para WCO800p) e Fe^{3+} ($\delta= 0,59 \text{ mm s}^{-1}$ para WCO800np e $\delta=0,16$ para WCO800p), assim como nos materiais de acetato de etila. Tais fases podem ser associadas às soluções sólidas de $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ e MgFe_2O_4 , conforme descrito anteriormente.^{90,99,100} Por fim, foi possível identificar a liga Fe-Mo para o material WCO800np⁹⁹, associado ao singleto com deslocamento isomérico de $-0,10 \text{ mm s}^{-1}$, e a presença da fase $\gamma\text{-Fe(C)}$, em que a austetina está em solução com o carbono, associada ao singleto com deslocamento isomérico de $0,01 \text{ mm s}^{-1}$.¹⁰¹

Figura 17 - Espectros Mössbauer para os materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p

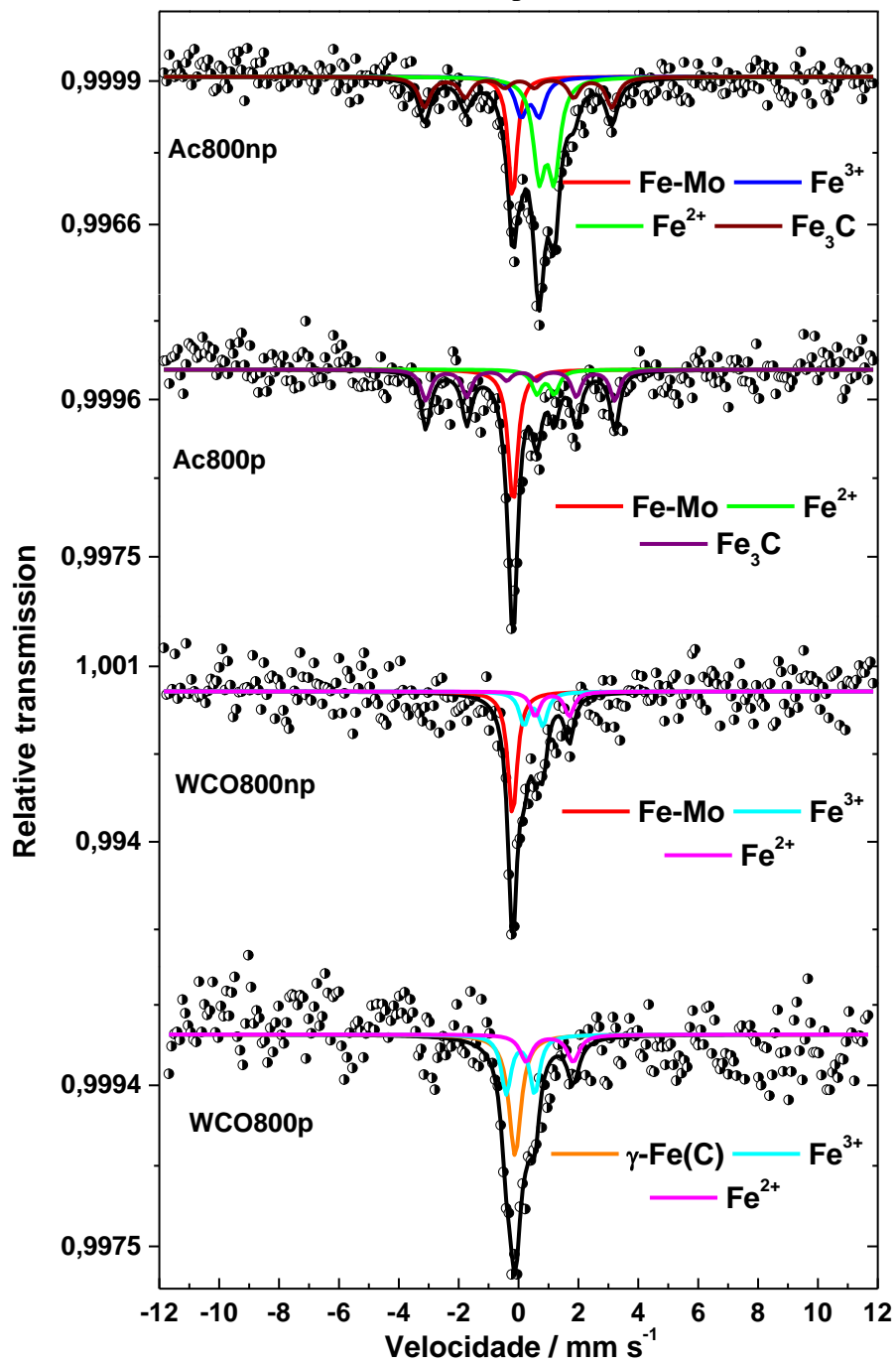


Tabela 3 - Parâmetros hiperfinos para os materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p

Amostra	Composto/ estado de oxidação	δ (mm/s)	Δ/ε (mm/s)	B_{HF} (T)	Área relativa
		$\pm(0,05 \text{ mm/s})$	$\pm(0,05 \text{ mm/s})$	$\pm(0,5 \text{ T})$	$\pm(1 \%)$
Ac800np	Fe-Mo	-0,09	-	-	15
	Fe ²⁺	1,04	0,50	-	42
	Fe ³⁺	0,48	0,60	-	16
	Fe ₃ C	0,18	0,04	19,5	27
Ac800p	Fe-Mo	-0,09	-	-	43
	Fe ²⁺	1,04	0,56	-	15
	Fe ₃ C	0,18	0,04	19,5	42
WCO800np	Fe-Mo	-0,10	-	-	52
	Fe ²⁺	1,22	1,13	-	21
	Fe ³⁺	0,59	0,63	-	27
WCO800p	γ -Fe(C)	0,01	-	-	48
	Fe ²⁺	1,12	1,57	-	20
	Fe ³⁺	0,16	0,95	-	30

4.2.5 Análise termogravimétrica

As curvas TG/DTG, em atmosfera oxidante, dos materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p são apresentadas nas Figuras 18 e 19. A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de determinar a estabilidade térmica dos nanomateriais de carbono sintetizados.

Figura 18 - Curvas TG/DTG dos nanomateriais de carbono obtidos a partir do acetato de etila. (a) Ac800np; (b) Ac800p

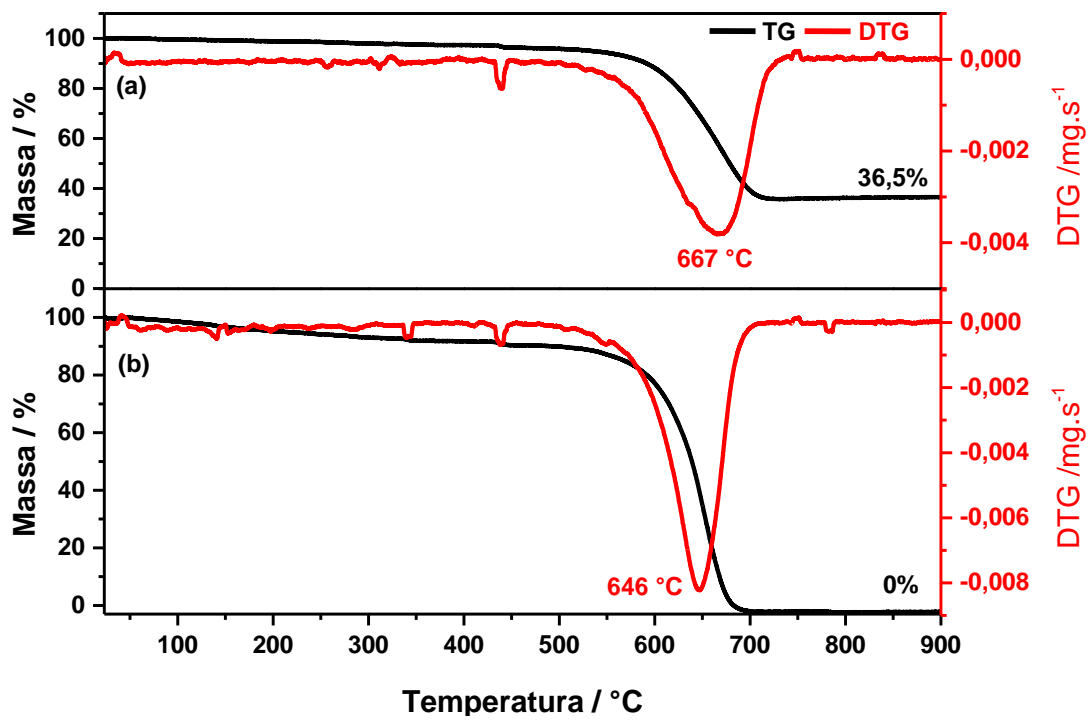
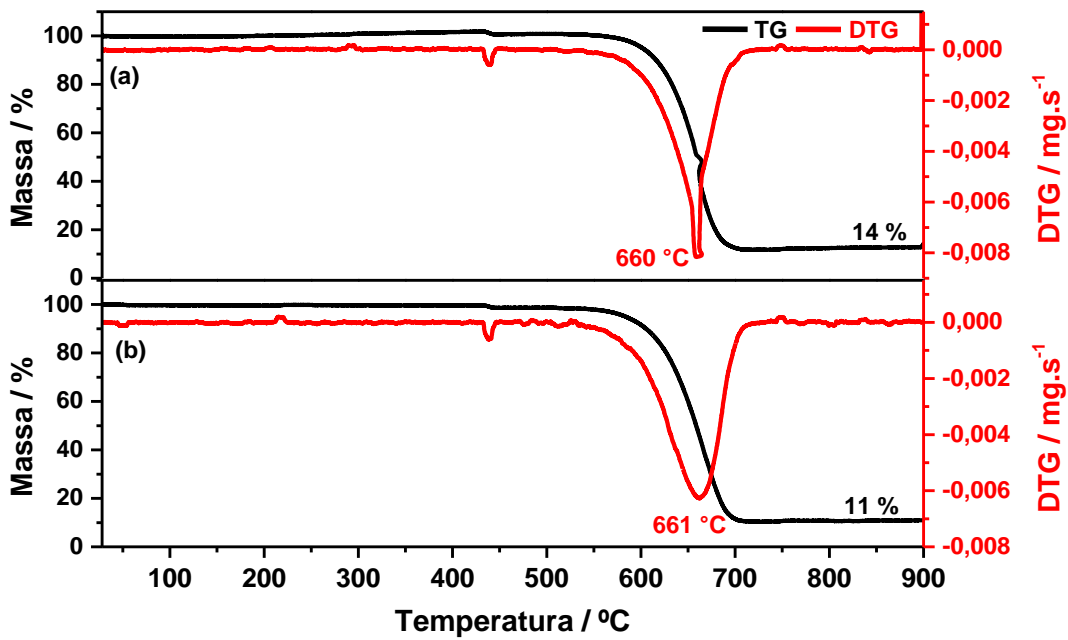


Figura 19 - Curvas TG/DTG dos nanomateriais de carbono obtidos a partir do óleo de cozinha. (a) WCO800np; (b) WCO800p



Ao analisar a curva de TG/DTG dos materiais Ac800np e Ac800p, Figura 18a e Figura 18b, é possível observar uma perda de massa inicial gradativa, na faixa de 100 °C a 400 °C, de aproximadamente 5 e 10%, respectivamente. Tal perda pode ser relacionada à perda de água residual e resíduo orgânico proveniente da fonte de carbono utilizada. No entanto, nota-se que ambos materiais possuem uma elevada estabilidade térmica, visto que a principal perda de massa ocorre entre 544 e 726 °C para o Ac800np e entre 535 e 726 °C para o Ac800p, com temperaturas máximas de 667 °C e 646 °C, respectivamente. Esta estabilidade térmica está relacionada com o grau de estruturação dos materiais uma vez que temperaturas de oxidação maiores que 500 °C são associadas à NTCs menos defeituosos e mais puros.¹⁰²

Ao comparar a massa residual dos materiais, nota-se que antes do processo de purificação a massa residual foi de 36,5% e após esse processo, a massa residual foi de 0%. No entanto, ao remover o cadinho de alumina do equipamento na análise do material Ac800p, observou-se a presença de um resíduo, o qual representava cerca de 1% da massa inicial. Por ser uma massa muito pequena, essa se encontra no erro do próprio equipamento, impossibilitando sua detecção. Este resíduo pode ser associado aos óxidos dos metais presente no catalisador utilizado para a síntese do material.¹⁰³ Desta forma, constata-se que mesmo havendo uma massa residual para o material Ac800p, o processo de purificação removeu de forma eficaz o catalisador presente no material, visto que a mesma representava cerca de apenas 1% da massa inicial.

Além disso, ao comparar as curvas de DTG de ambos materiais (Ac800np e Ac800p), verifica-se que houve um deslocamento da temperatura máxima de decomposição para uma temperatura mais baixa e um estreitamento da curva para o material Ac800p. Curvas largas e assimétricas podem ser relacionadas à presença de diferentes materiais carbonáceos na mesma amostra.¹⁰⁴ Desta forma, após a purificação nota-se que ocorreu um estreitamento desta curva, indicando então um material mais homogêneo.¹⁰⁵ Moraes et al.¹⁰⁵ em seu estudo sobre o efeito de diferentes tratamentos químicos na estrutura de MWCNTs, observaram o mesmo efeito, o estreitamento da curva de DTG, ao comparar as curvas de nanotubos não purificados e purificados com ácido sulfúrico.

Para os materiais WCO800np e WCO800p, Figura 19a e 19b, observa-se um único evento de perda de massa, na faixa de 560 °C a 728 °C para o WCO800np e de 538 °C a 728 °C para o WCO800p, com temperaturas máximas de 660 °C e 661 °C,

respectivamente. Ambos os materiais, antes e após o processo de purificação, apresentaram elevada estabilidade térmica, indicando uma boa organização estrutural.¹⁰²

Ao analisar a massa residual de ambos materiais (WCO800np e WCO800p), verifica-se que antes do processo de purificação a massa foi de 14% e após o processo, 11%. Deste modo, constata-se que a purificação para este material não foi tão eficiente quanto para o material sintetizado a partir do acetato de etila. Isso pode estar associado ao fato de que algumas vezes essas partículas metálicas e/ou a matriz catalisadora se encontram encapsuladas por camadas de carbono, dificultando a dissolução destas na solução ácida.¹⁰²

Além disso, ao comparar as curvas de DTG de ambos materiais (WCO800np e WCO800p), observa-se que ocorreu um alargamento da curva para o material WCO800p e que a temperatura de decomposição máxima permaneceu praticamente inalterada. Como já citado anteriormente, curvas largas e assimétricas podem ser relacionadas à presença de diferentes materiais carbonáceos na mesma amostra, além de ter relação com a uniformidade dos NTCs, tal como a distribuição do diâmetro da amostra.¹⁰⁶ Desta forma, é possível inferir que o material WCO800p possui uma maior diversidade estrutural que o material WCO800np. Reyhani et al.¹⁰⁷, em seu estudo sobre o efeito de diferentes tratamentos ácidos aplicados na purificação de MWCNTs, obteve um resultado semelhante ao comparar as estruturas dos MWCNTs não purificados e os purificados por H₂SO₄ e HNO₃.

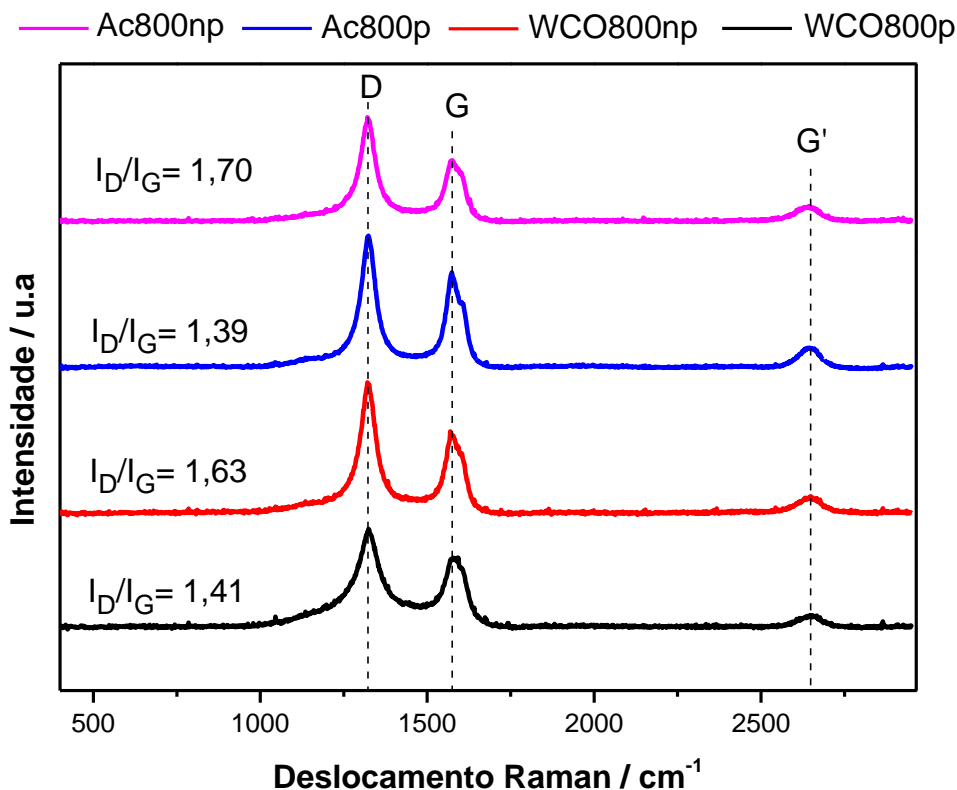
Por fim, ao comparar os materiais sintetizados, nota-se que a síntese utilizando óleo de cozinha levou à um maior rendimento quando comparada à síntese utilizando acetato de etila, visto que a partir da curva TG dos materiais Ac800np (Figura 18a) e WCO800np (Figura 19a) estima-se que a % de carbono de cada material seja de 58,5% e 86%, o que corrobora com os resultados observados na análise de MEV (Figura 13) dos materiais. Além disso, é possível observar que os materiais WCO800np e WCO800p possuem maior estabilidade térmica comparado ao Ac800np e Ac800p, visto que as temperaturas máximas de oxidação foram maiores para esses materiais. Tal fato pode estar relacionado com sua maior organização estrutural.¹⁰²

4.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para compreender melhor as características estruturais dos materiais sintetizados. Os espectros Raman dos materiais Ac800np, Ac800p, WCO800np e WCO800p estão apresentados na Figura 20. É possível notar que

os quatro materiais apresentaram as bandas clássicas, referentes à modos vibracionais de materiais carbonáceos: banda D e G situadas na região de primeira ordem (1100-1800 cm^{-1}), e uma banda na região de segunda ordem (2400-3500 cm^{-1}) denominada G' ou 2D, que se relaciona aos sobretons da primeira região.^{108,109}

Figura 20 - Espectro Raman dos materiais Ac800p, Ac800p, WCO800np e WCOp



A banda G (1500-1650 cm^{-1}) está relacionada à presença de carbono com hibridização do tipo sp^2 , mais precisamente, este modo corresponde à vibração das ligações C=C das camadas gráficas que compõem os materiais carbonáceos.^{108,110} Enquanto a presença da banda D (1300-1350 cm^{-1}) é atribuída a presença de defeitos e desordem na estrutura gráfica causada pela presença de carbono amorfo, ou pela presença de heteroátomos, ou seja, é associada a presença átomos de carbono com hibridização sp^3 . Assim, em materiais bem organizados espera-se uma banda G intensa, enquanto materiais mais desorganizados, é esperado uma banda D de maior intensidade.¹¹⁰⁻¹¹²

Uma maneira muito relatada na literatura para analisar o grau de estruturação do material é a razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G). Uma relação I_D/I_G maior que 1 indica uma proporção maior de carbonos com hibridização sp^3 , ou seja, um material

mais defeituoso. Enquanto que uma relação I_D/I_G menor que 1, aponta um material mais estruturado.^{108,113,114} Nos espectros obtidos (Figura 20), é possível notar que todos os materiais apresentaram uma relação I_D/I_G maior que 1, indicando a presença de defeitos e/ou funcionalização em suas estruturas. Estudos na literatura que relataram o uso da matriz catalisadora Fe-Mo/MgO, apontaram uma relação I_D/I_G menor que um, indicando a formação de NTCs retos, ocos e com poucos defeitos.^{56,87,99} Desta forma, a relação maior que 1 encontrada para os materiais sintetizados nesse trabalho pode estar associada às morfologias dos materiais obtidos, visto que NTCs do tipo *bamboo-like* são considerados estruturas defeituosas, geradas muitas vezes devido à dopagem da estrutura gráfitica com heteroátomos, justificando portanto, uma banda D de maior intensidade.^{94,115,116}

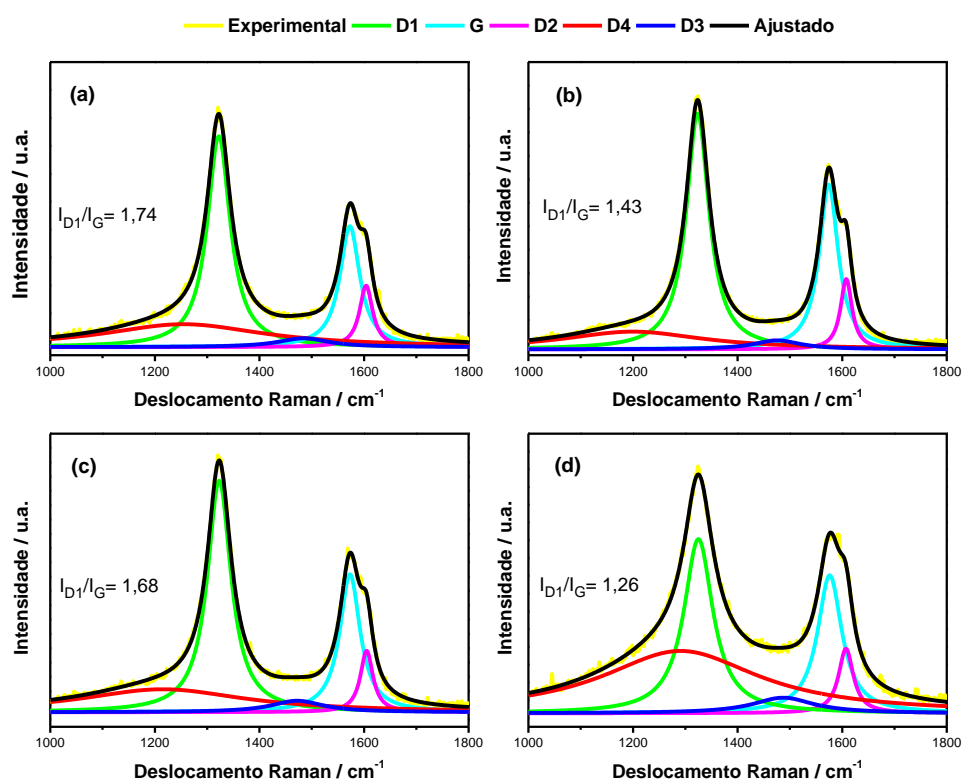
Comparando os espectros, observa-se que os materiais purificados (Ac800p e WCO800p) apresentaram uma relação I_D/I_G menor que os materiais não purificados (Ac800np e WCO800np). Portanto, infere-se que após a purificação ocorreu a eliminação de carbono com estruturas mais desorganizadas, como por exemplo, carbono amorfo.¹¹⁴ No espectro do material WCO800p é possível observar o alargamento de todas as bandas, tal fato pode ser associado à funcionalização do material com grupos oxigenados¹¹³, o que corrobora com o resultado obtido pela análise térmica deste material, visto que ocorreu um alargamento da curva de DTG, indicando a presença de materiais carbonáceos com estruturas diversificadas. No entanto, mesmo com a provável funcionalização deste material, nota-se que houve uma redução da relação I_D/I_G , indicando que a influência da remoção de estruturas de carbono menos organizadas foi maior do que a funcionalização do material.¹¹⁴

De acordo com a literatura, as componentes das bandas presentes na região de primeira ordem (1000-1800 cm^{-1}) fornecem informações adicionais sobre a estrutura desses materiais, sendo necessário a deconvolução dessas bandas para ser possível identifica-las.^{108,111} Desta forma, realizou-se uma análise mais detalhada da região em que essas bandas estão presentes, nos espectros dos quatro materiais, por meio da deconvolução destas, utilizando o modelo matemático de Lorentz, como pode ser visto na Figura 21.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Por meio do ajuste, foram observadas 5 componentes, denominadas nesse trabalho como D1, D2, D3, D4 e G.

A banda D1 (próxima de 1355 cm^{-1}) está relacionada a presença de estruturas desordenadas e presença de heteroátomos.¹⁰⁸ A banda D2 (próxima de 1610 cm^{-1}) costuma aparecer como um ombro da banda G, corresponde à vibração da estrutura

grafítica, porém apenas de camadas superficiais e está relacionada a defeitos nessa camada.^{111,119} A banda D3 (próxima de 1500 cm^{-1}) é atribuída à presença de carbono amorfo, ou como apontam alguns autores, à falhas no empilhamento das camadas grafíticas.^{111,119} A banda D4 (1100-1250 cm^{-1}), de acordo com Beyssac et al.¹⁰⁸, é uma componente que aparece apenas em materiais mal organizados e sua atribuição ainda é debatida. Porém, alguns autores a associam a íons adsorvidos¹¹⁹ e porções alifáticas inseridas na rede de carbono, gerando distorção da rede grafítica.^{111,120} Por fim, a banda G (próxima de 1580 cm^{-1}) está associada às estruturas grafíticas.

Figura 21 - Deconvolução de bandas pelo ajuste de Lorentz dos materiais (a)Ac800np; (b)Ac800p; (c)WCO800np; (d) WCO800p



A partir das intensidades das bandas deconvoluídas, foi possível calcular uma nova relação denominada I_{D1}/I_G , a fim de eliminar qualquer contribuição das outras componentes para estas bandas, e avaliar o grau de estruturação dos materiais. Na Tabela 4 pode ser observado as intensidades das bandas D1 e G obtidas após o ajuste no modelo matemáticos de Lorentz e a intensidade encontrada para cada material.

Tabela 4 - Atribuições das bandas D e G obtidas pelo ajuste matemático de Lorentz

Material	Banda D/cm ⁻¹	Banda G/cm ⁻¹	I _{D1} /I _G
Ac800np	1322,23	1572,86	1,74
Ac800p	1323,71	1574,33	1,43
WCO800np	1323,07	1573,10	1,68
WCO800p	1325,12	1576,23	1,26

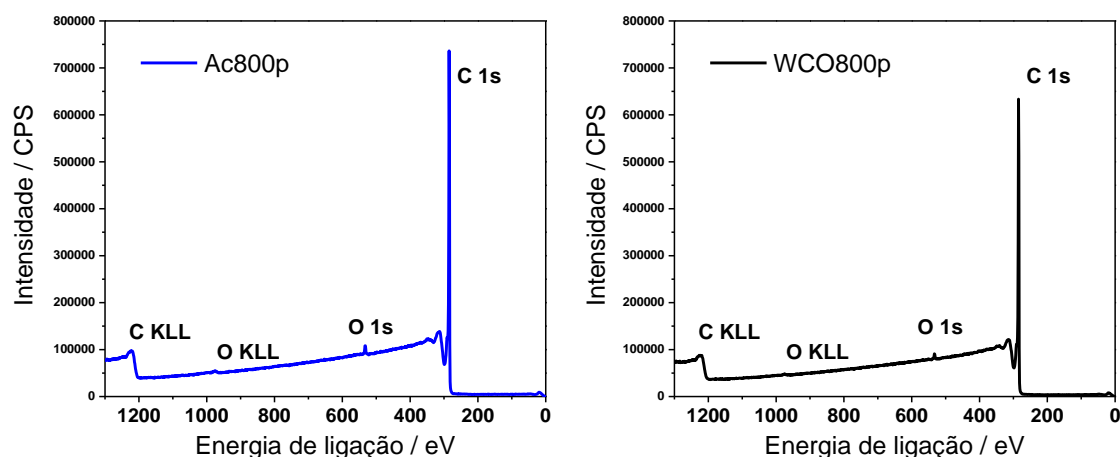
Nota-se que a relação I_{D1}/I_G é menor para os materiais purificados (Ac800p e WCO800p), corroborando com o resultado já discutido anteriormente quando foi apresentado o espectro de Raman antes do tratamento matemático (Figura 20). Além disso, observa-se que o material WCO800p apresentou uma relação menor que o material Ac800p, 1,26 e 1,43, respectivamente. Isso corrobora com os dados obtidos na análise termogravimétrica, visto que o material WCO800p apresentou uma temperatura de oxidação maior que o material Ac800p, indicando um maior grau de estruturação, e consequentemente, uma menor relação I_{D1}/I_G . No entanto, nota-se uma intensidade considerável da banda D4 para o material WCO800p, o que pode estar relacionada com o alargamento da banda de DTG deste material observada na análise termogravimétrica.

4.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Com o intuito de investigar os elementos químicos e as ligações químicas presentes na superfície dos materiais purificados, Ac800p e WCO800p, realizou-se a análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

A Figura 22 apresenta os espectros amplos obtidos para os materiais purificados. Esses espectros de baixa resolução foram obtidos no modo de varredura rápida com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes na superfície das amostras.

Figura 22 - Espectros amplos de XPS obtidos para os materiais Ac800p e WCO800p



Os espectros obtidos indicam a presença dos elementos C e O para ambos materiais. O oxigênio presente nas amostras pode estar associado à fonte de carbono utilizada, ao processo de purificação e à contaminação de superfície.^{121,122} A partir da análise dos espectros amplos constatou-se que ambos materiais são constituídos em sua maior parte por carbono, sendo de 98,9 % e 99,2% para o Ac800p e para o WCO800p, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 5. Além disso, nota-se que a porcentagem atômica de oxigênio no material Ac800p é ligeiramente maior que no material WCO800p, podendo associar a uma maior relação ID1/IG encontrada para esse material na análise de espectroscopia Raman, uma vez que a banda D1 está associada à presença de heteroátomos na estrutura gráfica.

Tabela 5 - Dados analíticos obtidos através dos espectros amplos para as amostras Ac800p e WCO800p

Material	Elemento	Energia de ligação / eV	Largura à meia altura	% Atômica
Ac800p	C 1s	285,1	2,4	98,9
	O 1s	532,1	3,4	1,1
WCO800p	C 1s	285,1	2,4	99,2
	O 1s	533,1	3,1	0,8

Espectros de alta resolução de carbono (C 1s) e de oxigênio (O 1s) de ambos materiais podem ser vistos na Figura 23. Nota-se que os espectros de C 1s obtidos para os materiais Ac800p e WCO800p são típicos de nanotubos de carbono, e que a partir da deconvolução desses espectros, ambos apresentam picos em 284,4 eV, característicos de ligações de carbono do tipo sp^2 , e em 290,9 eV, para o material Ac800p e 290,8 eV para

o material WCO800p, pico este chamado de satélite e que está associado às interações do tipo π - π . Além desses picos característicos de nanotubos de carbono, ambas amostras apresentam picos associados a ligações entre carbono e oxigênio do tipo C=O (~286,0 eV) e C-O/C-OH (~288,0 eV).^{97,122-124} A partir da deconvolução dos espectros de O 1s foi também possível observar picos referentes a ligações do tipo C=O (~531,0 eV) e C-O (~533,0 eV).^{123,125}

A partir do tratamento de ambos os espectros dos materiais Ac800p e WCO800p foi possível determinar a contribuição de cada ligação para os materiais. Esses dados podem ser vistos na Tabela 6. Constata-se que ambos materiais apresentam composições semelhantes, tendo uma porcentagem maior de ligações do tipo C=C. No entanto, ao analisar as ligações entre carbono e oxigênio, observa-se que o material Ac800p apresenta uma maior porcentagem de ligações do tipo C=O enquanto no material WCO800p as ligações do tipo C-O/C-OH estão em maior porcentagem.

Figura 23 - Espectros de XPS de alta resolução de C 1s e O 1s para os materiais Ac800p e WCO800p

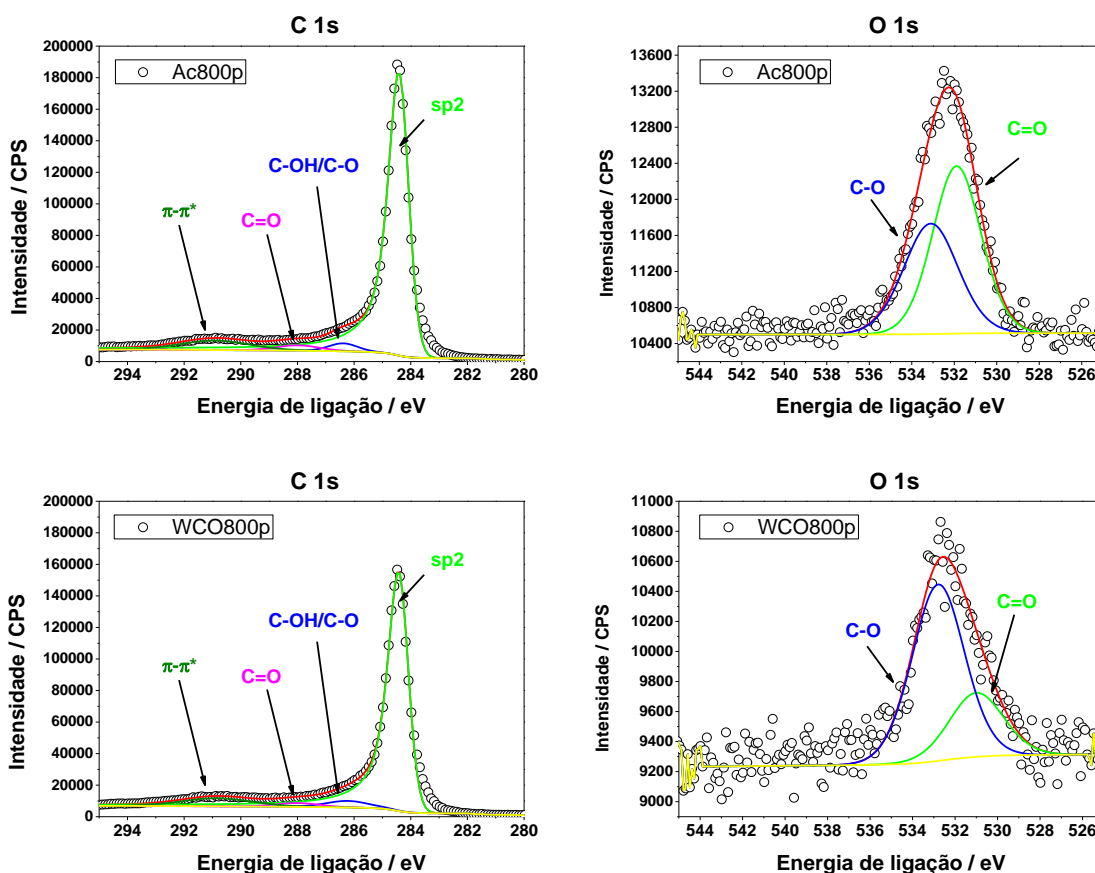


Tabela 6 - Dados analíticos obtidos através dos espectros de alta resolução para as amostras Ac800p e WCO800p

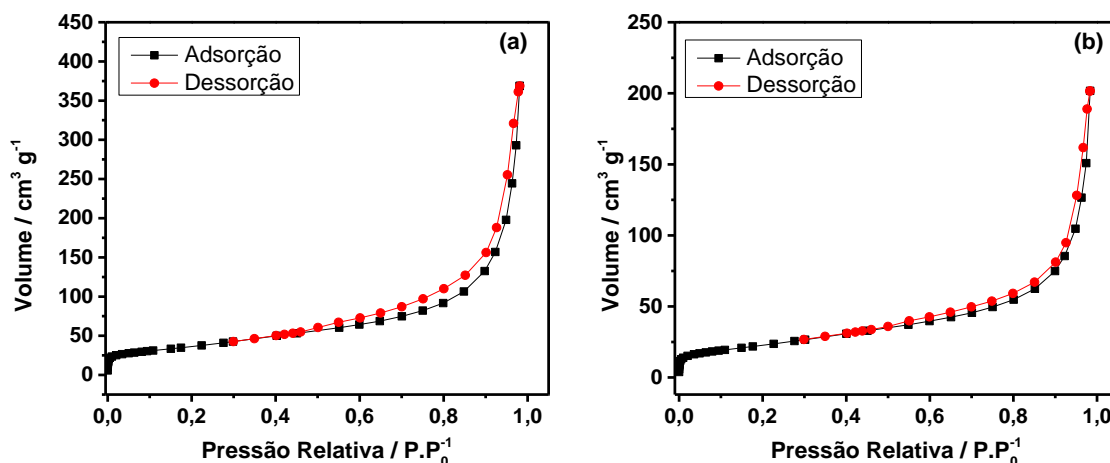
Material	Elemento	Ligação	Energia de ligação / eV	Largura à meia altura	% Atômica
Ac800p	C 1s	C=C	284,4	0,8	92,1
		C-OH / C-O-C	286,4	1,2	3,9
		C=O	288,0	1,8	4,0
		π - π	290,9	2,9	0,0
	O 1s	C=O	531,9	2,7	57,4
		C-O	533,1	2,0	42,6
WCO800p	C 1s	C=C	284,4	0,8	91,0
		C-OH / C-O-C	286,2	1,8	5,7
		C=O	288,0	1,8	3,3
		π - π	290,8	2,9	0,0
	O 1s	C=O	531,0	3,0	27,3
		C-O	532,8	2,9	72,7

4.2.8 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2

Da mesma maneira que para o catalisador, as medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas com o propósito de determinar as áreas superficiais dos materiais Ac800p e WCO800p, além da distribuição do tamanho de poros.

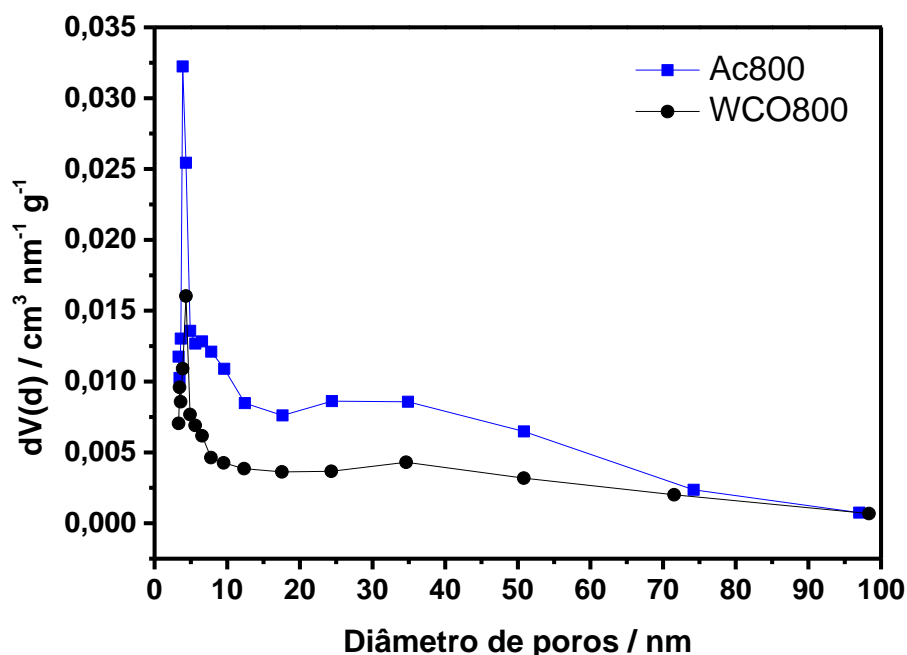
A Figura 24 apresenta as isotermas obtidas para os materiais. De acordo com a definição da IUPAC⁹², as isotermas obtidas para ambos materiais são classificadas como tipo II, característica de materiais não-porosos ou macroporosos. No entanto, observa-se a presença de uma pequena histerese, classificada como tipo H3, em ambas isotermas, indicando a presença de mesoporos. Esse fato é comumente observado, e está associado à agregação de MWCNTs isolados, como apontado na Figura 4, gerando mesoporos, que são denominados mesoporos de agregados.^{74,118}

Figura 24 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p



A partir das isotermas obtidas foi possível determinar a distribuição do tamanho de poros por meio do método BJH (Barret, Joyner e Halenda)⁹² dos materiais Ac800p e WCO800p. Os resultados podem ser observados na Figura 25.

Figura 25 - Distribuição do tamanho de poros para os materiais Ac800p e WCO800p



Nota-se que os materiais apresentam poros de diâmetro que variam de 3,3 a 98 nm, com um diâmetro médio de 3,9 para o Ac800p e 4,3 nm para o WCO800p. De acordo com o tamanho dos poros, os materiais são classificados pela IUPAC como: macroporosos, compreendendo aqueles que possuem poros com largura superior a 50nm; mesoporosos, compreendendo aqueles que possuem poros com largura entre 2 e 50 nm;

e microporosos, compreendendo aqueles que possuem poros com largura inferior a 2 nm.⁹² Dessa maneira, infere-se que ambos materiais apresentam caráter mesoporoso, o que corrobora com a presença da histerese tipo H3, gerada pela presença de mesoporos de agregados, como discutido anteriormente.

Além disso, foi possível determinar as áreas superficiais específicas dos materiais Ac800p e WCO800p por meio do método BET (Brenauer-Emmet-Teller).⁹² Um parâmetro que merece atenção ao aplicar o método BET é a constante C. Tal constante deve ser sempre positiva para que as informações obtidas sejam consideradas confiáveis.⁹² Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - Área superficial específica obtida pelo método BET e constante C

Materiais	Área superficial específica / m² g⁻¹	Constante C
Ac800p	128,4	139,305
WCO800p	81,6	112,810

De acordo com a literatura, MWCNTs possuem áreas superficiais específicas que podem variar de 15 a 500 m² g⁻¹.^{126,127} Essa ampla variação de área está associada a diversos parâmetros, tais como, método de síntese utilizado, diâmetro dos tubos obtidos, impurezas como carbono amorfo e matriz catalisadora, funcionalização da superfície, quantidade de paredes e aglomeração dos tubos.^{126,127}

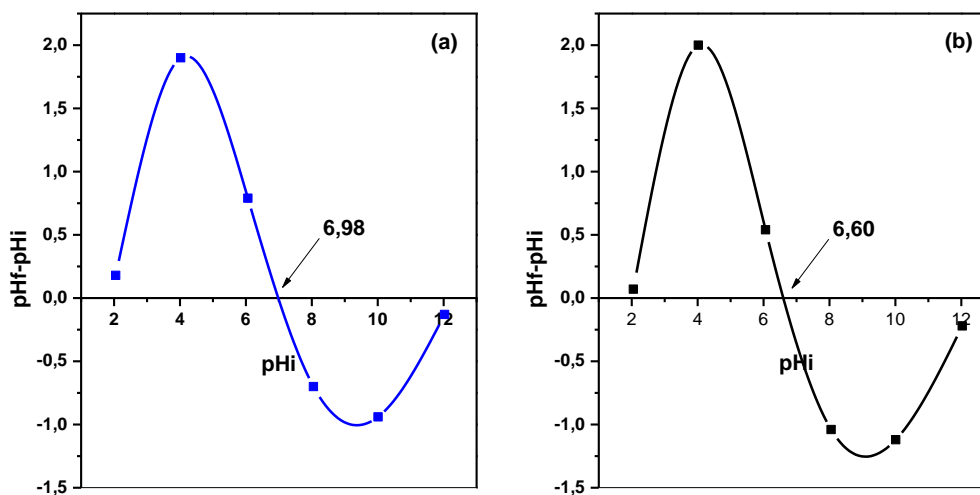
Dessa forma, observa-se que os resultados obtidos para os materiais sintetizados nesse trabalho mostraram áreas dentro do previsto na literatura. A diferença entre as áreas encontradas para os materiais pode estar associada a presença de resíduos da matriz catalisadora mesmo após a purificação. Através da análise térmica (Figura 18 e Figura 19) e da microscopia eletrônica de varredura (Figura 13) foi possível inferir que a remoção do catalisador foi mais eficiente para o material Ac800p que para o material WCO800p, visto que esse material apresentou maior resíduo final após a oxidação, sendo associado ao resíduo da matriz catalisadora, além de ter sido possível notar a presença de catalisador encapsulado em diversos pontos nas imagens de MEV. Assim, a presença do catalisador encapsulado pode diminuir a área disponível para adsorção de nitrogênio.¹¹⁸

4.2.9 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do material possui carga zero. Assim, nesse valor de pH, o pH final se mantém constante em relação ao pH inicial e pode ser definido como o ponto em que o ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) é igual a zero. As curvas de ΔpH em função do pH inicial para os materiais Ac800p e WCO800p são apresentadas na Figura 26. Como pode ser visto, o valor de pH_{PCZ} para os materiais Ac800p e WCO800p foi de 6,98 e 6,60, respectivamente.

Portanto, em soluções com valores de pH abaixo de pH_{PCZ} ambos materiais apresentam superfície carregada positivamente, sendo indicado para a adsorção de compostos aniônicos, enquanto que para soluções com valores de pH acima de pH_{PCZ} , ambos materiais apresentam superfície carregada negativamente, sendo indicado para a adsorção de compostos catiônicos.¹²⁸

Figura 26 - Curva de ΔpH em função do pH inicial para os nanomateriais de carbono. (a) Ac800p; (b) WCO800p.



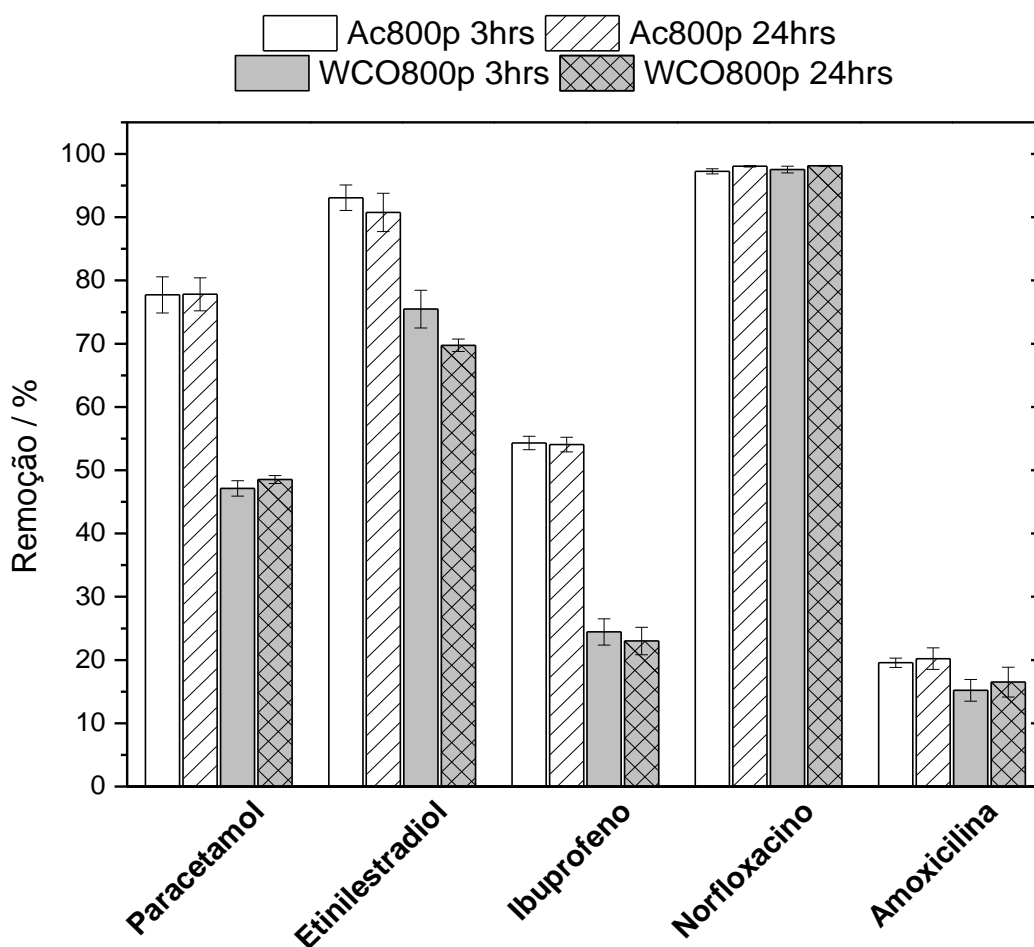
4.3 Aplicação dos materiais

Os materiais purificados, Ac800p e WCO800p, foram aplicados na adsorção dos contaminantes paracetamol, 17 α -etinilestradiol, ibuprofeno, norfloxacino e amoxicilina.

4.3.1 Teste de contato

A primeira etapa de aplicação dos materiais sintetizados purificados consistiu em um teste de contato de ambos materiais com as soluções dos cinco contaminantes, como descrito na metodologia. Este teste teve como objetivo determinar quais contaminantes apresentavam melhor taxa de remoção em contato com ambos materiais. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 27.

Figura 27 - Taxa de remoção dos contaminantes obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C, nos tempos de 3 e 24 horas



A partir dos dados apresentados acima, nota-se que de maneira geral o material Ac800p apresentou as maiores taxas de remoção para todos os contaminantes quando comparado ao material WCO800p, com exceção do norfloxacino em que a taxa de remoção para ambos materiais foi igual. Tal fato pode ser justificado pela área superficial dos materiais, visto que a partir da técnica BET obteve-se uma área cerca de duas vezes

maior para o Ac800p e este parâmetro desempenha papel fundamental nos processos de adsorção.⁸⁶

No entanto, percebe-se que para ambos os materiais, os piores resultados de adsorção, após 24 horas foram obtidos para os contaminantes ibuprofeno e amoxicilina, com remoção de 54% e 20% pelo material Ac800p e 23% e 17%, pelo material WCO800p, respectivamente. Isso pode ser explicado pelo efeito do pH, carga superficial dos materiais e distribuição das espécies em função do pH.

O pH das soluções utilizadas não foi ajustado, trabalhando-se então com o pH original da água utilizada, que quando medido, foi igual a 7,6. Desta forma, ambos os materiais possuíam carga negativa em sua superfície visto que $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$. Além disso, neste valor de pH ambos os contaminantes se encontram em sua forma desprotonada, apresentando, portanto, carga negativa.^{129,130} Dado que a adsorção de contaminantes nos NTCs está relacionada às interações π - π , hidrofóbicas e eletrostáticas²⁶, é possível inferir que para estes contaminantes o principal mecanismo está relacionado com as interações eletrostáticas, e de modo que os contaminantes possuem a mesma carga que os materiais, prevalece a repulsão entre eles, dificultando a interação e reduzindo a remoção destes do meio.

Este mesmo efeito pode justificar os melhores resultados encontrados para os outros contaminantes. No pH trabalhado (7,6), o norfloxacino se encontra em sua forma zwitteriônica, ou seja, possui tanto carga negativa como positiva em sua estrutura, levando a uma carga total neutra. Desta forma, a interação eletrostática entre a porção catiônica do norfloxacino e a superfície negativa dos materiais é um dos fatores que controlam o processo de adsorção.^{131,132}

Yang et al.¹³¹, em seu trabalho sobre a adsorção e mecanismo de adsorção de norfloxacino em resinas porosas e nanotubos de carbono, apontam também a importância das interações hidrofóbicas no processo de adsorção, visto que estes materiais apresentam sítios hidrofóbicos capazes de interagir com as moléculas de norfloxacino. Além disso, eles citam que outras interações, tais como, π - π e ligação de hidrogênio, entre os materiais e as moléculas de norfloxacino são possíveis, mas que estudos adicionais são necessários para confirmar. Desta forma, o mecanismo de remoção do norfloxacino para ambos os materiais, pode estar associada tanto a interação eletrostática quanto a hidrofóbica, o que explica a alta taxa de remoção obtida, 98%.

Por sua vez, os contaminantes 17 α -etinilestradiol e paracetamol se encontram em sua forma neutra no pH das soluções utilizadas. Desta forma, espera-se que o principal

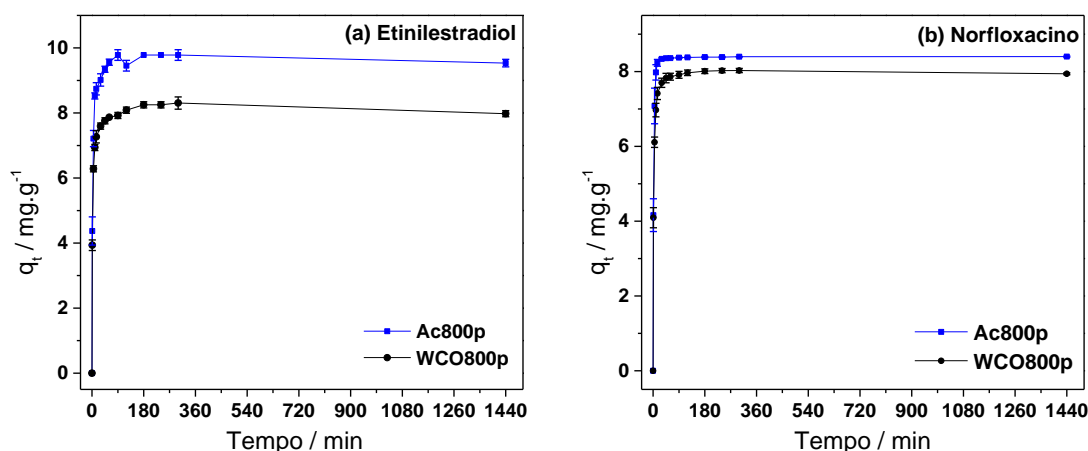
mecanismo de adsorção para ambos contaminantes seja a interação hidrofóbica, visto que de acordo com os resultados obtidos pelo XPS, os materiais são compostos em sua maior parte por ligações do tipo C=C e apresentando baixo conteúdo de oxigênio. Os melhores resultados encontrados para o 17 α -etinilestradiol comparado aos obtidos para o paracetamol pode estar associado a hidrofobicidade dos compostos, visto que o paracetamol não é tão hidrofóbico quando comparado ao 17 α -etinilestradiol.¹³² Tal afirmação pode ser confirmada comparando os valores de log K_{ow} , 0,46 para o paracetamol e 3,67 para o 17 α -etinilestradiol. Este coeficiente representa a tendência da substância em se solubilizar em solventes não polares (octanol) ou polares (água). Assim, quanto maior este valor, maior é a hidrofobicidade do composto. Portanto, espera-se que a interação hidrofóbica entre o 17 α -etinilestradiol e o material seja mais eficaz quando comparada ao paracetamol.

Por fim, a partir dos resultados obtidos, observa-se que os materiais foram mais eficientes para a remoção dos contaminantes norfloxacino e 17 α -etinilestradiol. Neste sentido, o estudo cinético e as isotermas de adsorção foram realizados para testes de remoção destes contaminantes, a fim de obter informações sobre o tipo de sorção destes contaminantes em ambos materiais.

4.3.2 *Estudo Cinético*

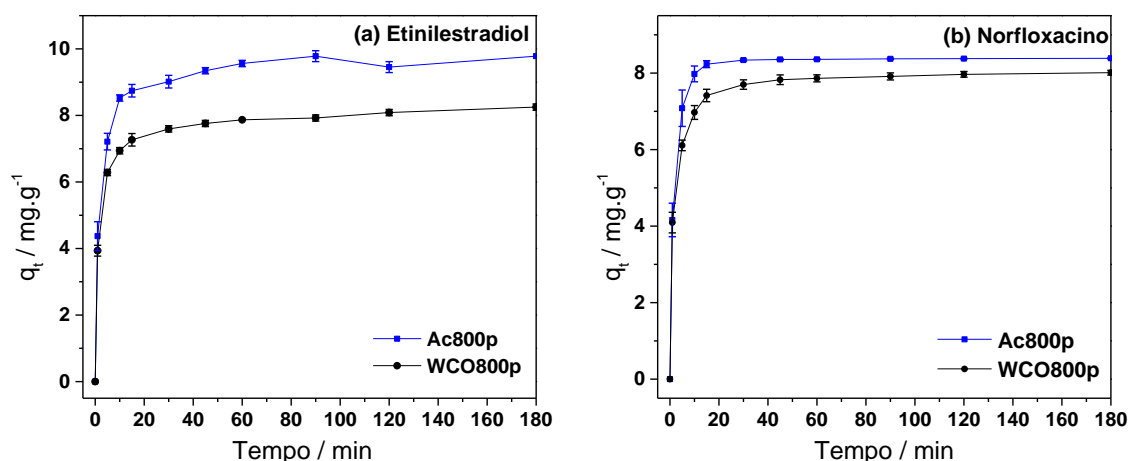
O estudo cinético do processo de adsorção foi realizado com o intuito de obter informações sobre a taxa de adsorção, o tempo necessário para o processo atingir o ponto de equilíbrio, o desempenho do adsorvente, além do tipo de mecanismo envolvido no processo.¹³³ As Figuras 28(a) e 28(b) apresentam a curva cinética obtida para os materiais Ac800p e WCO800p na adsorção dos contaminantes 17 α -etinilestradiol e norfloxacino, em que relaciona a quantidade adsorvida de cada contaminante em um determinado tempo (q_t) no período de 0 a 1440 minutos.

Figura 28 - Curvas de cinética de adsorção pelos materiais Ac800p e WCO800p, obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C. (a) 17 α -etinilestradiol (10 mg L⁻¹); (b) Norfloxacin (10 mg L⁻¹)



A fim de determinar o tempo em que o sistema atingiu o equilíbrio, ampliou-se a região de t=0 a t=180 minutos de cada curva, para facilitar a visualização, como pode ser visto nas Figuras 29(a) e 29(b).

Figura 29 - Curvas de cinética de adsorção ampliadas no intervalo de t=0 a t=180 minutos. (a) 17 α -etinilestradiol (10 mg L⁻¹); (b) Norfloxacin (10 mg L⁻¹)



Nota-se que nos primeiros dez minutos ocorre um acréscimo rápido da quantidade adsorvida de ambos contaminantes por ambos materiais e que cerca de 50% dos contaminantes são adsorvidos no primeiro minuto de contato. Além disso, observa-se que para o contaminante 17 α -etinilestradiol o equilíbrio foi atingido após 45 e 60 minutos de teste, para o material WCO800p e Ac800p, respectivamente. Enquanto que para o

contaminante norfloxacino, o equilíbrio ocorreu após 30 e 60 minutos de teste, para o material Ac800p e WCO800p, respectivamente.

Desta forma, foi possível determinar a quantidade de contaminante adsorvida por grama de material no tempo de equilíbrio de cada material. Os valores encontrados podem ser vistos na Tabela 8. Observa-se que o material Ac800p apresentou uma maior capacidade de adsorção para ambos contaminantes, e como já mencionada na discussão do teste de contato, isso pode estar relacionado à área superficial maior deste material quando comparado ao WCO800p.

Tabela 8 - Quantidade de contaminante adsorvida por grama de material no tempo de equilíbrio (q_e) para cada material

Contaminante	q_e Ac800p / mg g⁻¹	q_e WCO800p / mg g⁻¹
Etinilestradiol	9,56	7,76
Norfloxacino	8,34	7,86

Al-Khateeb et. al. em seu estudo sobre adsorção de compostos estrogênicos em nanotubos de carbono⁸², relataram que a quantidade de 17 α -etinilestradiol adsorvida no tempo de equilíbrio foi de 0,472 mg g⁻¹ nas condições de pH igual a 7, temperatura de 25 °C, concentração de 17 α -etinilestradiol igual a 5 mg L⁻¹ e 100 mg de adsorvente. Silva et. al. também estudaram a adsorção de 17 α -etinilestradiol por nanotubos de carbono sintetizados a partir de rejeito de minério de ferro e diferentes fontes de carbono.¹¹⁸ Os autores reportaram que a adsorção de 17 α -etinilestradiol no tempo de equilíbrio variou de 2,2 mg g⁻¹ para o material menos efetivo a 7,4 mg g⁻¹ para o material mais efetivo, em condições próximas a aplicadas nesse estudo.

Com o propósito de analisar também os dados obtidos para a adsorção do norfloxacino, foi feita uma busca na literatura. Porém, poucos são os artigos que estudaram a cinética de adsorção de norfloxacino por NTCs. Yang et al. em seu estudo sobre a adsorção de norfloxacino por nanotubos de carbono e resinas porosas reportaram que a quantidade de norfloxacino adsorvido pelos nanotubos de carbono no equilíbrio foi cerca de 70 mg g⁻¹.¹³¹ Verificou-se também estudos que utilizavam outros materiais carbonáceos na adsorção deste contaminante. Em um estudo sobre a cinética, o mecanismo e a isoterma de adsorção do norfloxacino em carvão ativado granular¹³⁴, publicado por Liu et al., foi relatado que a quantidade de norfloxacino adsorvida pelo

carvão ativado no equilíbrio foi de 1,946 mg g⁻¹, quando utilizaram 50 mL de uma solução de 15 ppm do contaminante e 0,4 g de carvão ativado.

Desta forma, verifica-se que os resultados de obtidos da capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio de ambos os contaminantes pelos materiais foram satisfatórios, apresentando valores similares ao reportado na literatura. Vale ressaltar que os materiais sintetizados neste trabalho são provenientes de fontes alternativas enquanto que os utilizados nos estudos apontados são de fontes convencionais.

A fim de compreender o tipo de mecanismo envolvido nos processos de adsorção dos contaminantes pelos materiais, os dados experimentais foram ajustados aos dois modelos cinéticos mais citados na literatura¹³⁵: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para obter os parâmetros de cada modelo, geralmente é aplicada a regressão linear na equação dos modelos. Porém, de acordo com Wang e Guo (p. 3, 2020), a realização da linearização pode acarretar em erros na obtenção dos valores dos parâmetros e associação errada do modelo que representa o teste, tornando-se mais adequado o uso da regressão não-linear.¹³³

Assim, realizou-se a regressão não-linear das curvas de cinética de ambos contaminantes e ambos materiais. Além disso, foi feito o teste do qui-quadrado não-linear, χ^2 , Equação 9, a fim de comparar os valores experimentais com os dados calculados. Um pequeno valor de χ^2 indica uma pequena dispersão entre os valores teóricos e os valores experimentais, enquanto valores maiores indicam uma maior dispersão entre os dados teóricos e os experimentais.¹³⁶

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{calc}} \quad \text{Equação 9}$$

As Figuras 30 e 31 e a Tabela 9 apresentam os dados obtidos para os dois modelos. Os ajustes não-lineares foram feitos no intervalo de tempo determinado como o tempo de equilíbrio para cada amostra, uma vez que, de acordo com Simonin¹³⁵, ajustes realizados para tempos maiores que o tempo de equilíbrio acarreta em erros na determinação dos parâmetros.

Figura 30 – Curvas de cinética de adsorção para o contaminante 17α -etinilestradiol (10 mg L^{-1}) pelos materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p; obtidas em pH 7,6 e temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

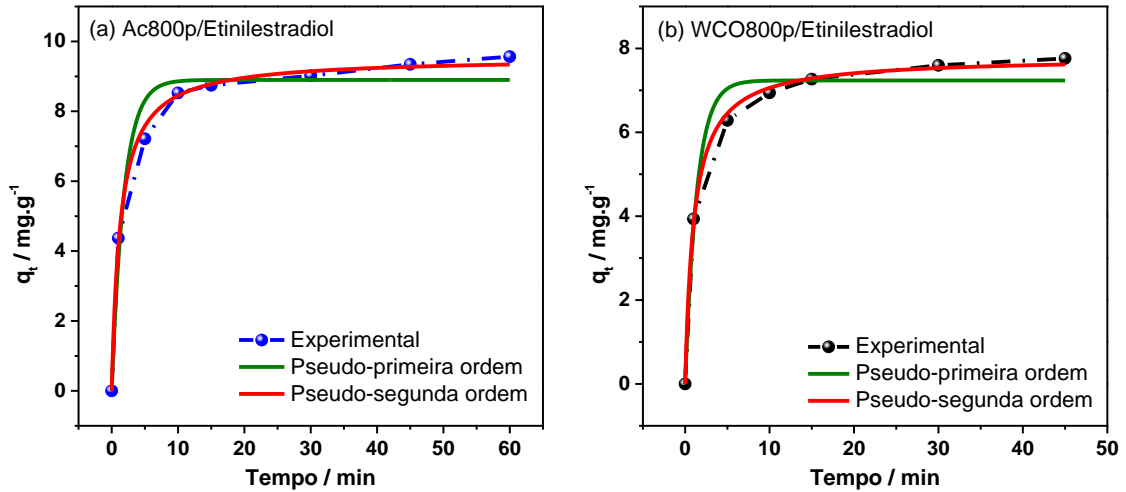


Figura 31 - Curvas de cinética de adsorção para o contaminante norfloxacinó (10 mg L^{-1}) pelos materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p; obtidas em pH 7,6 e temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

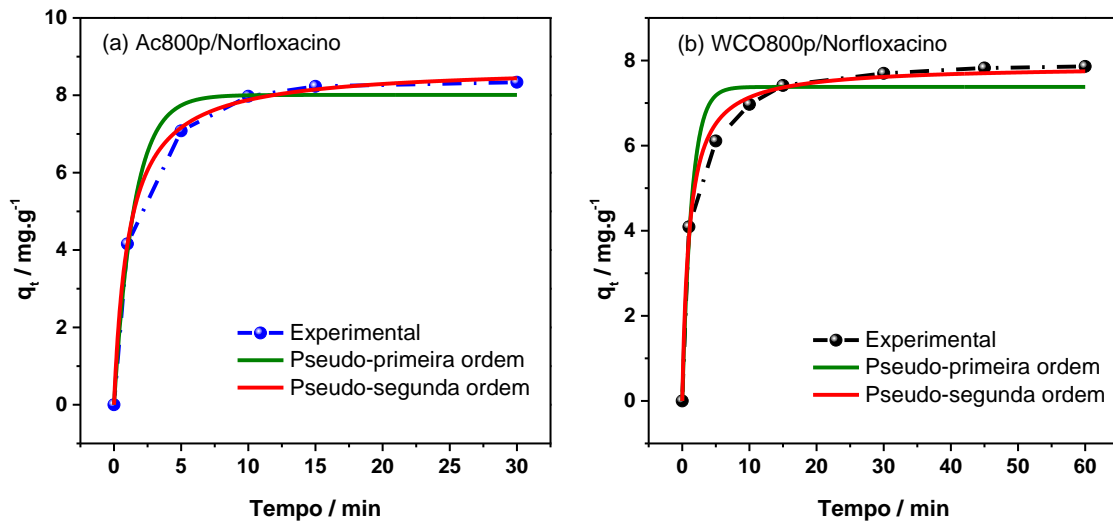


Tabela 9 - Parâmetros da cinética de adsorção dos contaminantes pelos materiais Ac800p e WCO800p ajustados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

	Adsorvente/Contaminante			
	Ac800p Etinilestradiol	WCO800p Etinilestradiol	Ac800p Norfloxacino	WCO800p Norfloxacino
Pseudo-primeira ordem	$q_e = 8,898$	$q_e = 7,2359$	$q_e = 8,0091$	$q_e = 7,3783$
	$k_1 = 0,5416$	$k_1 = 0,7218$	$k_1 = 0,6773$	$k_1 = 0,7195$
	$R^2 = 0,9637$	$R^2 = 0,9722$	$R^2 = 0,9854$	$R^2 = 0,9569$
	$\chi^2 = 0,3461$	$\chi^2 = 0,1611$	$\chi^2 = 0,0879$	$\chi^2 = 0,2781$
Pseudo-segunda ordem	$q_e = 9,5412$	$q_e = 7,7925$	$q_e = 8,7521$	$q_e = 7,8806$
	$k_2 = 0,0809$	$k_2 = 0,1232$	$k_2 = 0,1031$	$k_2 = 0,1209$
	$R^2 = 0,9961$	$R^2 = 0,9980$	$R^2 = 0,9992$	$R^2 = 0,9936$
	$\chi^2 = 0,0373$	$\chi^2 = 0,0918$	$\chi^2 = 0,0004$	$\chi^2 = 0,1147$

q_e (mg g^{-1}): quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio; k_1 (min^{-1}): constante de velocidade de pseudo-primeira; k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

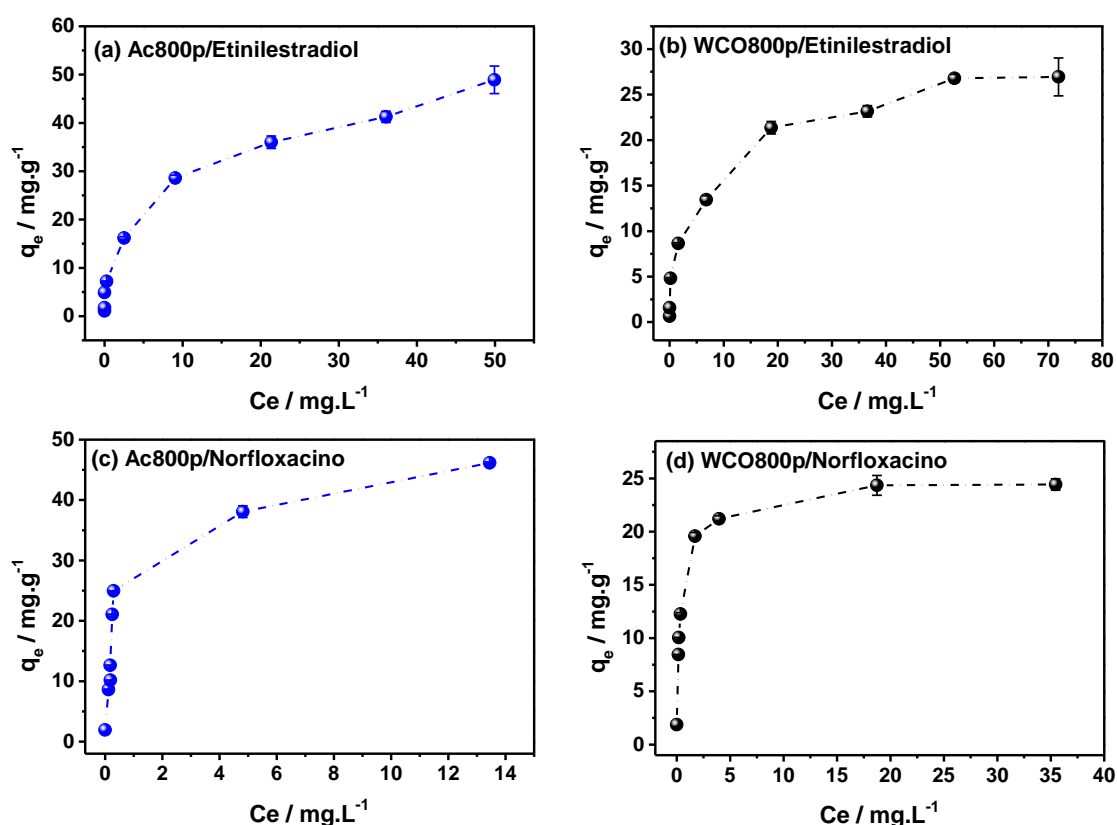
A partir dos dados obtidos, pode ser observado que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, visto que apresentou os maiores coeficientes de correlação (R^2) e menores valores de qui-quadrado (χ^2) para os quatro sistemas. Isso sugere que o processo de adsorção tanto do 17α -etinilestradiol quanto do norfloxacino nos materiais Ac800p e WCO800p ocorre seguindo este modelo. O modelo de pseudo-segunda ordem presume que a etapa determinante do processo é a sorção química e que a taxa de adsorção é dependente apenas da capacidade de adsorção do adsorvato, ou seja, a adsorção é afetada pela disponibilidade de sítios ativos no adsorvente e não pela concentração de adsorvato.¹³⁷

Nota-se que os valores calculados de q_e para cada sistema (Tabela 9), de acordo com esse modelo, foram próximos aos experimentais (Tabela 8), com erros relativos iguais a 0,2%, 0,4%, 4,7% e 0,3% para Ac800p/Etinilestradiol, WCOp/Etinilestradiol, Ac800p/Norfloxacino e WCO800p/Norfloxacino, respectivamente. Além disso, os resultados obtidos após o ajuste não-linear confirmam que o material Ac800p foi mais efetivo para a adsorção de ambos contaminantes, apresentando um q_e maior quando comparado ao material WCO800p.

4.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram estudadas com o intuito de obter informações sobre o mecanismo envolvido no processo, uma vez que as isotermas descrevem como os adsorventes interagem com o adsorvente a temperatura constante.¹³⁸ A Figura 32 apresenta as isotermas de adsorção obtidas para os materiais Ac800p e WCO800p na adsorção dos contaminantes 17 α -etinilestradiol e norfloxacino, em que relaciona a quantidade adsorvida de cada contaminante (q_e) com a concentração de equilíbrio (C_e). Ao observar as isotermas é possível notar que todas apresentaram perfis semelhantes e que podem ser associadas ao perfil de um processo favorável.⁸⁶

Figura 32 - Isotermas de adsorção pelos materiais Ac800p e WCO800p, obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C. (a) Ac800p/Etinilestradiol (10 mg L⁻¹); (b) WCO800p/Etinilestradiol (10 mg L⁻¹); (c) Ac800p/Norfloxacino (10 mg L⁻¹); WCO800p/Norfloxacino (10 mg L⁻¹);



Utilizando o último ponto de cada isoterma, estimou-se a capacidade máxima de adsorção de cada material para cada contaminante¹¹⁸. Os valores encontrados podem ser vistos na Tabela 10. Observa-se que o material Ac800p apresentou uma maior capacidade

de adsorção para ambos contaminantes, corroborando com os dados obtidos anteriormente.

Tabela 10 - Capacidade máxima de adsorção experimental (q_{\max}) para cada material

Contaminante	q_{\max} Ac800p / mg g ⁻¹	q_{\max} WCO800p / mg g ⁻¹
Etinilestradiol	48,91	26,94
Norfloxacino	46,17	24,43

A fim de compreender o tipo de adsorção envolvida nos processos de adsorção dos contaminantes pelos materiais, os dados experimentais foram ajustados a dois modelos de isoterma comumente utilizados e citados na literatura⁸⁶: modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir se baseia na suposição que a adsorção é em monocamada, ou seja, a molécula adsorvida interage apenas com a superfície do material, e que essa adsorção ocorre em sítios finitos e se trata de uma superfície homogênea. Já o modelo de Freundlich se aplica a adsorções em multicamadas e superfícies heterogêneas.^{86,138}

Assim como no estudo cinético, foi realizado o ajuste não-linear para obter os parâmetros de cada modelo. As Figuras 33 e 34 e a Tabela 11 apresentam os dados obtidos para os dois modelos.

Figura 33 - Isotermas de adsorção para o contaminante 17 α -etinilestradiol (10 mg L⁻¹) pelos materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p; obtidas em pH 7,6 e temperatura de 21 °C e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de Langmuir e Freundlich

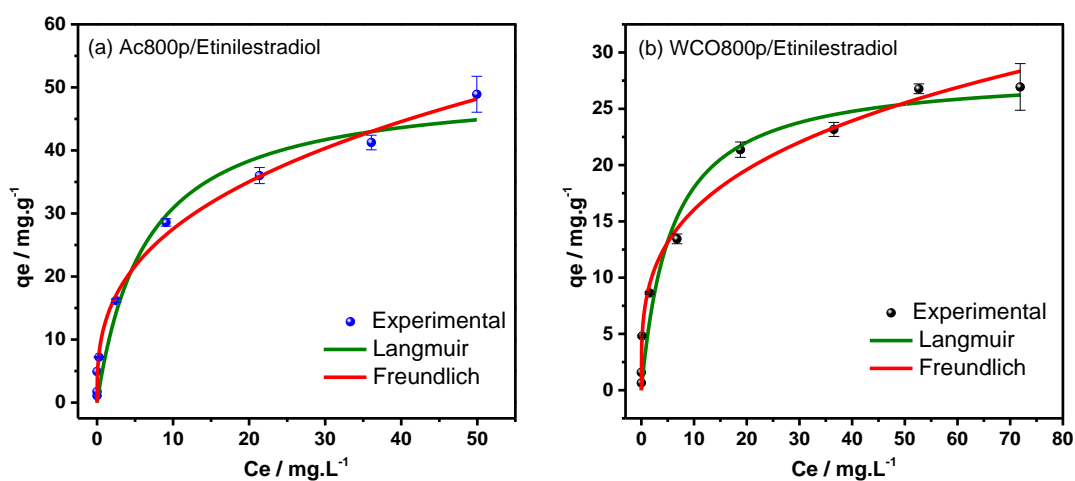


Figura 34 - Isotermas de adsorção para o contaminante norfloxacino (10 mg L^{-1}) pelos materiais (a) Ac800p; (b) WCO800p; obtidas em pH 7,6 e temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ e curvas de ajustes dos dados pelos modelos de Langmuir e Freundlich

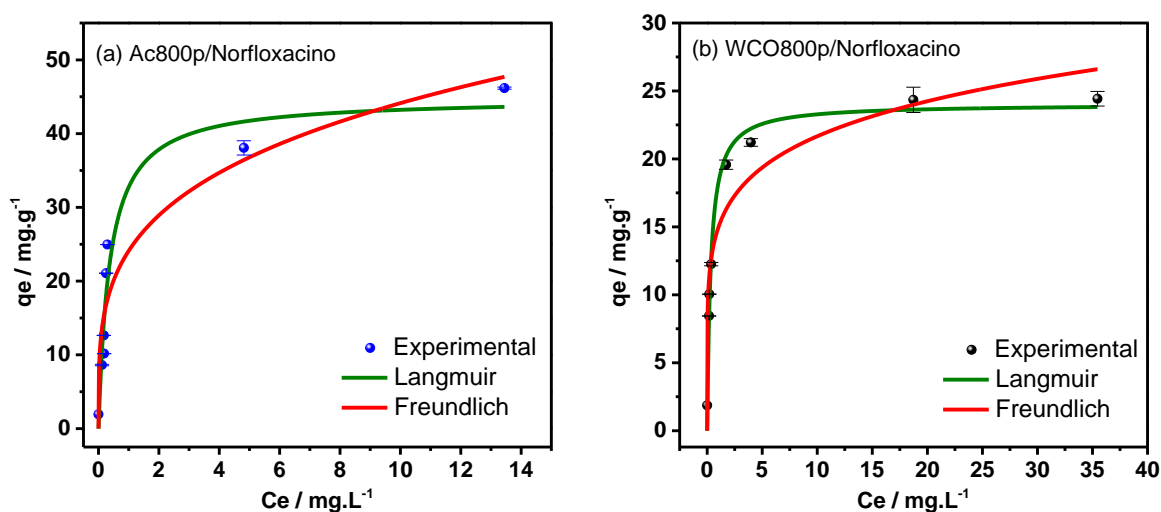


Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir dos ajustes não-lineares das isotermas de adsorção dos contaminantes pelos materiais Ac800p e WCO800p para os modelos de Langmuir e Freundlich

Adsorvente/Contaminante				
	Ac800p	WCO800p	Ac800p	WCO800p
	Etinilestradiol	Etinilestradiol	Norfloxacino	Norfloxacino
Langmuir	$q_{\max}= 50,6162$	$q_{\max}= 28,3050$	$q_{\max}= 44,8181$	$q_{\max}= 24,0325$
	$K_L= 0,1560$	$K_L= 0,1751$	$K_L= 2,7164$	$K_L= 3,0959$
	$R^2= 0,9629$	$R^2= 0,9587$	$R^2= 0,9379$	$R^2= 0,9831$
	$\chi^2= 14,1962$	$\chi^2= 22,8202$	$\chi^2= 2,4487$	$\chi^2= 0,1191$
Freundlich	$K_F= 12,3799$	$K_F= 8,2334$	$K_F= 24,1126$	$K_F= 14,9178$
	$n= 2,8794$	$n= 3,4655$	$n= 3,8090$	$n= 6,1690$
	$R^2= 0,9844$	$R^2= 0,9855$	$R^2= 0,8981$	$R^2= 0,9141$
	$\chi^2= 0,3204$	$\chi^2= 5,1873$	$\chi^2= 4,8826$	$\chi^2= 1,2090$

q_{\max} (mg g^{-1}): capacidade máxima de adsorção; K_L (L mg^{-1}): constante de Langmuir; K_F : constante de Freundlich; n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

Nota-se que para o contaminante 17α -etinilestradiol o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich com coeficientes de correlação (R^2) iguais a 0,9844 e 0,9855 e χ^2 iguais a 0,3204 e 5,1873, para Ac800p e WCO800p, respectivamente. Já para o contaminante norfloxacino, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir, apresentando coeficientes de correlação (R^2) iguais a 0,9379 e 0,9831 e χ^2 iguais a 2,4487

e 0,1191, para o Ac800p e WCO800p, respectivamente. De modo que o sistema Ac800p/Norfloxacino apresentou um fator de correlação menor, comparado aos outros sistemas, realizou-se o ajuste linear para este sistema a fim de confirmar o modelo que melhor se ajustava, como pode ser visto no Apêndice C (Figura 41). Através do ajuste linear confirmou-se que a isoterma se ajusta melhor ao modelo de Langmuir, visto que foi obtido um R^2 de 0,9940 para o modelo de Langmuir e 0,7507 para o modelo de Freundlich.

Desta forma, verifica-se que nesse trabalho o adsorvato definiu o tipo de adsorção que ocorreu, independente do material. Isso pode estar associado ao fato que o equilíbrio de adsorção é influenciado não apenas pela superfície do material, mas também pela espécie a ser adsorvida, uma vez que as isotermas descrevem como os adsorvatos interagem com os adsorventes.¹³⁸

A partir do ajuste do modelo de Langmuir é possível obter parâmetros como a capacidade máxima de adsorção do material (q_{\max}), a constante de Langmuir (K_L) e o fator de separação (R_L), representada pela equação 10. O valor de R_L indica se a adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).⁸⁶

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equação 10}$$

em que K_L ($L \text{ mg}^{-1}$) é a constante de Langmuir e C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial de adsorvato.

Desta forma, calculou-se R_L para os sistemas Ac800p/Norfloxacino e WCO800p/Norfloxacino, obtendo valores iguais a 0,0052 e 0,0045, respectivamente. Tal resultado aponta que a adsorção do contaminante pelos materiais foram favoráveis, ou seja, o adsorvato prefere a superfície do material do que permanecer na solução.

Já o modelo de Freundlich permite a obtenção da constante de Freundlich (K_F) e a constante n que está relacionada a heterogeneidade da superfície. A adsorção é dita favorável quando n se encontra entre 1 e 10, e quanto maior o valor de n mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Assim, a partir dos dados da Tabela 11, infere-se que a adsorção foi favorável para ambos sistemas que se ajustaram a este modelo, Ac800p/Etinilestradiol e WCO800p/Etinilestradiol, e que a interação entre o contaminante e o material WCO800p foi mais forte apesar de apresentar uma capacidade máxima de adsorção menor. A menor capacidade de adsorção desse material pode estar associada à sua área superficial menor que o material Ac800p, apesar de ter apresentando uma interação melhor com o contaminante.

Com o propósito de analisar os dados obtidos foi feita uma busca na literatura. Peng et al. estudaram a adsorção de norfloxacino e ofloxacino em MWCNTs e SWCNTs funcionalizados de diferentes maneiras.¹³⁹ Para SWCNTs e MWCNTs carboxilados os autores obtiveram capacidades de adsorção iguais a 154,9 e 61,7 mg g⁻¹, enquanto que para SWCNTs e MWCNTs hidroxilados, os autores obtiveram capacidades de adsorção iguais a 95,5 e 79,4 mg g⁻¹.

Por sua vez, Silva et. al em seu estudo sobre a adsorção de 17 α -etinilestradiol por diferentes nanotubos de carbono¹¹⁸, já citado anteriormente, obtiveram capacidades máximas de adsorção variando de 4,7 mg g⁻¹ a 22,3 mg g⁻¹. A diferença dos resultados entre este estudo e o atual trabalho pode estar associada ao fato de que Silva et al. obtiveram nanotubos de carbono com áreas menores do que as relatadas nesse trabalho, visto que não foi realizada a purificação dos materiais por eles sintetizados.

Portanto, infere-se que os materiais sintetizados nesse trabalho apresentaram capacidades de adsorção satisfatórias para ambos contaminantes quando comparados a estudos aqui citados, uma vez que, como destacado anteriormente, os materiais sintetizados neste trabalho são provenientes de fontes de carbono alternativas e pouco ainda estudadas, trazendo uma opção para o uso, principalmente, do resíduo de óleo de cozinha, enquanto que os materiais apontados na literatura foram sintetizados a partir de fontes convencionais.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Conclui-se, através dos dados apresentados neste trabalho, que para a matriz catalisadora empregada, tanto o acetato de etila quanto o óleo de cozinha usado se mostraram eficazes na síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD. Ambas as fontes utilizadas produziram nanotubos de carbono de parede múltipla apresentando morfologias do tipo *bamboo-like* e *chain-like*.

Através das análises de caracterização dos materiais foi possível notar que a síntese a partir do óleo de cozinha apresentou maior rendimento, e materiais termicamente mais estáveis e mais estruturados. No entanto, os materiais obtidos a partir do acetato de etila apresentaram maior área superficial, o que colaborou para maiores taxas de remoção frente aos contaminantes emergentes aplicados neste estudo.

Além disso, através dos testes de adsorção, foi possível constatar a importância do pH das soluções, uma vez que este influencia tanto a carga superficial do material quanto a distribuição das espécies dos contaminantes, podendo favorecer ou não a adsorção destes.

Os materiais apresentaram resultados positivos frente a adsorção dos contaminantes norfloxacino e 17α -etinilestradiol, mostrando capacidades adsorptivas satisfatórias quando comparadas a NTCs e outros materiais relatados na literatura. O estudo cinético de ambos contaminantes indicou que o modelo que melhor descreve o mecanismo de adsorção foi o de pseudo-segunda ordem, o que mostra que a adsorção é afetada pela disponibilidade de sítios ativos no adsorvente e não pela concentração de adsorvato. O estudo de isotermas de adsorção mostrou que para o contaminante norfloxacino o modelo mais adequado foi o de Langmuir, enquanto que para o contaminante etinilestradiol, o modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu o mecanismo de adsorção. Desta forma, infere-se que neste estudo, o contaminante foi determinante para o tipo de mecanismo de adsorção.

Como perspectivas futuras, pretende-se realizar a síntese em diferentes temperaturas a fim de compreender como este parâmetro influencia na estrutura e morfologia dos materiais obtidos, além da utilização de outros resíduos como fonte alternativa de carbono, com o intuito de transformar estes materiais em produtos de valores agregados.

REFERÊNCIAS

1. UNESCO. The United Nations World Water Development Report 2018 - Nature Based-Solutions for Water [Internet]. 2018.
2. UNESCO. The United Nations World Water Development Report 2019 - Leaving No One Behind [Internet]. 2019.
3. Rodriguez-Narvaez OM, Peralta-Hernandez JM, Goonetilleke A, Bandala ER. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem Eng J*. 2017;323:361–80.
4. Wilkinson J, Hooda PS, Barker J, Barton S, Swinden J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environ Pollut*. 2017;231:954–70.
5. Sophia A. C, Lima EC. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2018;150(December 2017):1–17.
6. Basheer AA. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *J Mol Liq*. 2018;261:583–93.
7. Gogoi A, Mazumder P, Tyagi VK, Tushara Chaminda GG, An AK, Kumar M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundw Sustain Dev*. 2018;6(December 2017):169–80.
8. Sarkar B, Mandal S, Tsang YF, Kumar P, Kim KH, Ok YS. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. *Sci Total Environ*. 2018;612:561–81.
9. Jun LY, Mubarak NM, Yee MJ, Yon LS, Bing CH, Khalid M, et al. An overview of functionalised carbon nanomaterial for organic pollutant removal. *J Ind Eng Chem*. 2018;67:175–86.
10. Mubarak NM, Abdullah EC, Jayakumar NS, Sahu JN. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *J Ind Eng Chem*. 2014;20(4):1186–97.
11. Vivekanandhan S, Schreiber M, Muthuramkumar S, Misra M, Mohanty AK. Carbon nanotubes from renewable feedstocks: A move toward sustainable nanofabrication. *J Appl Polym Sci*. 2017;134(4):1–15.
12. Kumar R, Singh RK, Singh DP. Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: Graphene and CNTs. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016;58:976–1006.
13. Yu JG, Zhao XH, Yang H, Chen XH, Yang Q, Yu LY, et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Sci Total Environ*. 2014;482–483(1):241–51.
14. Byrne FP, Jin S, Paggiola G, Petchey THM, Clark JH, Farmer TJ, et al. Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustain Chem Process*. 2016;4(1):1–24.

15. Alder CM, Hayler JD, Henderson RK, Redman AM, Shukla L, Shuster LE, et al. Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. *Green Chem.* 2016;18(13):3879–90.
16. Foteinis S, Chatzisyneon E, Litinas A, Tsoutsos T. Used-cooking-oil biodiesel: Life cycle assessment and comparison with first- and third-generation biofuel. *Renew Energy.* 2020;153:588–600.
17. Teodosiu C, Gilca AF, Barjoveanu G, Fiore S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J Clean Prod.* 2018;197:1210–21.
18. Ahmed MJ. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. *J Environ Manage.* 2017;190:274–82.
19. Yang Y, Ok YS, Kim KH, Kwon EE, Tsang YF. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci Total Environ.* 2017;596–597:303–20.
20. Li Z, Wang L, Li Y, Feng Y, Feng W. Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications. *Compos Sci Technol.* 2019;179(March):10–40.
21. KROTO HW et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature.* 1985;318:162–3.
22. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 1991;354:56–8.
23. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V., Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (80-). 2004;306(5696):666–9.
24. Georgakilas V, Perman JA, Tucek J, Zboril R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem Rev.* 2015;115(11):4744–822.
25. Rauti R, Musto M, Bosi S, Prato M, Ballerini L. Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells: How far have we come? *Carbon N Y.* 2019;143:430–46.
26. Gusain R, Kumar N, Ray SS. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. *Coord Chem Rev.* 2020;405:213111.
27. Peng Z, Liu X, Zhang W, Zeng Z, Liu Z, Zhang C, et al. Advances in the application, toxicity and degradation of carbon nanomaterials in environment: A review. *Environ Int.* 2020;134(October 2019):105298.
28. Stojanovska E, Pampal ES, Kilic A, Quddus M, Candan Z. Developing and characterization of lignin-based fibrous nanocarbon electrodes for energy storage devices. *Compos Part B Eng.* 2019;158(September 2018):239–48.
29. Liu W, Wang C, Su D, Qi W. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on nanocarbon: Kinetics and reaction mechanism. *J Catal.* 2018;368:1–7.

30. Kumar A, Chouhan DK, Alegaonkar PS, Patro TU. Graphene-like nanocarbon: An effective nanofiller for improving the mechanical and thermal properties of polymer at low weight fractions. *Compos Sci Technol.* 2016;127:79–87.
31. Tian L, Tao L, Li H, Zhao S, Zhang Y, Yang S, et al. Hollow mesoporous carbon modified with cRGD peptide nanoplatform for targeted drug delivery and chemophotothermal therapy of prostatic carcinoma. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2019;570(February):386–95.
32. Liu X, Xue L, Lu Y, Xia Y, Li Q. Fabrication of polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composites as high performance electrodes for supercapacitors. *J Electroanal Chem.* 2020;862:114006.
33. Yu F, Li Y, Han S, Ma J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere.* 2016;153:365–85.
34. Ye F, Wang Z, Mi Y, Kuang J, Jiang X, Huang Z, et al. Preparation of reduced graphene oxide/titanium dioxide composite materials and its application in the treatment of oily wastewater. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2020;586(September 2019):124251.
35. Wang Y, Pan C, Chu W, Vipin AK, Sun L. Environmental remediation applications of carbon nanotubes and graphene oxide: Adsorption and catalysis. *Nanomaterials.* 2019;9(3).
36. Zhao YL, Stoddart JF. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Acc Chem Res.* 2009;42(8):1161–71.
37. Choudhary N, Hwang S, Wonbong C. Carbon Nanomaterials: A Review. In: *Handbook of Nanomaterials Properties.* 2014. p. 709–69.
38. Tan CW, Tan KH, Ong YT, Mohamed AR, Zein SHS, Tan SH. Energy and environmental applications of carbon nanotubes. *Environ Chem Lett.* 2012;10(3):265–73.
39. Ouni L, Ramazani A, Taghavi Fardood S. An overview of carbon nanotubes role in heavy metals removal from wastewater. *Front Chem Sci Eng.* 2019;13(2):274–95.
40. Thines RK, Mubarak NM, Nizamuddin S, Sahu JN, Abdullah EC, Ganesan P. Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2017;72:116–33.
41. Arora N, Sharma NN. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diam Relat Mater.* 2014;50:135–50.
42. O’Connell MJ. Carbon nanotubes: Properties and Applications. Vol. 1, *Advanced Materials Research.* 2006. 1516–1521 p.
43. Awasthi K, Srivastava A, Srivastava ON. Synthesis of carbon nanotubes. *J Nanosci Nanotechnol.* 2005;5(10):1616–36.
44. Koziol K, Boskovic BO, Yahya N. Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. In: *Carbon and Oxide Nanostructure.* 2010. p. 23–49.

45. Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem Phys Lett.* 1995;243(1–2):49–54.
46. Ferreira F V., Franceschi W, Beatriz R.C. Menezes, Audrey F. Biagioni ARC and LSC. Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes [Internet]. Yaragalla S, Mishra R, Thomas S, Kalarikkal N, Maria HJ, editors. *Carbon-Based Nanofillers and their Rubber Nanocomposites.* Elsevier Inc.; 2019. 1–45 p.
47. Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, Hubalek J, Jasek O, Adam V, et al. Methods for carbon nanotubes synthesis - Review. *J Mater Chem.* 2011;21(40):15872–84.
48. Yadav MD, Dasgupta K, Patwardhan AW, Kaushal A, Joshi JB. Kinetic study of single-walled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chem Eng Sci.* 2019;196:91–103.
49. Nessim GD. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. *Nanoscale.* 2010;2(8):1306–23.
50. Shah KA, Tali BA. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Mater Sci Semicond Process.* 2016;41:67–82.
51. Baddour CE, Briens C. Carbon nanotube synthesis: A review. *Int J Chem React Eng.* 2005;3.
52. Kumar M, Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *J Nanosci Nanotechnol.* 2010;10(6):3739–58.
53. Maruyama T. Current status of single-walled carbon nanotube synthesis from metal catalysts by chemical vapor deposition. *Mater Express.* 2018;8(1):1–20.
54. Tessonnier JP, Su DS. Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: A review. *ChemSusChem.* 2011;4(7):824–47.
55. Tsoufis T, Xidas P, Jankovic L, Gournis D, Saranti A, Bakas T, et al. Catalytic production of carbon nanotubes over Fe-Ni bimetallic catalysts supported on MgO. *Diam Relat Mater.* 2007;16(1):155–60.
56. Xu X, Huang S, Yang Z, Zou C, Jiang J, Shang Z. Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe-Mo/MgO catalyst. *Mater Chem Phys.* 2011;127(1–2):379–84.
57. Yeoh WM, Lee KY, Chai SP, Lee KT, Mohamed AR. The role of molybdenum in Co-Mo/MgO for large-scale production of high quality carbon nanotubes. *J Alloys Compd.* 2010;493(1–2):539–43.
58. Jourdain V, Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon N Y.* 2013;58:2–39.

59. Lobiak E V., Shlyakhova E V., Bulusheva LG, Plyusnin PE, Shubin Y V., Okotrub A V. Ni-Mo and Co-Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes. *J Alloys Compd.* 2015;621:351–6.
60. Teblum E, Gofer Y, Pint CL, Nessim GD. Role of catalyst oxidation state in the growth of vertically aligned carbon nanotubes. *J Phys Chem C.* 2012;116(46):24522–8.
61. Kumar M, Ando Y. Camphor-a botanical precursor producing garden of carbon nanotubes. *Diam Relat Mater.* 2003;12(3–7):998–1002.
62. Titirici MM, White RJ, Brun N, Budarin VL, Su DS, Del Monte F, et al. Sustainable carbon materials. *Chem Soc Rev.* 2015;44(1):250–90.
63. Suriani AB, Azira AA, Nik SF, Md Nor R, Rusop M. Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using natural palm oil as carbon precursor. *Mater Lett.* 2009;63(30):2704–6.
64. Bazargan A, McKay G. A review - Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes. *Chem Eng J.* 2012;195–196:377–91.
65. Mishra N, Das G, Ansaldo A, Genovese A, Malerba M, Povia M, et al. Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2012;94:91–8.
66. Quan C, Li A, Gao N. Synthesis of carbon nanotubes and porous carbons from printed circuit board waste pyrolysis oil. *J Hazard Mater.* 2010;179(1–3):911–7.
67. Kang Z, Wang E, Mao B, Su Z, Chen L, Xu L. Obtaining carbon nanotubes from grass. *Nanotechnology.* 2005;16(8):1192–5.
68. Suriani AB, Dalila AR, Mohamed A, Mamat MH, Salina M, Rosmi MS, et al. Vertically aligned carbon nanotubes synthesized from waste chicken fat. *Mater Lett.* 2013;101:61–4.
69. Karthikeyan S, Mahalingam P. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes from biodiesel oil: Green nanotechnology route. *Int J Green Nanotechnol Phys Chem.* 2010;2(2):37–41.
70. Farré M, Sanchís J, Barceló D. Adsorption and Desorption Properties of Carbon Nanomaterials, the Potential for Water Treatments and Associated Risks. *Nanotechnologies for Environmental Remediation.* 2017. 137–182 p.
71. Zare K, Gupta VK, Moradi O, Makhlof ASH, Sillanpää M, Nadagouda MN, et al. A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review. *J Nanostructure Chem.* 2015;5(2):227–36.
72. Sweetman M, May S, Mebberson N, Pendleton P, Vasilev K, Plush S, et al. Activated Carbon, Carbon Nanotubes and Graphene: Materials and Composites for Advanced Water Purification. *C.* 2017;3(4):18.
73. Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chem Eng J.* 2011;170(2–

- 3):395–410.
74. Yang QH, Hou PX, Cheng HM. Adsorption and capillarity of nitrogen in inside channel of carbon nanotubes. *Abstr Pap Am Chem Soc.* 2001;221(September):U581–U581.
 75. Kurwadkar S, Hoang T V., Malwade K, Kanel SR, Harper WF, Struckhoff G. Application of carbon nanotubes for removal of emerging contaminants of concern in engineered water and wastewater treatment systems. *Nanotechnol Environ Eng.* 2019;4(1):1–16.
 76. Archer E, Petrie B, Kasprzyk-Hordern B, Wolfaardt GM. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere.* 2017;174:437–46.
 77. Tran NH, Reinhard M, Gin KYH. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res.* 2018;133:182–207.
 78. Tiwari B, Sellamuthu B, Ouarda Y, Drogui P, Tyagi RD, Buelna G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresour Technol.* 2017;224:1–12.
 79. Joseph L, Zaib Q, Khan IA, Berge ND, Park YG, Saleh NB, et al. Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol from landfill leachate using single-walled carbon nanotubes. *Water Res.* 2011;45(13):4056–68.
 80. Hu X, Cheng Z. Removal of diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid. *Chinese J Chem Eng.* 2015;23(9):1551–6.
 81. Balarak D, Mahdavi Y, Maleki A, Daraei H, Sadeghi S. Studies on the Removal of Amoxicillin by Single Walled Carbon Nanotubes. *Br J Pharm Res.* 2016;10(4):1–9.
 82. Al-Khateeb LA, Obaid AY, Asiri NA, Abdel Salam M. Adsorption behavior of estrogenic compounds on carbon nanotubes from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. *J Ind Eng Chem.* 2014;20(3):916–24.
 83. TEIXEIRA A. Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas. 2010;5(1976):265–88.
 84. Purceno AD, Machado BF, Teixeira APC, Medeiros T V., Benyounes A, Beausoleil J, et al. Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: Powerful tensioactive nanostructures. *Nanoscale.* 2015;7(1):294–300.
 85. Krishna Murthy TP, Gowrishankar BS, Chandra Prabha MN, Kruthi M, Hari Krishna R. Studies on batch adsorptive removal of malachite green from synthetic wastewater using acid treated coffee husk: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Microchem J.* 2019;146(January):192–201.

86. Ferreira do Nascimento R, Clecius Alves De Lima A;, Bastos Vidal C;, de Quadros Melo D;, Santiago Cabral Raulino G. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014. 256 p.
87. Awadallah AE, Aboul-Enein AA, Azab MA, Abdel-Monem YK. Influence of Mo or Cu doping in Fe/MgO catalyst for synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition of methane. *Fullerenes Nanotub Carbon Nanostructures*. 2017;25(4):256–64.
88. WEN Q, QIAN W, WEI F. Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter Distribution by Calcination of a Mo-Modified Fe/MgO Catalyst. *Chinese J Catal*. 2008;29(7):617–23.
89. Aboul-Enein AA, Awadallah AE. Production of nanostructured carbon materials using Fe–Mo/MgO catalysts via mild catalytic pyrolysis of polyethylene waste. *Chem Eng J*. 2018;354(August):802–16.
90. Carles V, Rousset A. Elaboration and characterization of submicronic magnesio-wüstite ($Mg_{1-x}Fe_xO$) powders. *Solid State Ionics*. 1996;83(3–4):309–21.
91. Coquay P, Peigney A, De Grave E, Flahaut E, Vandenberghe RE, Laurent C. Fe/Co alloys for the catalytic chemical vapor deposition synthesis of single- and double-walled Carbon Nanotubes (CNTs). 1. The CNT-Fe/Co-MgO system. *J Phys Chem B*. 2005;109(38):17813–24.
92. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015;87(9–10):1051–69.
93. Wang B, Li X, Chen P, Zhu B. Effect of Mo addition on the microstructure and catalytic performance Fe-Mo catalyst. *J Alloys Compd*. 2019;786:440–8.
94. Jia Z, Kou K, Qin M, Wu H, Puleo F, Liotta LF. Controllable and large-scale synthesis of carbon nanostructures: A review on bamboo-like Nanotubes. *Catalysts*. 2017;7(9).
95. Čaplovičová M, Čaplovič L, Búč D, Vinduška P, Janík J. Carbon nanostructures grown on Fe-Cr-Al alloy. *J Electr Eng*. 2010;61(6):373–7.
96. Wu ZY, Hu SQ, Wang ZQ. Simple method to rapidly fabricate chain-like carbon nanotube films and its field emission properties. *Int J Miner Metall Mater*. 2010;17(3):371–5.
97. Xue Z, Shen Y, Li P, Zhang Y, Zeng Y, Zhu S. Controllable synthesis of carbon nanotubes via autothermal reforming of ethyl acetate. *Mater Des*. 2018;141(5):150–8.
98. Ismail I, Hasan IH, Abbas Z, Hamidon MN, Mustaffa MS, Abdullah NH. Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) From Waste Cooking Oil Catalyzed by Mill-Scale Waste for Development of Microstrip Patch Antenna (MPA). *Encycl Renew Sustain Mater*. 2020;(2011):635–48.
99. Teixeira APC, Lemos BRS, Magalhaes LA, Ardisson JD, Lago RM, Furtado CA,

- et al. Temperature programmed CVD: A novel technique to investigate carbon nanotube synthesis on FeMo/MgO catalysts. *J Nanosci Nanotechnol.* 2012;12(3):2661–7.
100. Ge X, Li M, Shen J. The reduction of Mg-Fe-O and Mg-Fe-Al-O complex oxides studied by temperature-programmed reduction combined with in Situ Mössbauer spectroscopy. *J Solid State Chem.* 2001;161(1):38–44.
 101. David B, Pizúrová N, Schneeweiss O, Kudrle V, Jašek O, Synek P. Iron-based nanopowders containing α -Fe, Fe₃C, and γ -Fe particles synthesised in microwave torch plasma and investigated with Mössbauer spectroscopy. *Jpn J Appl Phys.* 2011;50(8 PART 2):1–6.
 102. Hou PX, Liu C, Cheng HM. Purification of carbon nanotubes. *Carbon N Y.* 2008;46(15):2003–25.
 103. Chen XH, Chen CS, Chen Q, Cheng FQ, Zhang G, Chen ZZ. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. *Mater Lett.* 2002;57(3):734–8.
 104. Trigueiro JPC, Silva GG, Lavall RL, Furtado CA, Oliveira S, Ferlauto AS, et al. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. *J Nanosci Nanotechnol.* 2007;7(10):3477–86.
 105. Moraes RA, Matos CF, Castro EG, Schreiner WH, Oliveira MM, Zarbin AJG. The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes. *J Braz Chem Soc.* 2011;22(11):2191–201.
 106. Jang JW, Lee KW, Lee CE, Kim B, Lee CJ. Differences in the catalyst removal from single- and double-walled carbon nanotubes. *Curr Appl Phys.* 2013;13(6):1069–74.
 107. Reyhani A, Mortazavi SZ, Golikand AN, Moshfegh AZ, Mirershadi S. The effect of various acids treatment on the purification and electrochemical hydrogen storage of multi-walled carbon nanotubes. *J Power Sources.* 2008;183(2):539–43.
 108. Beyssac O, Goffé B, Petit JP, Froigneux E, Moreau M, Rouzaud JN. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2003;59(10):2267–76.
 109. Cuesta A, Dhamelinourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon N Y.* 1994;32(8):1523–32.
 110. Zhao X, Ando Y, Qin LC, Kataura H, Maniwa Y, Saito R. Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes. *Appl Phys Lett.* 2002;81(14):2550–2.
 111. Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon N Y.* 2005;43(8):1731–42.

112. Osswald S, Flahaut E, Gogotsi Y. In situ raman spectroscopy study of oxidation of double- and single-wall carbon nanotubes. *Chem Mater*. 2006;18(6):1525–33.
113. Edwards ER, Antunes EF, Botelho EC, Baldan MR, Corat EJ. Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments. *Appl Surf Sci*. 2011;258(2):641–8.
114. Ling X, Wei Y, Zou L, Xu S. The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes. *Appl Surf Sci*. 2013;276:159–66.
115. Ayala P, Arenal R, Rummeli M, Rubio A, Pichler T. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon N Y*. 2010;48(3):575–86.
116. Podyacheva OY, Suboch AN, Bokova-Sirosh SN, Romanenko AI, Kibis LS, Obraztsova ED, et al. Analysis of Defect-Free Graphene Blocks in Nitrogen-Doped Bamboo-Like Carbon Nanotubes. *Phys Status Solidi Basic Res*. 2018;255(1):1–6.
117. Torres D, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon N Y*. 2015;81(1):405–17.
118. Silva RCFS, Ardisson JD, Cotta AAC, Araujo MH, Teixeira AP de C. Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 α -ethinylestradiol removal.pdf. *Environ Pollut*. 2020;260:1–9.
119. Chernyak SA, Ivanov AS, Maslakov KI, Egorov A V., Shen Z, Savilov SS, et al. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: A Raman spectroscopy view. *Phys Chem Chem Phys*. 2017;19(3):2276–85.
120. Couzi M, Bruneel JL, Talaga D, Bokobza L. A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited. *Carbon N Y*. 2016;107:388–94.
121. Pelech I, Pelech R, Kaczmarek A, Jędrzejewska A, Moszyński D. Effect of treating method on the physicochemical properties of amine-functionalized carbon nanotubes. *Int J Mater Res*. 2016;107(1):35–43.
122. Gurova OA, Arhipov VE, Koroteev VO, Guselnikova TY, Asanov IP, Sedelnikova O V., et al. Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Acid Treatment and Magnetic Separation. *Phys Status Solidi Basic Res*. 2019;256(9):1–6.
123. Sadri R, Hosseini M, Kazi SN, Bagheri S, Zubir N, Solangi KH, et al. A bio-based, facile approach for the preparation of covalently functionalized carbon nanotubes aqueous suspensions and their potential as heat transfer fluids. *J Colloid Interface Sci*. 2017;504:115–23.
124. Francisco W, Ferreira FV, Ferreira EV, Cividanes L de S, Coutinho A dos R, Thim GP. Functionalization of multi-walled carbon nanotube and mechanical property of epoxy-based nanocomposite. *J Aersp Technol Manag*. 2015;7(3):289–93.

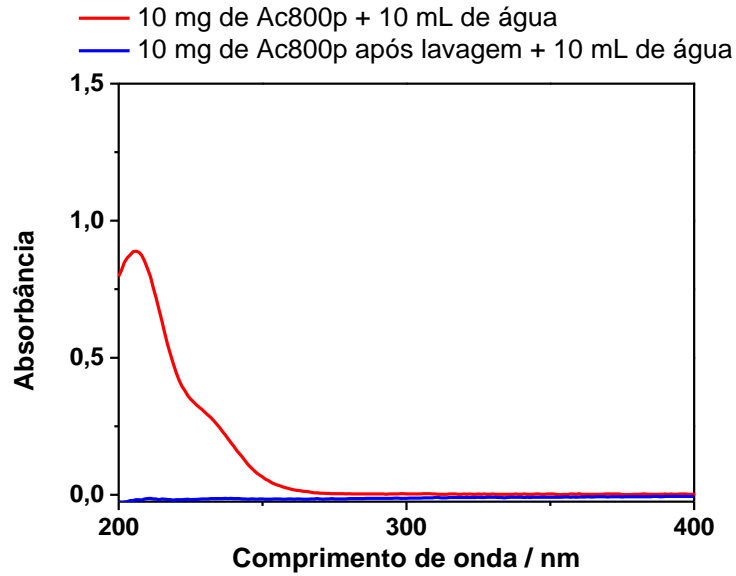
125. Okpalugo TIT, Papakonstantinou P, Murphy H, McLaughlin J, Brown NMD. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon N Y.* 2005;43(1):153–61.
126. Birch ME, Ruda-Eberenz TA, Chai M, Andrews R, Hatfield RL. Properties that influence the specific surface areas of carbon nanotubes and nanofibers. *Ann Occup Hyg.* 2013;57(9):1148–66.
127. Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsa RR, Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon N Y.* 2001;39:507–14.
128. Machado FM, Bergmann CP, Lima EC, Adebayo MA, Fagan SB. Adsorption of a textile dye from aqueous solutions by carbon nanotubes. *Mater Res.* 2014;17:153–60.
129. Guedidi H, Reinert L, Lévêque JM, Soneda Y, Bellakhal N, Duclaux L. The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. *Carbon N Y.* 2013;54:432–43.
130. Boukhelkhal A, Benkortbi O, Hamadeche M, Hanini S, Amrane A. Removal of Amoxicillin Antibiotic from Aqueous Solution Using an Anionic Surfactant. *Water Air Soil Pollut.* 2015;226(10).
131. Yang W, Lu Y, Zheng F, Xue X, Li N, Liu D. Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube. *Chem Eng J.* 2012;179:112–8.
132. Lorphensri O, Intravijit J, Sabatini DA, Kibbey TCG, Osathaphan K, Saiwan C. Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium. Vol. 40, *Water Research.* 2006. p. 1481–91.
133. Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J Hazard Mater.* 2020;390(January):122156.
134. Liu P, Wang Q, Zheng C, He C. Sorption of Sulfadiazine , Norfloxacin , Metronidazole , and Tetracycline by Granular Activated Carbon : Kinetics , Mechanisms , and Isotherms. 2017;
135. Simonin JP. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem Eng J.* 2016;300:254–63.
136. Magriotis ZM, Leal PVB, Sales PF, Papini RM, Viana PRM. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. *J Hazard Mater.* 2010;184(1–3):465–71.
137. Ho YS, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999;34:451–65.
138. Al-Ghouti MA, Da'ana DA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J Hazard Mater.* 2020;393(January):122383.

139. Peng H, Pan B, Wu M, Liu Y, Zhang D, Xing B. Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes : Hydrophobicity- and structure-controlled process. *J Hazard Mater.* 2012;233–234:89–96.

APÊNDICE

Apêndice A

Figura 35 - Espectro UV-Vis da solução em contato com o material de acetato de etila após purificação com ácido e da solução em contato com o material purificado com ácido e posterior lavagem com água



Apêndice B

Figura 36 - Curva de calibração para o paracetamol em pH= 7,6 a 21 °C

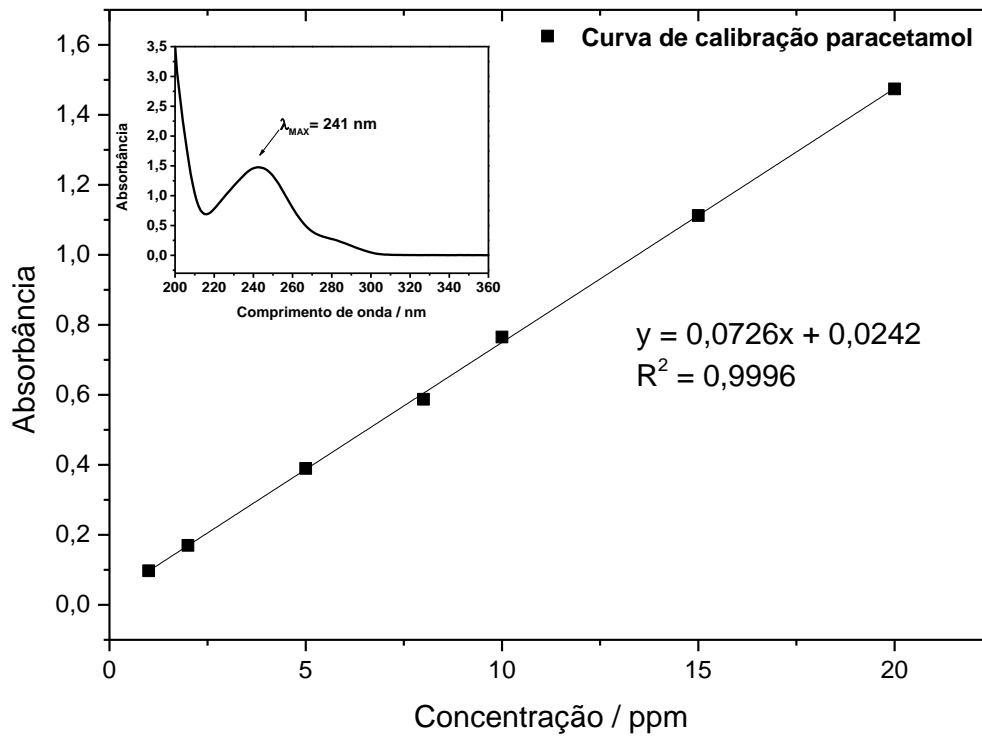


Figura 37 - Curva de calibração para o 17 α -etinilestradiol em pH= 7,6 a 21 °C

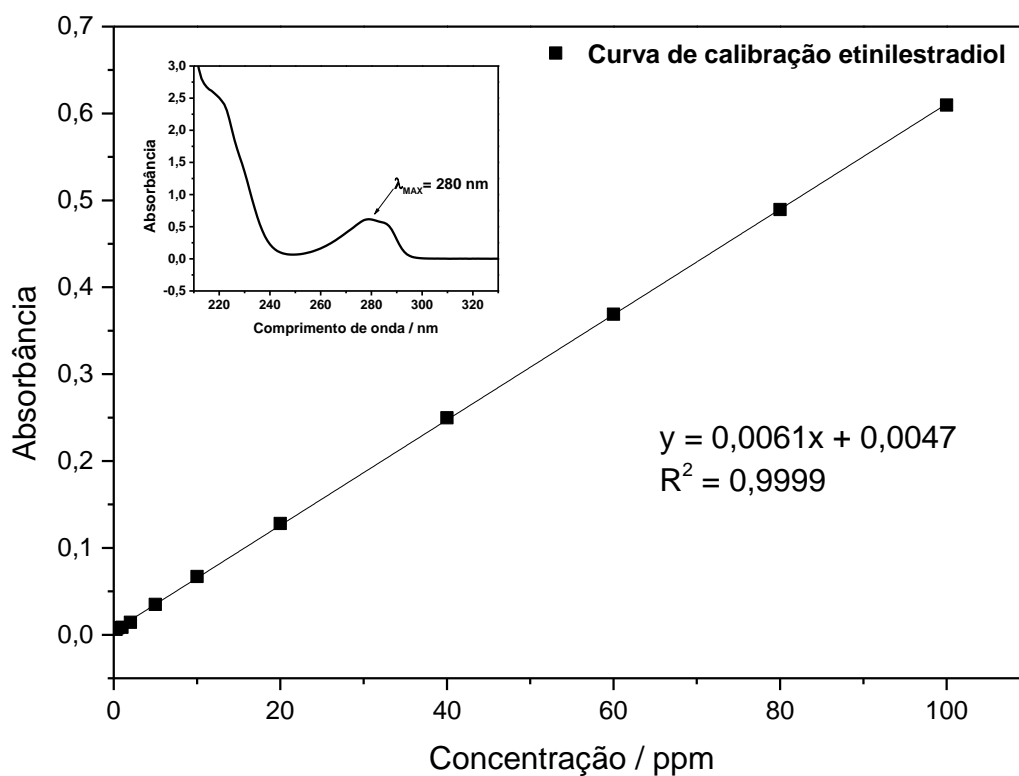


Figura 38 - Curva de calibração para o ibuprofeno em pH= 7,6 a 21 °C

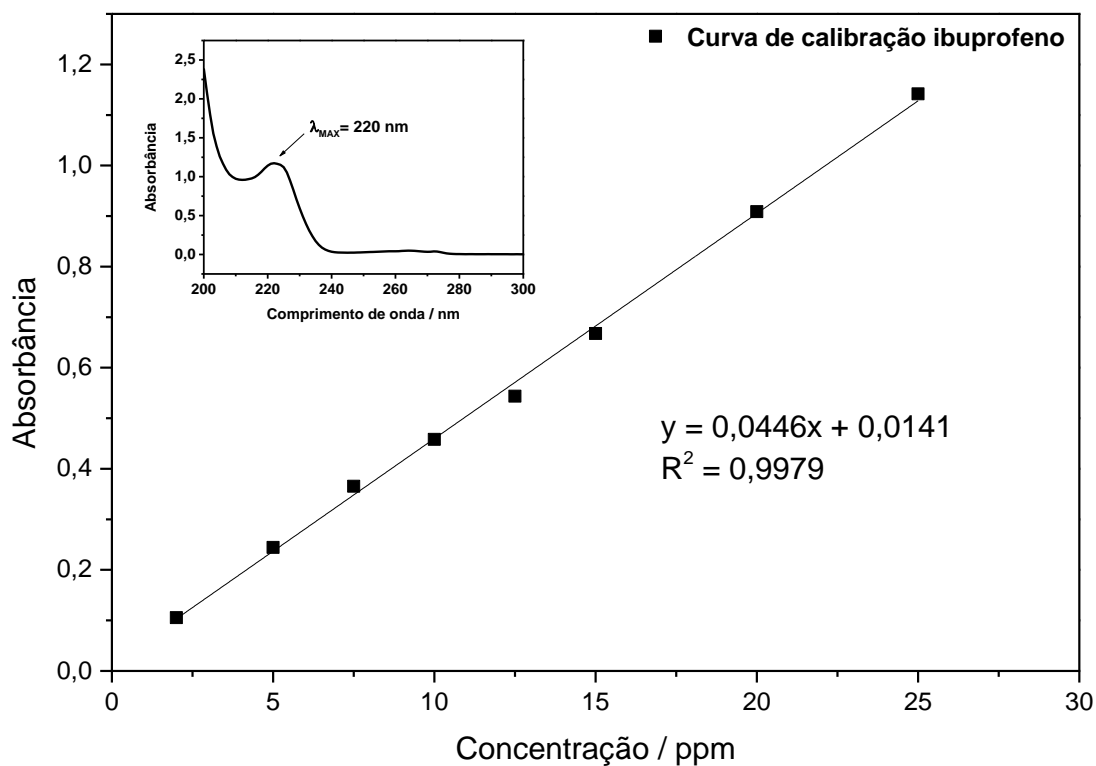


Figura 39 - Curva de calibração para o norfloxacino em pH= 7,6 a 21 °C

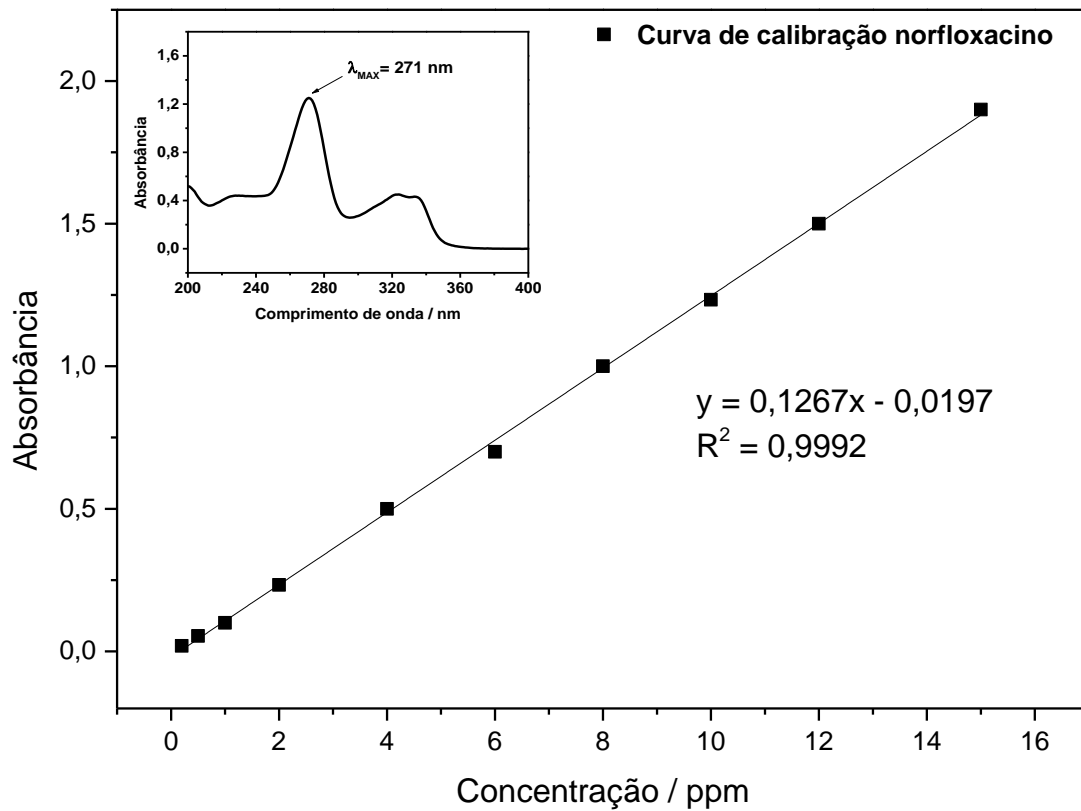
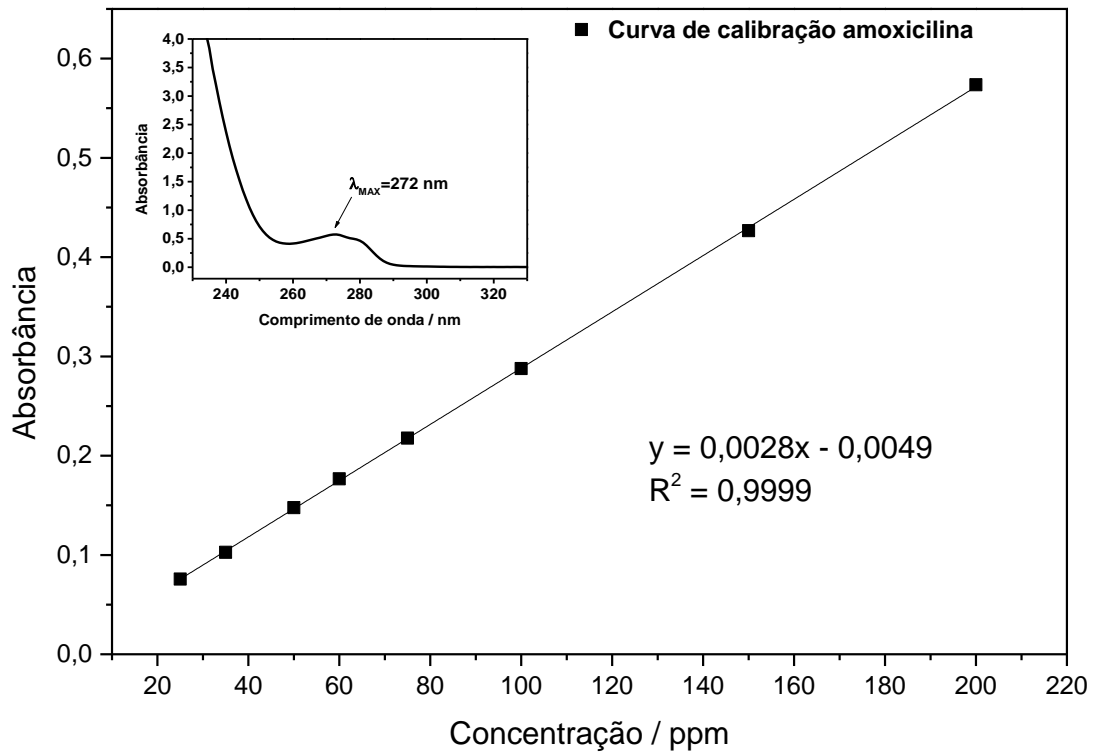


Figura 40 - Curva de calibração para a amoxicilina em pH= 7,6 a 21 °C



Apêndice C

Figura 41 - Ajuste linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para o sistema Ac800p/Norfloxacino em pH= 7,6 a 21 °C

