

Desarrollo de Catalizadores soportado en Carbono para la Reducción de Contaminantes en Agua: Activación del Catalizar

Cristina Fonseca-Yepez¹, Luis Adrián Vargas-Martínez¹, Gustavo Rangel-Porras¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Calle Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Guanajuato, México.
gporras@ugto.mx¹

Resumen

La catálisis heterogénea es considerada por algunos autores como parte de las estrategias en el Desarrollo Sustentable así como de la química verde. En varias ocasiones, antes de llevar la reacción dentro de un reactor catalítico es necesaria la activación del catalizador. En el caso de la catálisis ambiental para el tratamiento de aguas, la previa activación de material catalítico puede contribuir a disminuir el tiempo de reacción para la transformación de los contaminantes presentes. En el presente trabajo se presenta, como parte complementaria, la reducción de 4-nitrofenol sobre catalizadores de cobre soportados en grafito previamente reducidos con boro hidruro de sodio. Los materiales fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja, microscopía electrónica de barrido y reflectancia de Ultravioleta-visible. Los resultados obtenidos en la reducción del 4-nitrofenol se comparan con aquellos observados en la reacción al usar los materiales no activados.

Palabras clave: catálisis heterogénea, activación, cobre.

Introducción

La catálisis heterogénea consiste generalmente en el uso de sólidos como catalizadores de reacciones que se pueden llevar a cabo en fase gas o líquida. Lo anterior permite la separación más fácil del catalizador de los productos de reacción, lo que tiene como consecuencia disminución de etapas de proceso, productos con menor grado de impureza y más ahorro de energía; por lo que se ha considerado como una de las estrategias para el desarrollo sustentable.¹ En el diseño de un sólido catalítico se debe tomar en cuenta varias consideraciones, entre las que se encuentra la naturaleza y cantidad de los sitios de reacción. En el caso de los catalizadores metálicos, generalmente estos se soportan en otro material con la finalidad de incrementar su dispersión, área de contacto y en consecuencia el número de sitios activos por unidad de área del material.² El material a usar como soporte juega un papel importante por lo anterior dicho, contribuyendo además en la eficiencia del catalizador final. En varias ocasiones, al elaborar un sólido catalítico, éste no cuenta con los sitios activos adecuados para llevar a cabo la reacción, por lo que es necesario hacer una activación previa de los mismos.³

Por otra parte, la catálisis heterogénea se ha usado para el tratamiento del agua con la finalidad de eliminar contaminantes altamente persistentes en el medio.⁴ El ejemplo más clásico de lo anterior es el uso de

¹ Rahman, A., Jonnalagadda, S.B., Swift and Selective Reduction of Nitroaromatics to Aromatic Amines with Ni–Boride–Silica Catalysts System at Low Temperature, *Catal Lett*, 123, (2008).

² Madhushree R, Jadan Resnik Jaleel UC, Dephan Pinheiro, Sunaja Devi KR, The catalytic reduction of 4-nitrophenol using MoS₂/ZnO nanocomposite, *Applied Surface Science Advances*, 10, (2022).

³ Adamu H., McCue A. J., Taylor R. S. F., Manyar H. G., Anderson J. A., Simultaneous photocatalytic removal of nitrate and oxalic acid over Cu₂O/TiO₂ and Cu₂O/TiO₂-AC composites; *Applied Catalysis B: Environmental* 217, (2017).

⁴ Ting Chen, Zhiliang Zhu, Hua Zhang, Yanling Qiu, Daqiang Yin, Cu-O-incorporation design for promoted heterogeneous catalysis: synergistic effect of surface adsorption and catalysis towards efficient bisphenol A removal, *Applied Surface Science*, 569, (2021).

sólidos para la oxidación fotocatalítica de moléculas orgánicas.⁵ Otra propuesta involucra la transformación del contaminante, ya sea mediante reacciones de oxidación o reducción, en especies que provoquen un menor impacto en los ecosistemas o que posteriormente puedan ser eliminadas más fácilmente por otras técnicas de separación. Uno de los ejemplos de lo anterior es la reducción de 4-nitrofenol, que ha sido considerado como una sustancia altamente tóxica para muchos organismos, en donde su reducción a otros compuestos puede provocar un menor riesgo al medio ambiente.⁶ En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la reducción del 4-nitrofenol en un medio acuoso mediante el uso de catalizadores de cobre soportados en grafito y grafito modificado. Antes del uso de los catalizadores en la reacción de reducción, estos fueron activados con soluciones de boro hidruro de sodio para la creación de los sitios activos necesarios. Los resultados se comparan con aquellos previamente reportados de los materiales sin ser activados.⁷

Experimentación

Caracterización de los Materiales

Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TGA/DTA): El equipo utilizado fue un Termoanalizador modelo SDT Q600 Simultaneous TGA-DSC de la marca TA Instruments. Las condiciones utilizadas para el análisis termogravimétrico de las muestras constan de una atmosfera dinámica de aire de ultra alta pureza con un flujo de 100 mL/min. Para el análisis se utilizó un portamuestras de platino y una velocidad de calentamiento de 10 °C/cm.

Espectroscopia Infrarroja (FTIR): Los espectros FT-IR se obtuvieron mediante la elaboración de pastillas de KBr y la lectura de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer modelo spectrum 100.

Espectroscopia Ultravioleta-Visible: Los espectros UV-Vis de los sólidos fueron generados mediante esfera de integración en un equipo UV-Vis2401-PC.

La determinación de sitios ácidos fue realizada mediante el método de Boehm.

Prueba Catalítica

La determinación de la capacidad catalítica de cada catalizador en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol (4-NP) se llevó en las celdas de 3 mL para los equipos de análisis de UV-Vis mediante el mezclado de una solución 0.01 M de 4-NP con una solución de 0.1 M de NaBH₄. Posteriormente se adiciona el catalizador. Se midió el avance de la reacción en un equipo de UV-Vis (Espectrofotómetro Ultravioleta Visible Perkin Elmer Lambda 25) a una longitud de 400 nm. El tiempo de finalización de la reacción fue determinado por cada material al presentar un valor de absorbancia constante en función del tiempo.

⁵ Yong Zuo, Ji-Ming Song, He-Lin Niu, Chang-Jie Mao, Sheng-Yi Zhang and Yu-Hua Shen, Synthesis of TiO₂-loaded Co_{0.85}Se thin films with heterostructure and their enhanced catalytic activity for p-nitrophenol reduction and hydrazine hydrate decomposition, *Nanotechnology*, (2016), 27.

⁶ Wei Che, Yonghong Ni, Yuxing Zhang, y Yue Ma., Morphology-controllable synthesis of CuO nanostructures and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 77, (2015)

⁷ Vargas, Martínez, L., A., Fonseca, Yopez, C. y Rangel, Porras, G., Gustavo Rangel-Porras, Desarrollo de Catalizadores soportado en Carbono para la Reducción de Contaminantes en Agua, *Jóvenes en la Ciencia*, 16, (2022).

Resultados y Discusiones

Caracterización de los Sólidos Catalíticos

En la Figura 1 se observa la imagen de la Microscopía Electrónica de Barrido de los materiales de Cu/Grafito-Titania. Se puede observar que los materiales están constituidos de grafito que presenta aglomerados en forma de láminas con tamaño promedio de entre los 6 y 13 μm , los cuales están rodeados de partículas de titania. El óxido de titanio muestra partículas de menor tamaño, en una distribución homogénea aunque no se percibe algún tipo de interacción estable entre ambos materiales, por lo que no se puede suponer la formación de un sólido compuesto. En la misma figura se observa el análisis por EDS, en el cual se observa que el porcentaje de cobre en el catalizador es cercano al uno por ciento, que corresponde con la concentración esperada de acuerdo a los cálculos realizados.

En la Figura 2 se puede apreciar los espectros de infrarrojo de los catalizadores soportados de cobre y activados, en el cual se puede observar una gran similitud entre aquellas que contienen grafito en comparación con el grafito original. En ambas muestras la señal localizada a 1574 cm^{-1} asociada a la vibración de los enlaces C=C de la estructura del grafito, la cual se conserva después del proceso de impregnación con cobre. De la misma forma se observan las entre 3000 y 3300 cm^{-1} provenientes de los enlaces C-H y C=C-H de la propia estructura del soporte. La señal a 1222 y 1408 cm^{-1} se presentan atenuadas y con ligeros desplazamientos en las muestras con cobre, las cuales son asociadas a las vibraciones de C-O y C-O-C, cuyo efecto se debe posiblemente a la interacción de los átomos de cobre con dichos sitios en la superficie del grafito. Además, las señales asignadas a la presencia de agua en el grafito que se encuentran localizadas a 1641 y 3466 cm^{-1} , se encuentran desplazadas y modificadas en relación a su intensidad, lo cual se debe a que el grafito original al someterse a un calentamiento de $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante el proceso de impregnación, pierde el agua de adsorción, cuya estructura del material vuelve a hidratarse durante el procedimiento de activación en la solución acuosa con boro hidruro de sodio. Debemos recordar que los espectros de FTIR para las muestras sin activar no presentan dichas señales (parte 1). En el caso de los soportes con TiO_2 , las muestras activadas que contienen cobre muestran una gran similitud con aquellas que no habían sido activadas previamente, demostrando la poca capacidad del material de adsorber agua una vez que fueron sometidos a un proceso de reducción en un medio acuoso. Por otra parte, los materiales de Cu/Graf-TiO₂-a presentan nuevamente una gran similitud con aquellos materiales de Cu/Graf-a, con un material con presencia de agua dentro de su estructura.

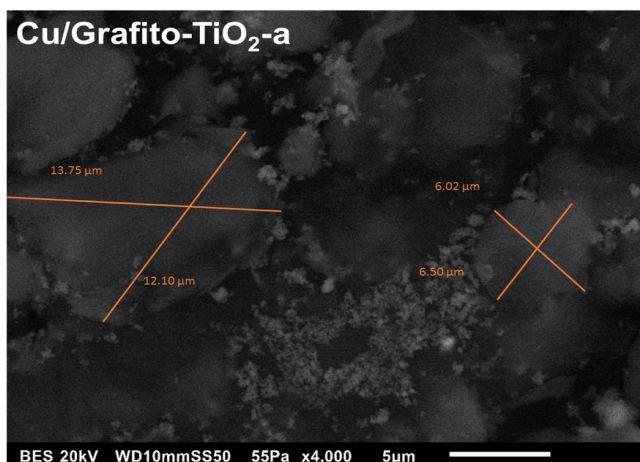


Figura 1. Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras de cobre soportadas en materiales de grafito-titania activadas.

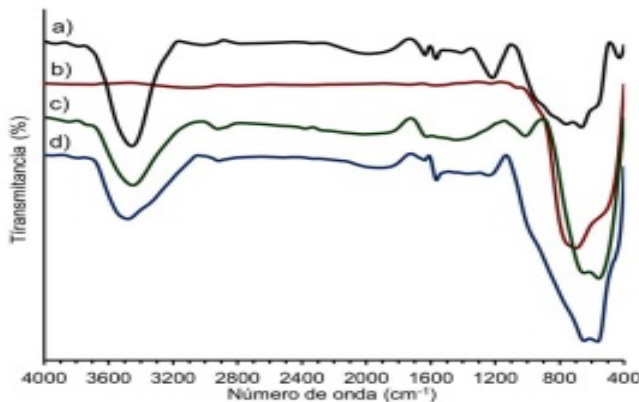


Figura 2. Espectros FT-IR de a) Grafito, b) Cu/TiO₂-a, c) Cu/Grafito-TiO₂-a y d) Cu/Grafito-a.

Los materiales catalíticos fueron caracterizados mediante espectroscopía Ultravioleta-visible utilizando una esfera de integración para tal finalidad. En la Figura 3 se pueden observar los espectros obtenidos para los sólidos activados previamente mediante soluciones de boro hidruro de sodio. Como se indicó previamente (primera parte), las señales característica cercana a 270 nm corresponden a la transición $\pi - \pi^*$ para los enlaces C-C de los anillos que conforman la estructura del grafito; además las señales que corresponden a especies de grafito oxidado mostrando la transición de $n - \pi^*$ de los grupos C=O en 295 nm. Las especies de cobre producen una señal que se observa entre 210 – 270 nm para iones de Cu²⁺. Con respecto a los materiales activados, las señales características del grafito y TiO₂ no se ven afectadas posteriormente al tratamiento con NaBH₄. Es decir, se conservan las señales cercanas 270 nm y la señal que se localiza entre 600 a 800 nm. El sólido Cu/Grafito-a no presenta cambios significativos en comparación con las señales del sólido no activado.

Se puede observar un cambio para el espectro UV-Vis del sólido Cu/TiO₂-a en la señal localizada entre 600 y 800 nm. Para este material se aprecia un cambio en la absorción de luz visible y puede indicar un cambio en las especies metálicas sobre la superficie.⁸

El material que presenta cambios considerables es Cu/Grafito-TiO₂-a debido a que la señal localizada en 270 disminuye, esto es debido a la probable reducción de especies de Cu²⁺ a Cu⁺. Adicionalmente, la señal que se localizaba entre 600 y 800 nm incrementa y ahora se puede observar iniciando cercano a los 400 nm, este cambio en la absorbancia probablemente ocurre debido a la presencia de especies de cobre reducidas.³

En este sentido se puede suponer que tras el proceso de activación es probable que las especies de cobre reducido aumenten y la señal en la región visible pueda ser apreciada con mayor intensidad.

⁸ Huang K., Chen Li., Liao M., Xiong J., The Photocatalytic Inactivation Effect of Fe-Doped TiO₂ Nanocomposites on Leukemic HL60 Cells-Based Photodynamic Therapy, International Journal of Photoenergy, 2012, (2011).

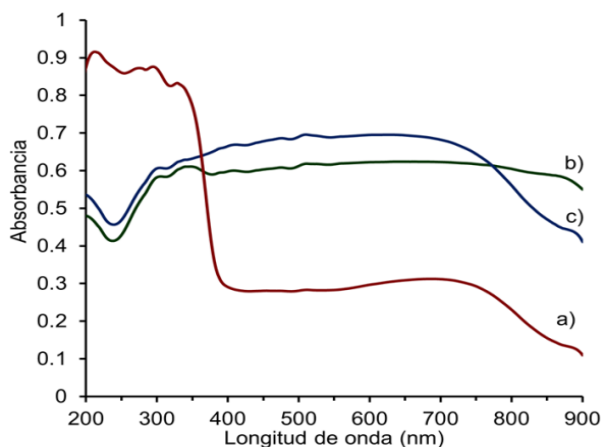


Figura 3. Espectros UV-Vis de a) Cu/TiO₂-a, b) Cu/Grafito-TiO₂-a y c) Cu/Grafito-a.

Como se ha mencionado en la primera parte del presente trabajo, la acidez es una propiedad importante de los catalizadores ya que puede tener influencia tanto en la adsorción como en el mecanismo de reacción. Dicha propiedad puede ser modificada al momento de realizar alguna modificación sobre la superficie del sólido. En este caso, los materiales al ser sometidos a un tratamiento de activación mediante la reducción en presencia de boro hidruro de sodio. Los valores obtenidos mediante el método de Boehm se muestran en la tabla 1. Si estos valores se comparan con los previamente mostrados de las muestras sin activar, se puede observar que dicho procedimiento de activación ocasionó un incremento en los sitios ácidos del material. Lo anterior, aunque contrario de lo esperado, podría deberse a una saturación de hidrógenos en la interface del material. También es importante recordar que, de acuerdo con lo observado por FTIR, las muestras activadas presentan grupos OH que no se habían observado en las muestras no activadas.

Prueba Catalítica

Los materiales elaborados y activados previamente fueron probados como catalizadores heterogéneos para la reacción de reducción del 4-nitrofenol. En la Figura 4 se puede apreciar la curvas de transformación de la molécula orgánica en la presencia de los diferentes materiales, en la cual se observa que el catalizador que provoca un menor tiempo de reacción es aquel basado en las partículas de cobre soportadas en TiO₂, sobre el cual la reacción comienza al momento de entrar en contacto ambos reactivos en la solución. Los sólidos compuestos de grafito como soporte o grafito con titania muestran tiempos de conversión más largos, iniciando la reacción después de medio minuto de estar en contacto el nitrofenol y boro hidruro de sodio en el sistema. Se puede apreciar que tanto la cinética como el porcentaje de conversión son muy similares en los catalizadores no activados soportados en grafito (reportados en la primera parte) con **aquellos** que fueron activados previamente. Lo anterior indica que la previa activación de los catalizadores de cobre soportados en muestras con grafito no presenta una ventaja con relación a los no activados. Por otra parte, el proceso de activación favorece la reacción cuando las partículas de cobre son soportadas en materiales de óxido de titanio.

Tabla 1. Acidez de los catalizadores activados soportados con Cobre obtenidos mediante el método de Boehm

Material	Acides (meq./gr)
Cu/Graf-a	111
Grafito (comercial)	98
TiO ₂ (comercial)	97
Cu/TiO ₂ -a	98

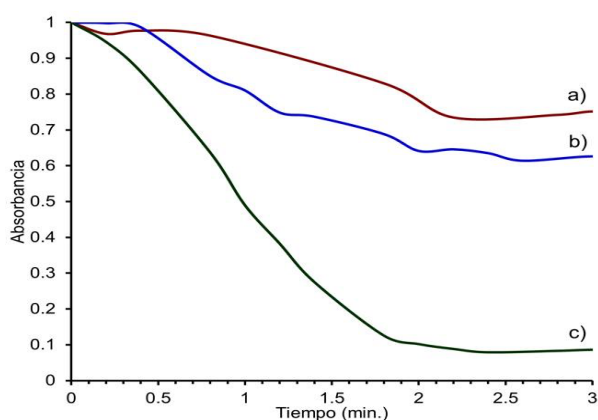


Figura 4. Cinéticas de reducción de 4-NP para a) Cu/Grafito-TiO₂-a, b) Cu/Grafito-a y c) Cu/TiO₂-a.

Finalmente, los catalizadores fueron analizados por medio de espectroscopía infrarroja una vez usados en la reducción de 4-nitrofenol. En la Figura 5 se observa que los materiales de Cu/Graf y Cu/Graf-TiO₂ presentan una banda ancha entre 3000 y 3150 cm⁻¹ la cual es asociada a la vibración de tensión del enlace C-H del anillo aromático adsorbido en la superficie del material, la cual no se percibe claramente en aquellas muestras de con cobre soportado en TiO₂. Dicha señales localizadas en el grafito presentar un desplazamiento debido a una variación en la frecuencia de vibración al estar interactuando en la superficie del sólido. Además, en las muestras de grafito se observan señales a 1317 y en el caso de Cu/TiO₂ una a 1617 cm⁻¹, las cuales se pueden deber a la vibración de los grupos aminos y amino aromático, cuya observación dependerá de la forma en cómo se encuentren adsorbidos en el material y las interacciones de dichos grupos con la superficie. De lo anterior, podemos observar que algunas moléculas de los productos formados permanecen en la superficie del material una vez concluida la reacción.

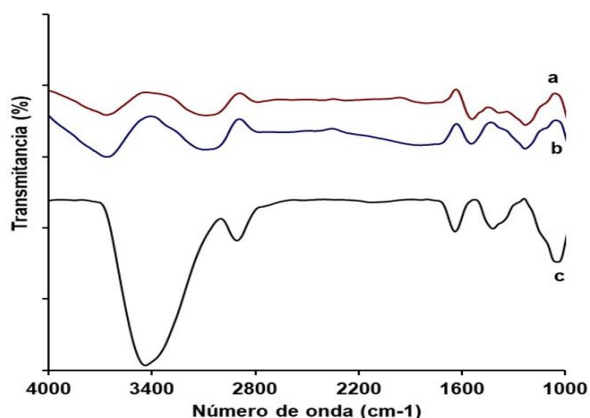


Figura 5. Espectros FTIR de las muestras posterior a su aplicación como catalizadores heterogéneos: a) Cu/Grafito-a, b) Cu/Grafito-TiO₂-a y c) Cu/TiO₂-a.

Conclusiones

La activación de un catalizador heterogéneo se realiza con el propósito de producir la superficie adecuada que contenga aquellos sitios donde se llevará a cabo la reacción. En el caso de los catalizadores usados en la reducción de nitroarenos en sistemas acuáticos permite mejorar la cinética de la reacción con la finalidad de obtener mayores conversiones en menor tiempo; sin embargo, lo anterior dependerá del metal soportado y del material usado como soporte. Cuando se usan partículas de cobre, la activación resulta adecuada cuando estas están soportadas en superficies de óxido de titanio; sin embargo, el efecto es poco significativo cuando son soportadas sobre grafito.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo en el acompañamiento, análisis y discusión de resultados al M.C. Adán Ulises Quiroga Almaguer, así como a la Dra. Rebeca Jazmín Pérez Rodríguez y a la Q. Isela Castro Becerra por la ayuda otorgada para la caracterización de los materiales.

Referencias

- [1] Rahman, A., Jonnalagadda, S.B., Swift and Selective Reduction of Nitroaromatics to Aromatic Amines with Ni-Boride-Silica Catalysts System at Low Temperature, *Catal Lett*, 123, (2008), 264.
- [2] Madhushree R, Jadan Resnik Jaleel UC, Dephan Pinheiro, Sunaja Devi KR, The catalytic reduction of 4-nitrophenol using MoS₂/ZnO nanocomposite, *Applied Surface Science Advances*, 10, (2022), 100265.
- [3] Adamu H., McCue A. J., Taylor R. S. F., Manyar H. G., Anderson J. A., Simultaneous photocatalytic removal of nitrate and oxalic acid over Cu₂O/TiO₂ and Cu₂O/TiO₂-AC composites; *Applied Catalysis B: Environmental* 217, (2017), 181.
- [4] Ting Chen, Zhiliang Zhu, Hua Zhang, Yanling Qiu, Daqiang Yin, Cu-O-incorporation design for promoted heterogeneous catalysis: synergistic effect of surface adsorption and catalysis towards efficient bisphenol A removal, *Applied Surface Science*, 569, (2021), 151107.
- [5] Yong Zuo, Ji-Ming Song, He-Lin Niu, Chang-Jie Mao, Sheng-Yi Zhang and Yu-Hua Shen, Synthesis of TiO₂-loaded Co_{0.85}Se thin films with heterostructure and their enhanced catalytic activity for p-nitrophenol reduction and hydrazine hydrate decomposition, *Nanotechnology*, 27, (2016), 145701.
- [6] Wei Che, Yonghong Ni, Yuxing Zhang, y Yue Ma., Morphology-controllable synthesis of CuO nanostructures and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 77, (2015), (1-7).

- [7] Vargas, Martínez, L., A., Fonseca, Yezpe, C. y Rangel, Porras, G., Gustavo Rangel-Porras, Desarrollo de Catalizadores soportado en Carbono para la Reducción de Contaminantes en Agua, Jóvenes en la Ciencia, 16, (2022).
- [8] Huang K., Chen Li., Liao M., Xiong J., The Photocatalytic Inactivation Effect of Fe-Doped TiO₂ Nanocomposites on Leukemic HL60 Cells-Based Photodynamic Therapy, International Journal of Photoenergy, 2012, (2011).