Catalisadores de óxido de ferro suportado em nanotubos de carbono para a degradação de poluentes persistentes.

Vitória Pereira Drügg1, Giovanni Saboia1, Gustavo Chacòn2, Maria do Carmo Alves1, Jonder Morais3, Marcos Vasconcellos3, Maria do Carmo Rangel 1\*.

1Intituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

2Instiuto de Tecnologia Química, Valencia, Espanha.

3Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil.

e-mail: maria.rangel@ufrgs.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Os nanotubos de carbono (NTC) são materiais que apresentam características promissoras na área de catalise e podem ser ainda mais aprimorados com a funcionalização de sua superfície. Com o objetivo de obter catalisadores para o abatimento de poluentes persistentes, foram preparados catalisadores de óxido de ferro (1%, 5% e 10% Fe) suportados em nanotubos de carbono por impregnação úmida. Eles foram avaliados por espectrometria de FAAS, TGA, fisissorção de N2, DRX, XPS, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer e MEV. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na degradação de rodamina B, como composto modelo, por meio da reação de Fenton. Os catalisadores apresentaram teor de ferro de 1,01%, 4,03% e 8,00%. O material foi depositado na forma de hematita e magnetita. A remoção total de RhB foi de 61,3%, 78,4%, 88,3% e 90,1% para os catalisadores CNT, CNT1, CNT5 e CNT10, respectivamente. Esses resultados sugerem que os catalisadores modificados têm potencial para aplicações em degradação de poluentes em meio aquoso.

*Palavras-chave: Nanotubos de carbono, fenton, óxido de ferro*

ABSTRACT - Carbon nanotubes (CNTs) are materials that exhibit promising characteristics in the field of catalysis and can be further enhanced through surface functionalization. With the aim of obtaining catalysts for the reduction of persistent pollutants, iron oxide catalysts (1%, 5%, and 10% Fe) supported on carbon nanotubes were prepared through wet impregnation. They were evaluated through FAAS, TGA, N2 physisorption, XRD, XPS, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, and SEM. The performance of the catalysts was assessed in the degradation of rhodamine B, as a model compound, using the Fenton reaction. The catalysts exhibited iron content of 1.01%, 4.03%, and 8.00%. The material was deposited in the form of hematite and magnetite. The total removal of RhB was 61.3%, 78.4%, 88.3%, and 90.1% for the CNT, CNT1, CNT5, and CNT10 catalysts, respectively. These results suggest that the modified catalysts hold potential for applications in the degradation of pollutants in aqueous environments.

*Keywords: carbon nanotube, Fenton, iron oxide, rodamina, poluentes*

## Introdução

Os nanotubos de carbono (NTC) apresentam alta estabilidade química e térmica, resistência mecânica, condutividade elétrica e área superficial específica. Além disso, eles permitem a funcionalização da sua superfície, melhorando ainda mais essas propriedades. Essas características os tornam materiais promissores para a área de catálise (1).

Diante o atual cenário de poluição, um método simples e eficaz para a degradação de poluentes orgânicos persistentes são os métodos de oxidação avançada. Dentre esses, o método de Fenton emprega íons ferrosos para decompor peróxido de hidrogênio e gerar radicais hidroxila, que são capazes de oxidar a matéria orgânica (2).

A rodamina B é um corante avermelhado utilizado na indústria têxtil e em marcações de microscopia (3). Os métodos convencionais de tratamento de água não são capazes de degradar esses corantes (4), por isso denominados persistentes. O objetivo deste trabalho é desenvolver novos catalisadores capazes de degradar a rodamina B (RhB) pelo método de Fenton.

## Experimental

*Preparação dos catalisadores:*

Os catalisadores de óxido de ferro suportados em NTC foram obtidos através de impregnação por via úmida de NTC comerciais com nitrato de ferro. Obteve-se catalisadores com 1%, 5% e 10% de Fe (CNT1, CNT5, CNT10, respectivamente).

*Caracterizações:*

Os materiais foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica de chama, termogravimetria, fisissorção de N2, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e microscopia eletrônica de varredura.

*Experimentos Catalíticos:*

As soluções (15 mg/L de RhB em água) foram preparadas e acidificadas com ácido sulfúrico 0,1 mol/L até pH 4. A reação de Fenton foi realizada em um béquer de 250 mL ao qual foram adicionados 100 mL da solução de RhB 15 mg/L em pH 4 e 10 mg de catalisador. Após 60 min de reação, em que ocorreu a adsorção do poluente, foram adicionados 1000 µL H2O2, iniciando-se a reação de Fenton. A reação ocorreu por 180 min em temperatura ambiente.

## Resultados e Discussão

*Caracterização:*

A quantidade de ferro depositada nos catalisadores foi de 1,01%, 4,03% e 8,00%, respectivamente. A área superficial e volume dos poros dos nanotubos de carbono diminuíram após a impregnação, provavelmente pela obstrução dos poros com partículas de óxido de ferro. Os difratogramas apresentaram um pico em 25,6°, correspondente ao plano de reflexão (002) da rede grafítica hexagonal. Observou-se a formação das fases de hematita e magnetita nos catalisadores. As partículas de óxido de ferro se apresentaram como superparamagnéticas nas amostras CNT1 e CNT5, o que indica que elas possuem tamanho inferior a 10 nm. A amostra CNT10 apresentou partículas maiores. Por MEV, observou-se que os materiais estão dispostos em grandes emaranhados de nanotubos e apresentam estruturas do tipo fibrosa/tubular.

*Degradação da Rodamina B:*

A **Figura 1. (a)** apresenta a remoção da RhB em função do tempo. Antes da adição de peróxido de hidrogênio (t= 0 min), os catalisadores CNT, CNT1, CNT5 e CNT10 removeram 53,7%, 64,5%, 66,2% e 66,5% do poluente, respectivamente, o que mostrou alta capacidade de adsorção de RhB de todos os catalisadores. A adição de peróxido de hidrogênio não alterou praticamente a remoção do poluente na ausência de óxido de ferro. Nos catalisadores com ferro CNT1, CNT5 e CNT10, a remoção aumenta para 78,4%, 88,3% e 90,1%, respectivamente, indicando que o poluente foi oxidado pela reação de Fenton. Os catalisadores mais ricos em ferro removeram maior quantidade dos poluentes como mostrado na **Figura 1. (b)**, sendo a amostra com o teor de ferro CNT10 a mais eficiente na remoção. Entretanto, a amostra CNT5 apresenta o maior custo/benefício, por promover uma remoção próxima e conter um teor mais baixo de ferro, levando à economia de produção do catalisador.

 

**Figura 1. (a)** Desempenho dos catalisadores na remoção da rodamina B; **(b)** Remoção total de rodamina B após 240 min.

## Conclusões

Os catalisadores com diferentes teores de ferro apresentaram redução da área superficial e poros devido à obstrução por partículas de óxido de ferro. Formação das fases de hematita e magnetita foram observadas. Partículas de óxido de ferro em amostras CNT1 e CNT5 mostraram ser superparamagnéticas, indicando tamanho <10 nm. A degradação da rodamina B mostrou alta capacidade de adsorção inicial para todos os catalisadores. O peróxido de hidrogênio teve pouco efeito sem óxido de ferro, mas nos catalisadores CNT1, CNT5 e CNT10, com mais ferro, a remoção aumentou significativamente, indicando reação de Fenton. Catalisadores mais ricos em ferro mostraram maior eficiência de remoção, sendo CNT10 mais eficaz. CNT5 ofereceu bom equilíbrio entre remoção e teor de ferro, sugerindo economia na produção do catalisador.

## Agradecimentos

Agradecemos à ANP e ao CNPq.

## Referências

1. ZHANG, Jing et al. Recent progress on carbon‐nanotube‐based materials for photocatalytic applications: a review. Solar RRL, v. 6, n. 9, p. 2200243, 2022.
2. Deng, Y. & Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports* vol. 1 167–176 Preprint at https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z (2015).
3. Al-Buriahi, A. K. *et al.* Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. *Chemosphere* 287, (2022).
4. T. O. Ajiboye, O. A. Opeyemi, D. C. Onwudie, Adsoprption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials, FlatChem, 29, 2021, 100277.