

## Desarrollo de Catalizadores soportado en Carbono para la Reducción de Contaminantes en Agua

Luis Adrián Vargas-Martínez<sup>1</sup>, Cristina Fonseca-Yepez<sup>1</sup>, Gustavo Rangel-Porras<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento 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.mx<sup>1</sup>

### Resumen

La contaminación de sistemas acuáticos es una de las principales preocupaciones de la sociedad a nivel mundial, debido a que es un líquido de gran importancia para el bienestar de la humanidad desde varios puntos de vista. Los contaminantes orgánicos persistentes tienen un impacto negativo en el medio ambiente, por lo que se han propuesto varias estrategias para evitar su emisión, su remoción del medio ambiente o la reducción de su toxicidad. En el presente proyecto se desarrollan propuestas para elaborar catalizadores heterogéneos soportados en materiales de carbono como grafito con la finalidad de transformar compuestos orgánicos presentes en sistemas acuáticos a productos de menor toxicidad o de ser posible la mineralización completa. En el presente proyecto se llevó a cabo la elaboración de materiales catalíticos basados en la incorporación de partículas de cobre sobre grafito para la reducción de nitroarenos en un sistema acuático. Los materiales fueron caracterizados por técnicas de espectroscopía infrarroja, ultravioleta y análisis térmico; además de analizar las diferencias en la reacción de reducción al modificar el soporte con partículas de óxido de titanio.

**Palabras clave:** catálisis heterogénea, tratamiento de aguas, grafito.

### Introducción

Es ampliamente conocido que el desarrollo industrial, aparte de traer enormes beneficios a la humanidad, ha dejado como daños colaterales un deterioro considerable al medio ambiente poniendo en riesgo varias especies de seres vivos de los ecosistemas y con un latente peligro para la humanidad.<sup>1</sup> La contaminación de los sistemas acuáticos ha sido uno de los temas de mayor preocupación, debido a que es un líquido indispensable para el desarrollo de la vida en el planeta, cuya presencia de contaminantes pone en grandes riesgos la salud de la población. Entre los contaminantes de gran impacto en el medio ambiente se encuentran los colorantes orgánicos así como aquellos compuestos orgánicos usados para la producción de los mismos. Grandes cantidades de aguas superficiales son contaminadas por la industria textil, lo que ha originado que se incremente el número de propuestas relacionadas con frenar dicho proceso de contaminación, remediar los sistemas acuáticos o disminuir el impacto de los contaminantes en el agua. En este sentido, el 4-nitrofenol es utilizado en la industria química en diferentes aplicaciones entre las que se encuentra la elaboración de colorantes. Dicho compuesto ha sido reportado que tiene una alta toxicidad y gran persistencia en el medio ambiente, por lo que se han realizado diversas propuestas para su remoción. Entre dichas propuestas se encuentra la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol, el cual constituye un compuesto orgánico de menor toxicidad y más fácil de remover por otros procedimientos como puede ser la adsorción.

El 4-nitrofenol puede ser reducido con boro hidruro de sodio en presencia de un catalizador heterogéneo. En este sentido, varios catalizadores han sido propuesto, principalmente conformados con partículas

---

<sup>1</sup> Adamu H., McCue A. J., Taylor R. S. F., Manyar H. G., Anderson J. A., Simultaneous photocatalytic removal of nitrate and oxalic acid over Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-AC composites; Applied Catalysis B: Environmental 217, (2017).

metálicas tales como platino, paladio, plata, oro, cobre, entre otros.<sup>2</sup> Dichas partículas deben ser soportadas en otro material, el cual tiene una gran influencia en el desarrollo de la reacción. El diseño de un catalizador, principalmente para una finalidad como el tratamiento de agua, debe considerar aspectos como: buena eficiencia del catalizador, bajo impacto al medio ambiente y bajo costo. Por tal motivo, en el presente proyecto se elaboraron catalizadores partiendo de materiales de bajo costo como el grafito, el óxido de titanio y cobre.

## 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 atmósfera 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 NaBH<sub>4</sub>. 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.

## Resultados y Discusiones

### Caracterización de los Materiales

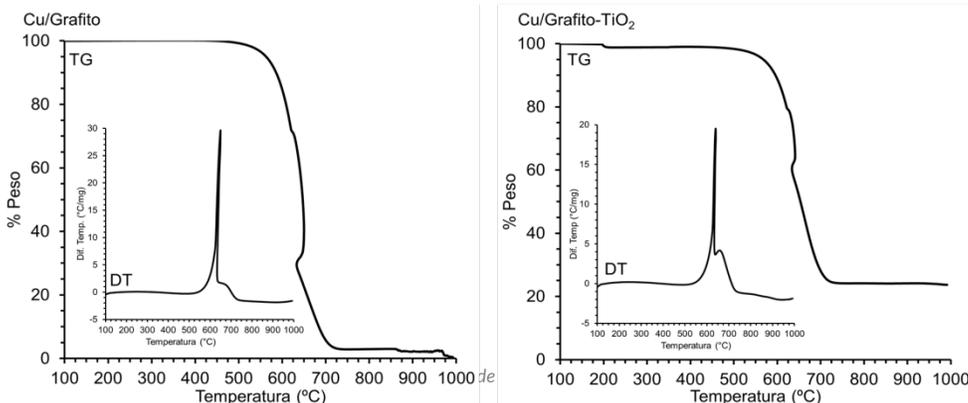
El análisis térmico de los materiales de grafito con cobre se presenta en la Figura 1, en donde se observa pérdida de masa en un rango de 450 °C a 750 °C. En ese rango de temperatura la variación de masa no es constante, sino que se presentan algunos picos con ligeros incrementos de la misma. Lo anterior se debe principalmente al proceso de combustión del grafito, en donde se puede presentar la descomposición de grupos funcionales presentes en su superficie como son los carbonilos y posteriormente una oxidación por etapas que involucra la ganancia de oxígeno para producir una superficie parcialmente oxidada y posteriormente la combustión de la misma.<sup>3</sup> El proceso de combustión del grafito se completa casi en su totalidad a una temperatura cercana a los 750 °C, con un punto máximo a 644 °C. Por debajo de los 450 °C

---

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

<sup>3</sup> D. W. Lee, L. De Los Santos V., J. W. Seo, L. Leon Felix, A. Bustamante D., J. M. Cole, y C. H. W. Barnes. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. The Journal of Physical Chemistry B., 114, (2010).

no se observan pérdidas de masa considerable debido a que la elaboración de los materiales catalíticos involucró un tratamiento previo a 350 °C con la finalidad de promover la formación de partículas de cobre soportadas en el material. Los resultados obtenidos difieren con algunos reportados por algunos autores, en dónde se menciona que las temperaturas de combustión del grafito pueden ser superiores a los 600 °C; sin embargo, las variaciones en la temperatura pueden ocurrir por diferentes factores tales como el tamaño de las partículas de grafito así como la presencia de superficies metálicas que pueden favorecer la adsorción de oxígeno y por consecuencia los procesos de oxidación. En el caso de las muestras que contienen TiO<sub>2</sub>, el perfil del análisis térmico es muy similar, en dónde la mayor pérdida de masa se da en el rango de temperatura entre 450 y 750 °C. Aunque se observa una pérdida de masa cercana a los 200 °C, esto puede atribuirse a moléculas de agua adsorbidas antes de llevar el análisis. La pérdida de masa en este caso también es menor que en los materiales sin TiO<sub>2</sub> debido a lo no descomposición de la parte inorgánica del soporte y que constituye alrededor del diez por ciento en el material.

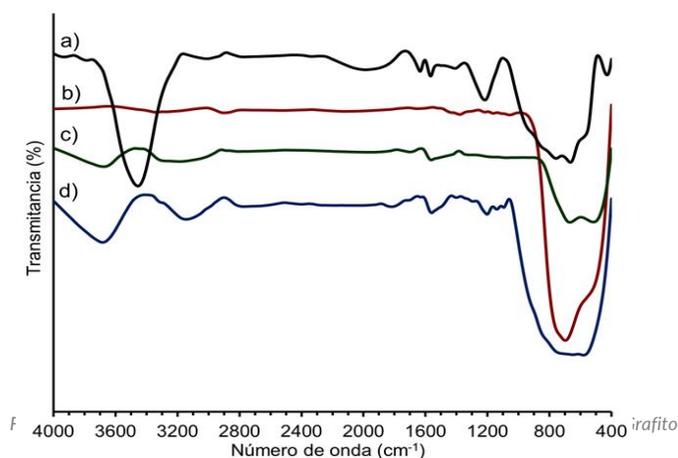


El análisis por espectroscopía infrarroja de las muestras estudiadas se puede observar en la Figura 2. En el caso del grafito, se observan una serie de señales entre 1000 y 1500 cm<sup>-1</sup>, con un claro pico de mediana intensidad a 1222 y uno débil a 1408 cm<sup>-1</sup> las cuales pueden ser asociadas a las vibraciones de los enlaces C-O y C-O-C.<sup>4</sup> Dichos grupos funcionales, al no estar localizados dentro de la estructura del grafito en posiciones análogas, sino distribuidos de forma aleatoria, provocan desplazamientos en sus frecuencias de vibración con la consecuencia de la observación de diferentes bandas correspondientes a una superficie con grupos funcionales oxigenados. Además se observan bandas a 1574 y 1641 cm<sup>-1</sup> asociadas, en el primera caso a las vibraciones del enlace C=C y la segunda al enlace C-O. Finalmente es notoria la banda localizada a 3466 que corresponde a la vibración de los enlaces OH que puede ser por grupos funcionales presentes en la superficie así como a moléculas de agua. Algunos autores han reportado la caracterización por espectroscopía Infrarroja de muestras de grafito, en donde las señales correspondientes a las vibraciones de grupos funcionales oxidados se presentan cuando el material ha sido previamente oxidado mediante un procedimiento a base de oxidantes como el ácido sulfúrico o permanganatos. En el presente estudio, el material se utilizó sin algún tratamiento de oxidación, por lo que se confirma que el grafito comercial está parcialmente oxidado, además de presentar agua adsorbida dentro de su estructura.

En el caso de los catalizadores de cobre soportados en grafito (Cu/Graf), la espectroscopia infrarroja muestra una modificación en las señales de los grupos funcionales, en dónde se observa de inicio la desaparición de la banda intensa observada 3466 cm<sup>-1</sup> así como de la localizada a 1641 cm<sup>-1</sup> asignadas a la presencia de agua adsorbida en el material. Durante la elaboración de los catalizadores, los sólidos se sometieron a un proceso de calentamiento a 350 °C como parte de la impregnación del cobre, lo que ocasionó la eliminación de agua adsorbida y como consecuencia la modificación del espectro FTIR. Por otra parte, las señales localizadas a 1574 y 1222 cm<sup>-1</sup> permanecen debido a la conservación de la estructura del grafito así como de una superficie parcialmente oxidada. Además, se hacen más visibles las bandas de

<sup>4</sup> Philip Bradder, Sie King Ling, Shaobin Wang, y Shaomin Liu. Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide. Journal of Chemical & Engineering Data, 56, (2011).

tensión del enlace C=C-H anteriormente enmascaradas y localizadas en el rango de 3000 y 3300  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>5</sup> En el caso de los materiales de  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ , el espectro muestra un material con superficie deshidroxilada o sin una cantidad considerable de dichos grupos funcionales, presentando una banda ancha por debajo de los 1000  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas al efecto de los enlaces Ti-O de la titania. La ausencia de hidroxilos en la superficie de estos materiales se puede deber a la cristalinidad de la titania así como a la interacción de los OH con los átomos de cobre soportados.



Los materiales se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis (Figura 3). En estos espectros se puede observar la presencia de grafito para las muestras  $\text{Cu}/\text{Grafito}$  y  $\text{Cu}/\text{Grafito-TiO}_2$  al observarse la señal característica cercana a 270 nm correspondiente a la transición  $\pi - \pi^*$  para los enlaces C-C de los anillos que conforman su estructura.<sup>6</sup> Adicionalmente, es posible observar señales que corresponden a especies de grafito oxidado mostrando la transición de  $n - \pi^*$  de los grupos C=O en 295 nm.<sup>7</sup> De esta manera, en concordancia con los análisis de Espectroscopia FT-IR y el Análisis Termogravimétrico se puede suponer que los catalizadores presentan una modificación superficial del grafito posterior a la incorporación del cobre. Es decir, los materiales están constituidos por un soporte de grafito que contiene especies oxidadas. En el caso de los materiales basados solo en el  $\text{TiO}_2$  es posible observar la señal característica de este sólido mediante una pendiente con un punto de inflexión cercano a los 400 nm.<sup>8</sup>

Las señales que corresponden a especies de cobre pueden ser encontradas como una señal débil entre 210 – 270 nm para iones de  $\text{Cu}^{2+}$  ocupan sitios aislados del soporte y otra presente entre 600 – 800 nm correspondiente a la transición del 2Eg a 2T2g de iones  $\text{Cu}^{2+}$  localizados en simetrías de octaedros

<sup>5</sup> Amandeep S. Bolina, Angela J. Wolff, y Wendy A. Brown, Reflection Absorption Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption Studies of the Adsorption and Desorption of Amorphous and Crystalline Water on a Graphite Surface, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, (2005).

<sup>6</sup> Senthil R. A., Selvi A., Arunachalam P., Amudha L. S., Madhavan J., Al-Mayouf A. M., A sensitive electrochemical detection of hydroquinone using newly synthesized  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -graphene oxide nanocomposite as an electrode material, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, (2017).

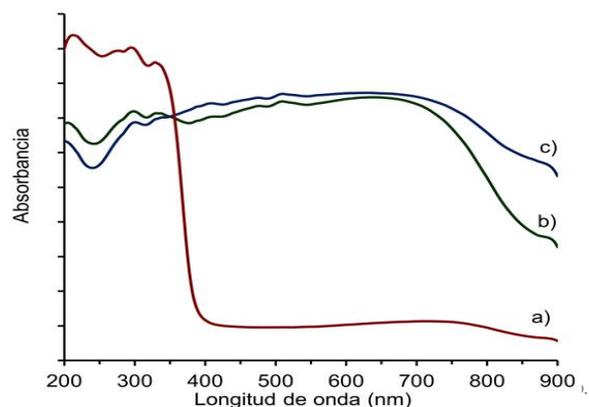
<sup>7</sup> Chowdhury D. R., Singh C., Paul A.; Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis; *RSC Adv.*, 4, (2014).

<sup>8</sup> Huang K., Chen Li., Liao M., Xiong J., The Photocatalytic Inactivation Effect of Fe-Doped  $\text{TiO}_2$  Nanocomposites on Leukemic HL60 Cells-Based Photodynamic Therapy, *International Journal of Photoenergy*, 2012, (2011).

distorsionados. Una de las señales más importantes se localiza cercanos los 375 nm para los enlaces formados por especies  $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$ .<sup>9</sup>

Para los materiales no activados impregnados de cobre la señal de iones  $\text{Cu}^{2+}$  aislados puede apreciarse mediante una señal débil cercana con un máximo a los 270 nm, donde es más evidente para la muestra  $\text{Cu/TiO}_2$ . Komandur et al. mencionan que la intensidad de la señal que se localiza entre 600 a 800 nm es proporcional a la concentración de cobre y en los materiales se observa bastante débil probablemente debido a la baja concentración de cobre recordando que es aproximadamente del 1%. Adicionalmente para los materiales  $\text{Cu/Grafito}$  y  $\text{Cu/Grafito-TiO}_2$  se puede observar una señal débil cercana a los 380 nm probablemente asociada a las especies  $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$ .<sup>8</sup> Por otro lado, algunos autores mencionan que es posible identificar las señales de  $\text{Cu}^+$  como  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la región visible de 400 a 800 nm como un aumento en la intensidad de las señales de absorción.<sup>10 1</sup>

Finalmente, con la finalidad de completar la caracterización de los materiales se llevó a cabo la determinación de los sitios ácidos en la superficie de los materiales modificados mediante el método de Boehm. La acidez de los materiales es de gran importancia en la propiedades de los catalizadores heterogéneos debido a que estos influyen tanto en la adsorción de los reactivos así como en el mecanismos de reacción. La Tabla 1 muestra la diferencia en esta característica en los sólidos con cobre, en donde se puede observar que el mayor valor lo presenta el  $\text{Cu/Graft}$ , siendo de menor acidez el  $\text{Cu/Graft-TiO}_2$ . La acidez en este tipo de materiales se debe principalmente por los grupos oxigenados como son los hidroxilos, los carbonilos y carboxílicos; sin embargo, estos también representan los principales sitios que interacciones entre las partículas que se soportan o en la estructura de los materiales compuestos; por lo tanto, esto puede ocasionar que se observen variaciones. Es necesario indicar, sin embargo, que la variación que se observa en estos materiales puede ser poco significativa para una posible variación en la actividad catalítica de dichos sólidos.



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

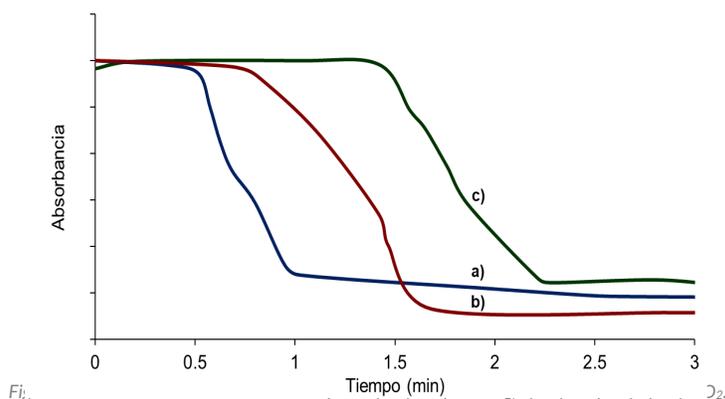
Material	Acides (meq./gr)
$\text{Cu/Graf}$	98
$\text{Cu/Graf-TiO}_2$	79
$\text{Cu/TiO}_2$	84

<sup>9</sup> Komandur V. R., Guggilla V. S., Dhachapally N., Kottapalli K. S., Bojja S., Characterization and Reactivity of Copper Oxide Catalysts Supported on  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ; J. Phys. Chem. B, 109, (2005).

<sup>10</sup> Lie Y., Wang B., Liu S., Duan X., Hu Z.; Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$  photocatalysts for  $\text{H}_2$  evolution from aqueous solution with different scavengers, Applied Surface Science, 324, (2015).

## Prueba Catalítica

En la Figura 4 se observan las curvas de la cinética de transformación del ión del 4-nitrofenol en presencia de los diferentes catalizadores heterogéneos utilizados. Se puede observar que en el sólido  $\text{Cu/TiO}_2$  la transformación comienza después de un minuto y medio de reacción, lo que se puede deber al proceso de difusión y adsorción de dichas especies en la superficie del material, las cuales, una vez adsorbidas inicia la reducción del 4-nitrofenol. En el caso del cobre soportado en grafito se observa que dicho tiempo es menor, lo que probablemente se debe a que el grafito favorece la adsorción de las especies en la superficie. Finalmente, los materiales de cobre soportados en grafito- $\text{TiO}_2$  muestran un menor tiempo de reacción para la conversión de la molécula orgánica. Durante la transformación de una molécula sobre la superficie de un sólido catalítico, existen varios factores involucrados en la cinética y el porcentaje de conversión de los mismo, los cuales incluyen la afinidad durante la adsorción de los reactivos; por lo tanto, la variación del soporte en un catalizador influirá en el transcurso de la reacción. En este caso, se observa que un soporte basado en la combinación de grafito y  $\text{TiO}_2$  provoca que el tiempo de reacción disminuya, lo que se puede deber a que se favorece el intercambio de especies en la interface del material.



## Conclusiones

El grafito es un material que puede ser utilizado como soporte de partículas de especies cobre para ser usados en la catálisis de la reacción de transformación de nitroarenos, con tiempos de conversión menores a los cuatro minutos de reacción. El proceso, aunque ocurre en un ambiente reductor en presencia de boro hidruro de sodio, puede ser usado en el tratamiento de aguas contaminadas con este tipo de compuestos, reduciendo el impacto de los mismos en los ecosistemas y favoreciendo su posterior eliminación de los sistemas acuáticos por métodos más convencionales.

## 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] Adamu H., McCue A. J., Taylor R. S. F., Manyar H. G., Anderson J. A., Simultaneous photocatalytic removal of nitrate and oxalic acid over  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-AC}$  composites; *Applied Catalysis B: Environmental* 217, (2017), 181.
- [2] Madhushree R, Jadan Resnik Jaleel UC, Dephan Pinheiro, Sunaja Devi KR, The catalytic reduction of 4-nitrophenol using  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  nanocomposite, *Applied Surface Science Advances*, 10, (2022), 100265.
- [3] D. W. Lee, L. De Los Santos V., J. W. Seo, L. Leon Felix, A. Bustamante D., J. M. Cole, y C. H. W. Barnes. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. *The Journal of Physical Chemistry B.*, 114, (2010), 5723.
- [4] Philip Bradder, Sie King Ling, Shaobin Wang, y Shaomin Liu. Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, (2011), 138.
- [5] Amandeep S. Bolina, Angela J. Wolff, y Wendy A. Brown, Reflection Absorption Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption Studies of the Adsorption and Desorption of Amorphous and Crystalline Water on a Graphite Surface, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, (2005), 16836.
- [6] Senthil R. A., Selvi A., Arunachalam P., Amudha L. S., Madhavan J., Al-Mayouf A. M., A sensitive electrochemical detection of hydroquinone using newly synthesized  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -graphene oxide nanocomposite as an electrode material, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, (2017), 10081.
- [7] Chowdhury D. R., Singh C., Paul A.; Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis; *RSC Adv.*, 4, (2014), 15138.
- [8] Huang K., Chen Li., Liao M., Xiong J., The Photocatalytic Inactivation Effect of Fe-Doped  $\text{TiO}_2$  Nanocomposites on Leukemic HL60 Cells-Based Photodynamic Therapy, *International Journal of Photoenergy*, 2012, (2011).
- [9] Komandur V. R., Guggilla V. S., Dhachapally N., Kottapalli K. S., Bojja S., Characterization and Reactivity of Copper Oxide Catalysts Supported on  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ; *J. Phys. Chem. B*, 109, (2005), 9437.
- [10] Lie Y., Wang B., Liu S., Duan X., Hu Z.; Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalysts for  $\text{H}_2$  evolution from aqueous solution with different scavengers, *Applied Surface Science*, 324, (2015), 736.