



ESPECTROSCOPIA RAMAN DE NANOMATERIAIS OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS¹

Joner Oliveira Alves²

Chuanwei Zhuo³

Yiannis Ângelo Levendis⁴

Jorge Alberto Soares Tenório⁵

Leandro Holanda Fernandes de Lima⁶

Paola Corio⁷

Resumo

A queima controlada de resíduos sólidos possui como vantagens a redução do volume de materiais que entram em aterros sanitários e a geração de energia sem o uso de recursos não-renováveis. Neste trabalho, amostras de bagaço da cana-de-açúcar, resíduo de milho (DDGS), pneus inservíveis e garrafas PET pós-consumo foram queimadas em atmosfera controlada e, além disto, os gases gerados foram submetidos a um catalisador metálico. Como resultado deste processo ocorreu o depósito de partículas sólidas de carbono na superfície do metal. Estas partículas foram caracterizadas por espectroscopia Raman, uma vez que esta técnica permite a diferenciação entre as diversas formas alotrópicas das estruturas de carbono. Os resultados mostraram que os materiais formados possuem modos vibracionais característicos dos nanotubos de carbono, materiais com alto valor de mercado devido as suas excepcionais propriedades.

Palavras-chave: Raman; Nanotubo de carbono; Resíduo.

RAMAN SPECTROSCOPY OF NANOMATERIALS OBTAINED FROM SOLID WASTES

Abstract

Controlled burning of solid wastes has advantages as the volume reduction of materials destined to landfills, and power generation without the use of nonrenewable resources. In this work, samples of sugarcane bagasse, corn residue (DDGS), scrap tires and post-consumer PET bottles were burned with controlled atmosphere, and the gases generated were subjected to a metal catalyst. This process resulted in the deposition of solid carbon particles on the metal surface. These particles were characterized by Raman spectroscopy, since this technique allows differentiation of the several allotropic forms of carbon structures. Results showed that the produced materials have the characteristic vibrational modes of carbon nanotubes, materials with high market value due to its exceptional proprieties.

Key-words: Raman; Carbon nanotube; Waste.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Pesquisador doutor, ArcelorMittal Inox Brasil, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

³ Doutorando, Northeastern University (EUA), Mestre em Engenharia Mecânica.

⁴ Professor emérito, Northeastern University (EUA), Doutor em Engenharia Ambiental.

⁵ Professor titular, Universidade de São Paulo - USP, Doutor em Engenharia Metalúrgica.

⁶ Mestrando, Universidade de São Paulo - USP, Bacharel em Química.

⁷ Professora doutora, Universidade de São Paulo - USP, Doutora em Química.



1 INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (CNTs) consistem de folhas tubulares coaxiais de grafeno com comprimentos de alguns microns ($1 \times 10^{-6} \text{m}$) e diâmetros na ordem de nanômetros ($1 \times 10^{-9} \text{m}$). Os CNTs possuem uma ampla gama de aplicações potenciais em armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos, materiais compósitos, entre outros, devido às suas extraordinárias propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.⁽¹⁾

Neste projeto, resíduos sólidos foram queimados em atmosfera controlada e os gases gerados foram utilizados como matéria-prima para a produção dos nanotubos de carbono.^(2,3) A espectroscopia Raman foi utilizada no trabalho para uma avaliação qualitativa do grau estrutural dos materiais formados, uma vez que esta técnica possibilita a diferenciação entre as diferentes formas alotrópicas do carbono, tais como nanotubos, grafite e carbono amorfo.⁽⁴⁾

A disposição de resíduos acarreta gastos tanto com o transporte, quanto com o controle das áreas de depósito, além da pressão social associada a este tema. Uma solução econômica e ecológica para a destinação de resíduos sólidos é reciclagem energética.⁽⁵⁾

Países líderes em desenvolvimento ambiental, como Suíça e Dinamarca, possuem um avançado modelo de recuperação energética através da queima do resíduo sólido municipal, sendo consumidos para este fim 72% (Suíça) e 60% (Dinamarca) do total de resíduos recolhidos.⁽⁶⁾

O volume do lixo urbano tem apresentado aumento ao longo dos anos, sendo problemática a questão da destinação dos resíduos que não são reciclados. Os atuais aterros sanitários ou lixões estão com a capacidade perto do limite em diversos países. Como exemplo, a cidade de São Paulo está sem aterro próprio desde novembro de 2009. Atualmente, este município gasta mensalmente cerca de R\$ 7 milhões em depósitos privados para descartar 12 mil toneladas diárias de lixo urbano. O último aterro em funcionamento de São Paulo, o São João, possui 28 milhões de toneladas de lixo acumuladas.⁽⁷⁾ A recuperação energética é uma das soluções apontadas para a destinação final do lixo urbano, uma vez que a redução é geralmente superior a 90% de volume e 75% em peso.⁽⁸⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas empregadas neste trabalho foram:

- bagaço da cana-de-açúcar produzido em uma indústria de etanol brasileira;
- grãos secos de destilaria com solúveis (Distillers dried grains with solubles - DDGS) produzidos em uma indústria de etanol norte-americana;
- borracha de pneus inservíveis recebidos sem a parte metálica; e
- garrafas PET pós-consumo recolhidas em um ambiente residencial.

Em comum, estes resíduos apresentam uma cadeia formada majoritariamente por ligações C-H. A Tabela 1 exhibe as composições químicas destes resíduos.

Tabela 1. Análise química dos resíduos empregados (em % de peso)

	Bagaço	DDGS	Pneus	PET
C	50,5	48,2	85,8	62,6
O	17,5	17,8	---	31,8
K	4,1	7,6	---	---
H	6,7	7,5	7,3	4,7
S	1,7	6,7	2,3	---
N	0,3	3,7	---	---
P	0,5	3,2	---	---
Ca	2,7	0,6	---	---
Fe	4,8	0,5	---	---
Si	7,0	0,3	---	---
Outros	4,2	3,9	4,6	0,9

O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares em escala laboratorial ligados por um tubo de quartzo. Os fornos possuem capacidade de aquecimento independente, tendo sido empregada uma temperatura variável no forno primário e fixada a temperatura de 1.000°C para o forno secundário. Os experimentos consistiram em duas fases: pirólise/combustão dos resíduos e catálise dos gases gerados. A Figura 1 exibe uma demonstração geral do processo empregado: o resíduo é inserido no forno primário através do uso de um cadinho de alumina, o efluente da queima atravessa um filtro de carvão de silício e entra em contato com uma tela de aço inoxidável (tipo 304) alocada no forno secundário.

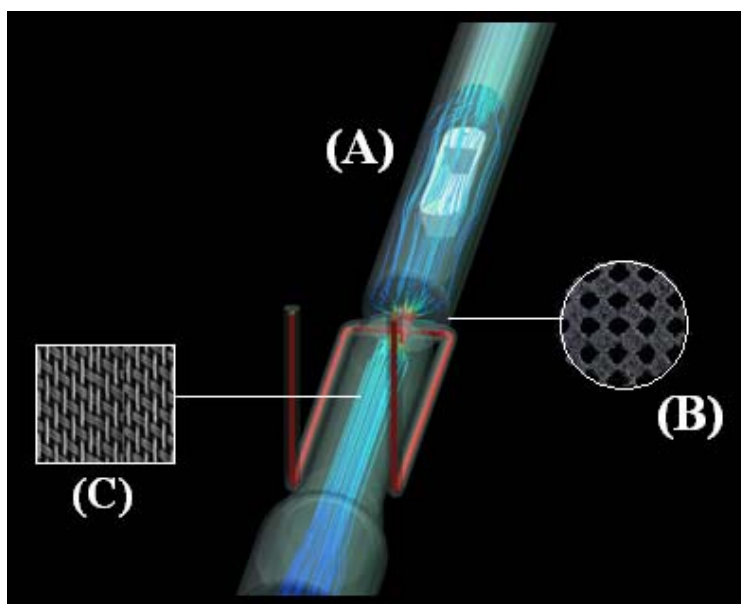


Figura 1 - Demonstração geral do processo: (A) o cadinho é inserido no forno, (B) o filtro retém as partículas sólidas e (C) os gases atingem a tela catalisadora.

As telas metálicas obtidas com os ensaios foram diluídas em etanol 100% e mantidas em um sonificador durante 30 min, visando uma aceleração da dissolução do material particulado no solvente. Por fim, a solução foi aquecida para a evaporação do etanol, restando apenas um pó fino.

Amostras do pó obtido foram analisadas por espectroscopia Raman, tendo sido utilizado um Micro-Raman Renishaw InVia com lasers de He-Ne (632,8 nm) e de estado sólido (785 nm) acoplados, permitindo um mapeamento de regiões extensas da amostra com uma resolução de aproximadamente 0,5 μm . O equipamento

utilizado está localizado no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química - Universidade de São Paulo (USP).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A espectroscopia Raman permite a diferenciação entre as diferentes formas alotrópicas do carbono: nanotubos, grafite ou carbono amorfo. Os nanotubos de carbono possuem estruturas ordenadas com faixas do espectro Raman bem definidas. Os modos vibracionais tangenciais são responsáveis pela banda G, associada a nanotubos perfeitos e com faixa de frequência próximas a 1.575 cm^{-1} . A banda D, visualizada em torno de 1350 cm^{-1} é atribuída à presença de estruturas desordenadas, como CNTs com estruturas defeituosas ou carbono amorfo^(4,9).

As Figuras 2 e 3 mostram, respectivamente, os espectros Raman dos materiais produzidos a partir do bagaço da cana-de-açúcar e do DDGS, sendo exibidas as curvas para materiais pirolisados a 600°C e 1.000°C .

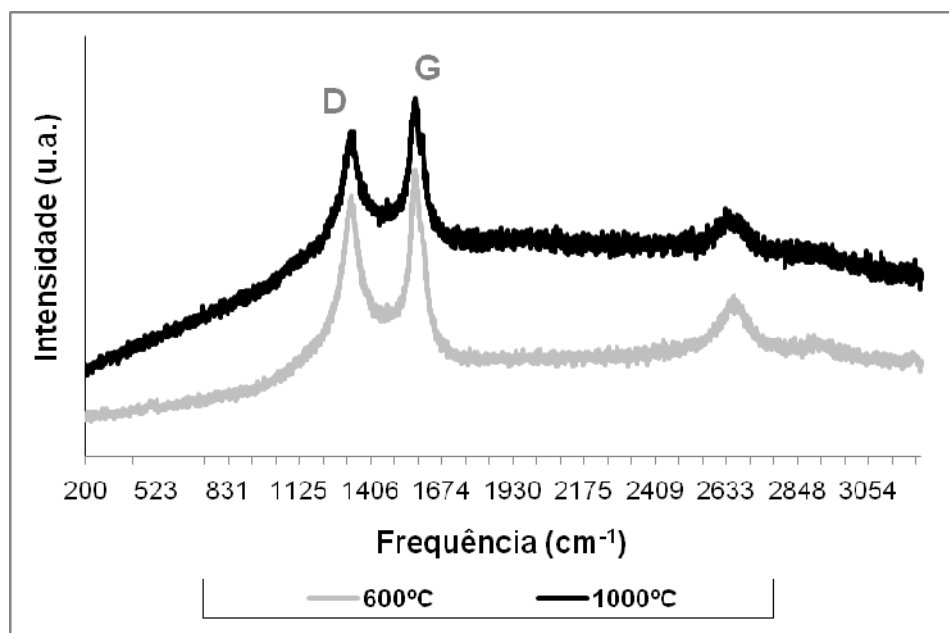


Figura 2 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do bagaço da cana-de-açúcar, com temperaturas de pirólise de 600°C e 1.000°C .

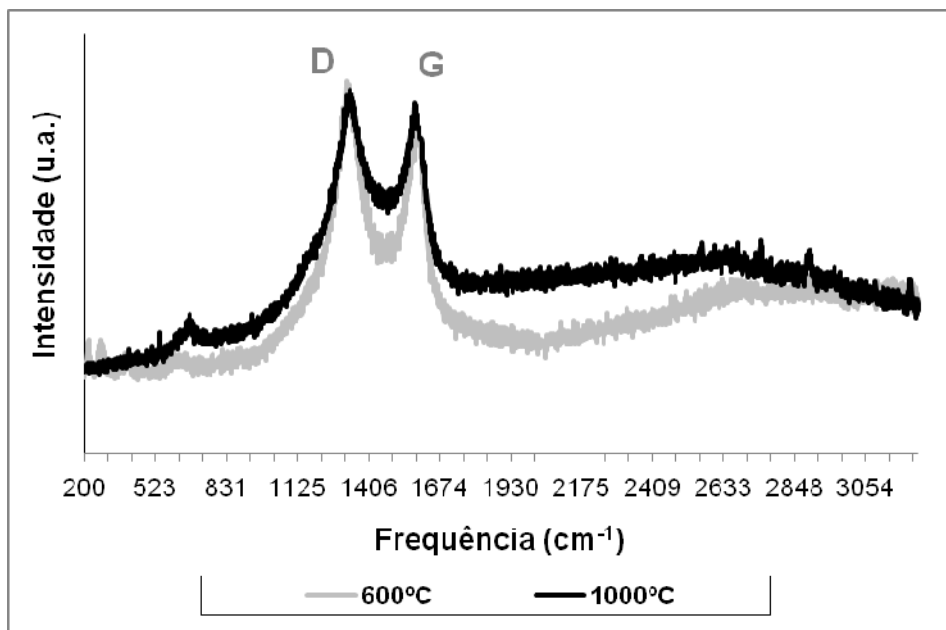


Figura 3 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do DDGS, com temperaturas de pirólise de 600°C e 1.000°C

A presença das bandas G e D são coerentes com a forma estrutural dos nanotubos de carbono. Uma maior intensidade da banda G em relação a banda D indica uma boa proporção de nanotubos perfeitos.^(4,9) Portanto, os nanomateriais sintetizados a partir do bagaço da cana-de-açúcar possuem um maior grau de organização estrutural do que os nanomateriais produzidos a partir do DDGS.

O espectro Raman do material produzido a partir de pneus inservíveis, com temperatura de pirólise/combustão de 600°C e 17% de O₂ adicionado, está exibido na Figura 4, enquanto que o material sintetizado a partir de garrafas PET pós-consumo, com temperatura de pirólise/combustão de 600°C, é apresentado na Figura 5.

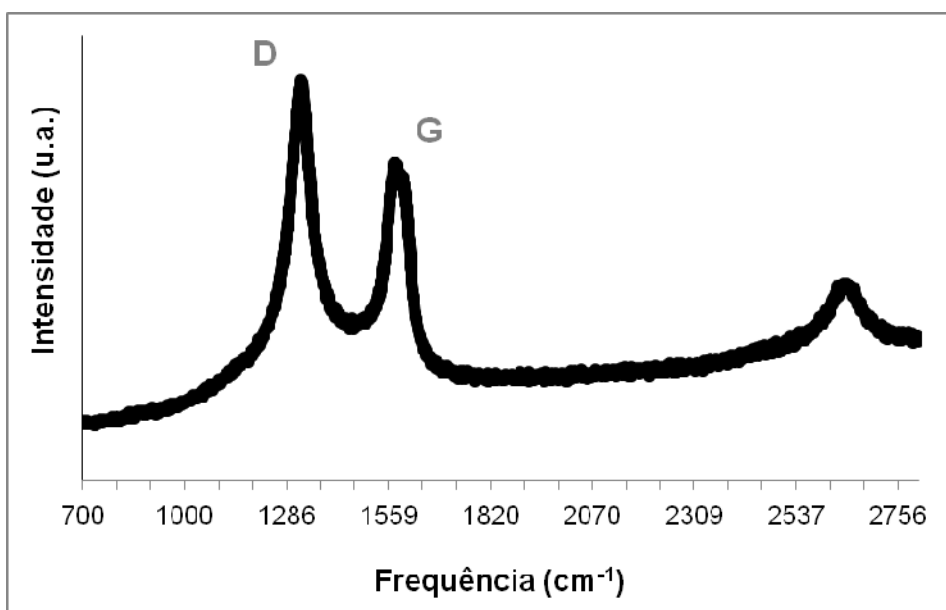


Figura 4 - Espectros Raman dos materiais produzidos a partir do resíduo de pneus, com temperatura de pirólise/combustão de 900°C e 17% de O₂ adicionado.

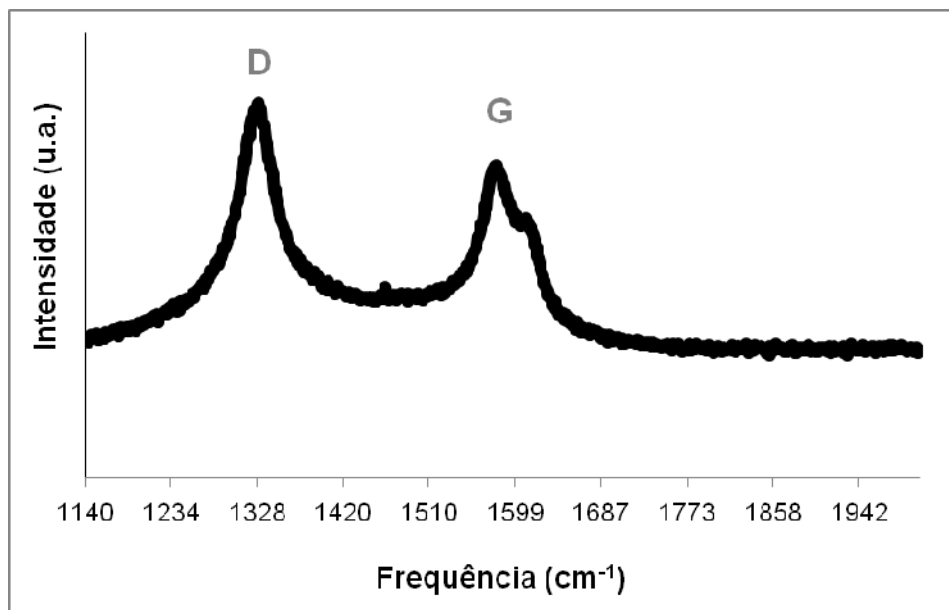


Figura 5 - Espectros Raman do material produzido a partir do resíduo de PET, com temperatura de pirólise/combustão de 600°C.

Novamente, a presença das bandas G e D indicam a forma estrutural dos nanotubos de carbono. A maior intensidade da banda D em relação a banda G demonstra que foram formados nanotubos com certo grau de desorganização estrutural, fato que decresce o valor agregado destes materiais mas não descarta uma gama de aplicações relacionadas aos CNTs de baixa pureza. Os processos de purificação podem ser empregados para a obtenção de CNTs com maior grau de perfeição estrutural.⁽¹⁰⁾

4 CONCLUSÕES

Foram realizadas com sucesso a queima controlada através dos processos de pirólise e combustão do bagaço da cana-de-açúcar, DDGS, pneus inservíveis e garrafas PET pós-consumo. Os gases gerados constituem importantes fontes de carbono para a produção de nanomateriais.

A espectroscopia Raman comprovou que os materiais produzidos possuem a estrutura ordenada dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sendo que os produtos dos experimentos com bagaço da cana foram os que apresentaram melhor organização estrutural.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do período do Dr. Joner O. Alves na Northeastern University (EUA), e ao suporte financeiro concebido pela Capes (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

REFERÊNCIAS

- 1 BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., HEER, W. A. Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, v. 297, p. 787-792, 2002.



- 2 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO, MBC, RECyT/ MERCOSUL, CNPq. (Org.). Nanotecnologia para o mercosul: edição 2010 do prêmio mercosul de ciência e tecnologia. 1^a ed., Brasília: UNESCO, 2010, v. 1, p. 57-74.
- 3 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011, 123p.
- 4 DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, v. 409, p. 47-99, 2005.
- 5 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Analysis and control of light hydrocarbon gases in the pyrolysis-combustion process of several solid wastes. In: 140th TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego - EUA. *Proceedings...*, 2011.
- 6 LUNDQUIST, L., LETERRIER, Y., SUNDERLAND, P., MANSON, J. E. Life cycle engineering of plastics - Technology, economy and the environment. Oxford, N.Y., Elsevier, 2000.
- 7 ALVES, L. A. Para onde vai o lixo?. *Planeta Sustentável*. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br>>. Acesso em: 23 jan. 2010.
- 8 KHAN, M. R., DAUGHERTY, K. E. Clean energy from waste and coal. *Clean energy from waste: Introduction*, American Chemical Society, p. 1-13, 1993.
- 9 EKLUND, P. C., HOLDEN, J. M., JISHI, R. A. Vibrational modes of carbon nanotubes: spectroscopy and theory. *Carbon*, v. 33, p. 959-972, 1995.
- 10 LOBACH, A. S., SPITSINA, N. G., TEREKHOV, S. V., OBRAZTSOVA, E. D. Comparative analysis of various methods of purification of single-walled carbon nanotubes. *Physics of the Solid State*, v. 44, n. 3, p. 475-477, 2002.