

## “Evaluación de Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como catalizador en la reducción de nitrofenoles”

Sosa, Bettina Marilen <sup>a</sup>; Ferretti, Cristian Alejandro <sup>b</sup>; Vaillard, Santiago Eduardo <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC). CONICET-UNL. Santa Fe, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL). CONICET-UNL. Santa Fe, Argentina.

e-mail: bmsosa@santafe-conicet.gov.ar

### Resumen

Los compuestos nitrofenolados (NPCs) son los agentes contaminantes por excelencia de las fuentes naturales de agua y provienen, principalmente, de descargas de efluentes industriales sin tratamiento. Esto representa una amenaza para el ecosistema circundante, así como también para el ser humano, que puede contraer afecciones graves en distintos órganos, como el hígado, los riñones y los pulmones. Para su remoción, se han empleado diversas técnicas, como fotodegradación, degradaciones bacterianas, entre otras, que resultan ser lentas y poco eficientes. Una vía alternativa implica la reducción de nitrofenoles utilizando catálisis heterogénea. Este método ofrece ventajas como tiempos reducidos y condiciones de reacción suaves, costos bajos y la capacidad de recuperar y reutilizar los catalizadores, denotando una alta eficiencia en el proceso. De este modo, en el presente trabajo, se evaluó la performance en términos cinéticos de carbonitruros (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) impregnados con Ag (1, 2,5, 5 y 10% en peso) como catalizadores en la reducción de los isómeros p-nitrofenol (p-NP), m-nitrofenol (m-NP) y o-nitrofenol (o-NP) a temperatura ambiente mediante espectroscopía UV-Visible, obteniendo como productos finales sus correspondientes aminas fenoladas, las cuales son ampliamente utilizadas en la industria. Los resultados indican conversiones superiores al 80% en el orden de minutos, alcanzándose más rápido en aquellas donde el porcentaje de metal impregnado sobre el soporte es aún mayor, observando de esta forma cómo los impedimentos estéricos propios de cada isómero influyen a la hora de reducirlos.

**Palabras clave:** nitrofenol, aminofenol, carbonitruros, reducción catalítica

### INTRODUCCIÓN

Los compuestos nitrofenolados (NPCs) son uno de los contaminantes más importantes en las fuentes naturales de agua. Su conversión en aminas cíclicas resulta de gran importancia ambiental como así también industrial, dado que estos productos se utilizan como anticorrosivos, tintes y en la síntesis de fármacos<sup>[1]</sup>. El uso de borohidruro de sodio como agente reductor se presenta como una opción simple y efectiva que puede llevarse a cabo en condiciones de reacción suaves. Sin embargo, la reacción se desarrolla lentamente sin la presencia de un catalizador<sup>[2]</sup>. La reducción de los isómeros del nitrofenol permiten evaluar el comportamiento catalítico de los materiales utilizados en dicha reacción. Los carbonitruros (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) destacan como soportes catalíticos debido a sus propiedades fisicoquímicas y termodinámicas excepcionales. La carga de metales nobles sobre su superficie como promotores catalíticos es una de las técnicas más ampliamente utilizadas, siendo Ag el metal seleccionado para la hidrogenación de los NPCs modelos mencionados anteriormente.

### OBJETIVOS

Evaluar la performance cinética de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> impregnado con Ag (1, 2,5, 5 y 10% en peso) como catalizadores en la reducción de los isómeros de nitrofenol a temperatura ambiente mediante espectroscopía UV-Visible, destacando cómo la posición de los grupos funcionales de cada isómero influye en su reducción.

### MATERIALES Y MÉTODOS

El soporte g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se sintetizó mediante tratamiento térmico directo de melamina. Sobre un crisol de porcelana, la melamina fue calcinada a 550°C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo atmósfera de aire, obteniendo finalmente un sólido amarillo. Para la síntesis de catalizadores Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con diferentes proporciones de Ag (1, 2,5, 5 y 10% en peso), cantidades establecidas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se mezclaron con soluciones acuosas de AgNO<sub>3</sub> ajustadas a los porcentajes en peso deseados. Las mezclas se agitaron durante 3 horas y finalmente se calcinaron durante 2

horas a 500°C para alcanzar el estado metálico final. La reducción catalítica de los isómeros p-NP, m-NP y o-NP fue evaluada en fase líquida utilizando NaBH<sub>4</sub> como agente reductor. La evolución de la reacción se monitoreó en el tiempo mediante espectrofotometría UV-Vis, cubriendo un rango de longitud de onda de 250 a 500 nm.

## RESULTADOS

### Conversión catalítica de p-NP, m-NP y o-NP

Para evaluar la performance catalítica de los catalizadores Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre la reducción de NPCs, se realizó un seguimiento mediante espectroscopía UV-Vis de los picos correspondientes a los nitrofenolatos de sodio: para p-NP, el pico de absorción es a 400 nm, para m-NP es a 390 nm y para o-NP es a 415 nm. Estas sales presentan un color amarillo característico que, a medida que progresa la reacción y se forman las aminas, se torna transparente (Fig. 1). Este cambio se refleja en la disminución de la intensidad de los picos de absorción conforme transcurre el tiempo.

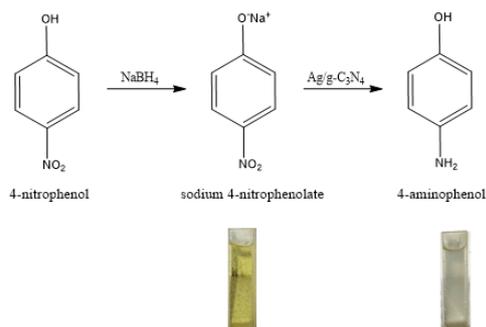


Fig 1. Reacción de conversión de p-NP a p-AP.

Para ilustrar brevemente este comportamiento, en la Fig. 2 se presenta el seguimiento realizado al o-NP, siendo una reacción que, debido a su impedimento estérico, es notablemente más lenta y, consecuentemente, facilita la observación del efecto del catalizador en la reducción del nitrofenolato.

En la Tabla 1, se resumen los tiempos requeridos en minutos para cada isómero llegar a una conversión de referencia del 80% según el tipo de catalizador empleado.

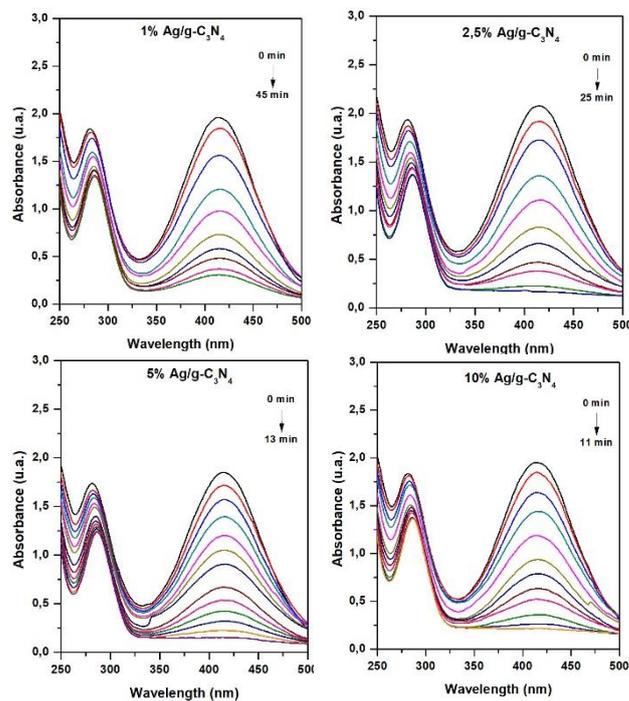


Fig. 2. Reducción de o-NP.

Tabla 1. Tiempo requerido para alcanzar una conversión del 80% (min).

Catalizador	p-NP	m-NP	o-NP
1% Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	7	22	36
2,5% Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	5,9	15	22
5% Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	5,7	11	13,5
10% Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	5,3	10,8	12,8

### Cinética de la reducción catalítica de p-NP, m-NP y o-NP

Un exceso de agente reductor NaBH<sub>4</sub> en relación con las concentraciones iniciales de los derivados del nitrofenol permite asumir que la reacción sigue una cinética de pseudo primer orden. La constante cinética de reacción aparente ( $k'$ ) se determina mediante la ecuación  $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k't$  donde  $C_t$ ,  $C_0$ ,  $A_t$  y  $A_0$  representan las concentraciones y las absorbancias a las longitudes de onda máximas de cada isómero a los tiempos  $t$  y  $t=0$ , respectivamente (Fig. 3).

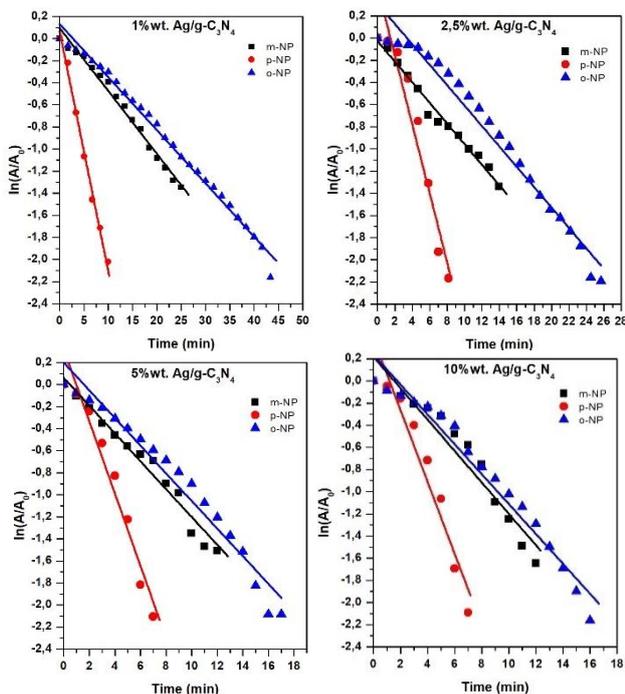


Fig. 3. Ln(A/A<sub>0</sub>) vs t. para cada catalizador.

Estas constantes fueron normalizadas según la masa del catalizador utilizado:  $K_{nor} = \frac{k'}{m}$  donde  $k'$  es la constante cinética aparente y  $m$  es la masa del catalizador utilizada en la reacción (g). Obteniéndose además los coeficientes de regresión lineal ( $R^2$ ) y la desviación estándar (SD) respectivos para cada catalizador, como se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos.

Catalizador	Parámetros	p-NP	m-NP	o-NP
1% Ag/g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	$k'$ (min <sup>-1</sup> )	0,2171	0,05686	0,04808
	$K_{nor}$ (min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	217,1	56,86	48,08
	$R^2$	0,99	0,98	0,99
	SD (10 <sup>-3</sup> )	2,55	0,48	0,29
2,5% Ag/g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	$k'$ (min <sup>-1</sup> )	3,11	0,93	0,92
	$K_{nor}$ (min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	310,6	92,95	92
	$R^2$	0,92	0,99	0,97
	SD (10 <sup>-2</sup> )	1,28	0,11	0,13
5% Ag/g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	$k'$ (min <sup>-1</sup> )	0,3277	0,1262	0,1254
	$K_{nor}$ (min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	327,7	126,2	125,4
	$R^2$	0,96	0,97	0,96
	SD (10 <sup>-3</sup> )	9,79	2,42	2,51
10% Ag/g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	$k'$ (min <sup>-1</sup> )	0,3236	0,1417	0,1348
	$K_{nor}$ (min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	323,6	141,7	134,8
	$R^2$	0,93	0,93	0,97
	SD (10 <sup>-2</sup> )	1,36	0,44	0,25

Por otro lado, el parámetro catalítico Turnover Frequency (TOF) es útil para evaluar la eficiencia

catalítica de un material proporcionando una medida de la cantidad de producto obtenido, expresado en milimoles, por unidad de masa de catalizador y tiempo:  $TOF = \frac{\text{cantidad de producto}}{\text{masa de catalizador} \times \text{tiempo}} [mmol g^{-1} h^{-1}]$ . Como se observa en la Tabla 3, conforme aumenta la carga de Ag, se incrementa la obtención de producto por unidad de masa de catalizador y tiempo. Además, se observa que no hay diferencias significativas entre los catalizadores con 5 y 10% en peso de Ag para cada isómero.

Tabla 3. TOF.

Catalizador	p-NP	m-NP	o-NP
1% Ag/g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	13,95	9,32	4,86
2,5% Ag/g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	15,33	10,82	7,61
5% Ag/g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	16,92	12,65	11,26
10% Ag/g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt.	16,32	13,77	11,93

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El soporte catalítico g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue obtenido por tratamiento térmico y su impregnación con Ag llevada a cabo con facilidad mediante un método eficiente y económico. Estos catalizadores representan una opción de alto interés para la eliminación de NPCs de fuentes de aguas naturales. Conforme aumenta la cantidad de Ag impregnada, la velocidad de reducción se incrementa. Se evidenció que los catalizadores impregnados al 5 y 10% presentan actividades catalíticas similares. Por consiguiente, para futuros estudios se considera utilizar el catalizador con 5% de Ag dado que los costos de la investigación se verán disminuidos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Feng, J., Su, L., Ma, Y., Ren, C., Guo, Q., & Chen, X. (2013). CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles: A simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol. Chemical Engineering Journal, 221, 16–24. doi:10.1016/j.cej.2013.02.009
- [2] Nguyen, T. B., Huang, C. P., & Doong, R. (2018). Enhanced catalytic reduction of nitrophenols by sodium borohydride over highly recyclable Au@graphitic carbon nitride nanocomposites. Applied Catalysis B: Environmental, 240, 337-347. doi:10.1016/j.apcatb.2018.08.035