



Nitreto de carbono grafítico dopado com cobre: um catalisador eficiente para redução de nitrobenzeno a aminobenzeno

Maria T. G. Silva (G)^{1,*}, Jânio S. Almeida (PG)¹, Walker V. F. C. Batista (PQ)¹, Henrique A. J. L. Mourão (PQ)¹

¹ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
maria.tereza@ufvjm.edu.br

RESUMO

O presente trabalho reporta a síntese de um catalisador heterogêneo à base de nitreto de carbono gráfico ($g-C_3N_4$) dopado com cobre preparado via calcinação simples e a sua aplicação na redução catalítica do nitrobenzeno a aminobenzeno empregando boroidreto de sódio ($NaBH_4$) sob condições ambientais. Os materiais sintetizados foram caracterizados por técnicas analíticas, incluindo: DRX, MEV, EDS, FTIR. Os resultados confirmam a presença de espécies de cobre altamente dispersas estabilizadas pelos átomos de nitrogênio de $g-C_3N_4$. O $g-C_3N_4$ dopado com Cu exibiu atividade catalítica significativamente aumentada para a redução do nitrobenzeno a aminobenzeno comparado ao $g-C_3N_4$ puro, com uma taxa de conversão superior a 80% e uma constante cinética de $0,063 \text{ min}^{-1}$. Esses resultados desse demonstram, portanto, que o $g-C_3N_4$ dopado com cobre é um catalisador eficiente para a redução catalítica do nitrobenzeno.

Palavras-chave: $g-C_3N_4$, Cobre, catálise, nitrobenzeno.

Introdução

Catalisadores heterogêneos representam aproximadamente 90% dos processos catalíticos industriais devido ao seu custo-benefício e alta robustez (1). As principais vantagens desse processo são a facilidade de separação dos produtos reacionais e a recuperação do catalisador ao final da reação, o que simplifica os processos químicos industriais. Entre as reações de maior interesse industrial, destaca-se a redução seletiva de compostos nitroaromáticos a aminas aromáticas, uma vez que essas moléculas atuam como intermediários-chave na síntese de fármacos, corantes, polímeros, agroquímicos e diversos produtos químicos de alto valor agregado (1). Diversos metais nobres, como Au, Pd, Pt e Ru, têm sido amplamente estudados devido a elevada eficácia catalítica. No entanto, alto custo e limitada disponibilidade representam obstáculos significativos à aplicação em larga escala, comprometendo a viabilidade econômica de processos catalíticos baseados nesses elementos. Como alternativa, diversos metais com boa relação custo-benefício, incluindo Fe, Ni e Cu, estão atraindo cada vez mais atenção, no entanto, suas formas metálicas ou na forma de óxidos frequentemente enfrentam problemas de uso d aglomeração e desativação durante o uso catalítico (2). Neste contexto, este estudo propõe o uso do nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$), um material constituído exclusivamente por carbono e nitrogênio, como suporte para a complexação de íons de cobre, visando o desenvolvimento de um catalisador seletivo e eficiente para a redução de nitrobenzeno a anilina.

Experimental

Síntese do $g-C_3N_4$ e CN-Cu

O $g-C_3N_4$ puro (CN) foi sintetizada por meio da dispersão de 10 g

de melamina (78,3 mmol) em 150 mL de água destilada a 80°C com 2 mL de ácido nítrico (HNO_3) sob agitação por 2h. Em seguida, a dispersão foi filtrada a vácuo e seca em estufa por 12h. O material foi calcinado em forno mufla a 550°C por 2h em atmosfera de nitrogênio (N_2). O $g-C_3N_4$ dopado com cobre (CN-Cu) seguiu procedimento similar, exceto na adição de 1,5 g (8,54 mmol) de acetato de cobre(II) a suspensão contendo 8,5 g (67,4mmol) de melamina.

As propriedades catalíticas dos materiais sintetizados foram avaliadas na redução do nitrobenzeno. Para tal, 200 μL de uma suspensão dos materiais (1 mg/mL) foram rapidamente adicionados a uma cubeta de quartzo contendo 2,5 mL de uma solução aquosa de nitrobenzeno (25 mg/L) e 200 μL de uma solução de $NaBH_4$ (173 mM). Para garantir uma concentração constante ao longo da reação, foi utilizada uma alta concentração relativa de $NaBH_4$, permitindo uma análise cinética de pseudo-primeira ordem em relação ao nitrobenzeno. O progresso da reação foi monitorado continuamente por espectroscopia UV-Vis usando um instrumento UV-M51 (Bel Photonics).

Resultados e Discussão

A Fig. 1a mostra os padrões de DRX do CN e CN-Cu. Dois picos de difração característicos foram observados no CN puro em $13,1^\circ$ e $27,4^\circ$, indexados aos planos (100) e (002) de $g-C_3N_4$, respectivamente. O pico (100) está associado à separação interplanar das unidades tri-s-triazina, enquanto o pico principal (002) é atribuído ao empilhamento de sistemas aromáticos conjugados entre as camadas de nitreto de carbono (3). Na amostra CN-Cu, a menor intensidade no pico de difração do plano (100) sugere a interação entre os átomos de Cu e as unidades tri-s-triazina. Os espectros FTIR do CN e CN-Cu são mostrados na Fig. 1b. Os materiais apresentaram espectros semelhantes, indicando que a rede a matriz $g-C_3N_4$ foi mantida após a

incorporação de Cu. Na amostra CN pura, as bandas entre 3140–3403 cm^{-1} correspondem aos modos vibracionais de grupos amino terminais (4). As bandas observadas na região entre 1200–1700 cm^{-1} , com picos principais em 1629, 1462, 1325, 1254 e 1171 cm^{-1} , correspondem às vibrações esqueléticas da unidade heptazina (C_6N_7). A menor intensidade observada no espectro do compósito CN-Cu, em comparação ao CN, é atribuída à formação de ligações Cu-N_x, que podem reduzir as vibrações dos anéis de heptazina (4).

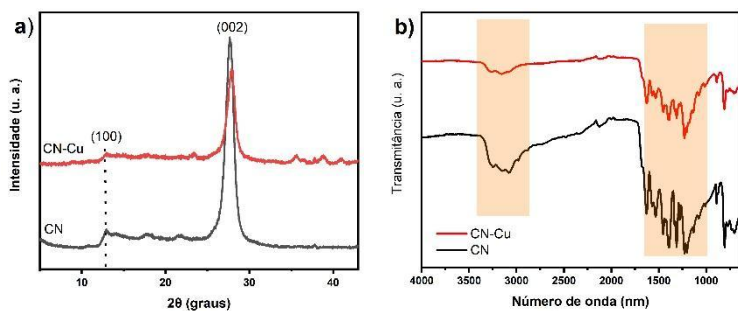


Figura 1. (a) Padrões de DRX e (b) espectros FTIR das amostras CN e CN-Cu.

A Fig. 2 apresenta imagens MEV das amostras CN e CN-Cu. O CN-Cu (Fig. 2a) mostra uma morfologia lamelar típica, enquanto o CN (Fig. 2b) mantém essa característica, mas com estrutura mais fragmentada. Essa alteração é atribuída à maior liberação de NH_3 durante a condensação da melamina na presença do cobre. O mapeamento EDX (Fig. 2c e 2d) confirmam a distribuição homogênea dos elementos cobre e nitrogênio na superfície da amostra CN-Cu.

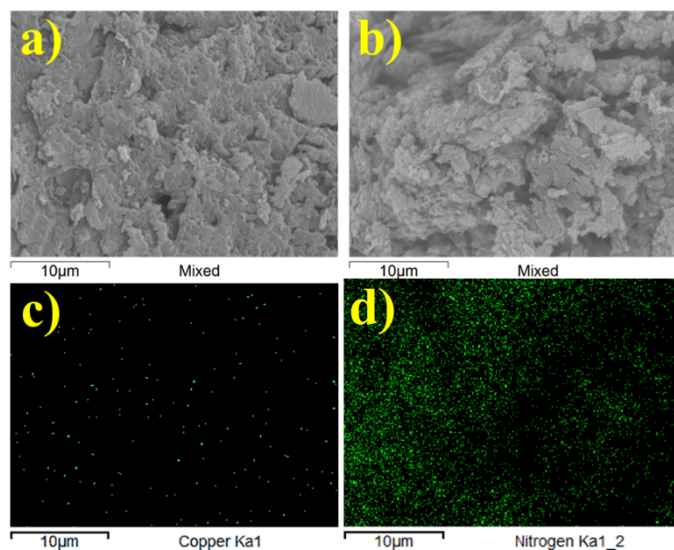


Figura 2. Imagens SEM das amostras (a) CN, (b) CN-Cu, (c) mapeamento elementar EDX do elemento CN e (d) mapeamento elementar EDX do elemento Cu na amostra CN-Cu.

Performace catalítica do CN-Cu

A redução catalítica do nitrobenzeno a anilina, utilizando NaBH_4 como agente redutor, foi adotada como reação modelo para avaliar a atividade catalítica do CN-Cu. Os espectros de absorção UV-vis foram registrados ao longo de 30 minutos de reação. A Figura 3a apresenta os espectros de absorbância do nitrobenzeno na presença apenas do agente redutor NaBH_4 , enquanto a Figura 3b exibe os espectros na presença do CN puro e NaBH_4 . Em ambos os casos, observa-se que a reação de redução não ocorre, uma vez que não há alteração significativa na banda de absorção característica do nitrobenzeno em 267 nm. Comportamento semelhante é observado na Figura 3c, em que o nitrobenzeno está na presença do CN-Cu, porém na ausência de NaBH_4 . No entanto, conforme mostra na Figura 3d, na presença do catalisador CN-Cu e NaBH_4 , a reação de redução ocorre de forma relativamente rápida, evidenciada pela diminuição gradual do pico de absorção do nitrobenzeno em 267 nm e pelo surgimento simultâneo de uma nova banda em 230 nm, atribuída à anilina. Para confirmar a formação do produto, foi

preparada uma solução padrão de anilina (25 mg/L) e foi feita a medida do seu espectro UV-vis. A comparação entre os espectros confirma a formação de anilina, dado o alto grau de semelhança entre os perfis espectrais. Esses resultados fornecem evidências robustas de que o CN-Cu atua como um catalisador eficiente na redução de nitrobenzeno a anilina.

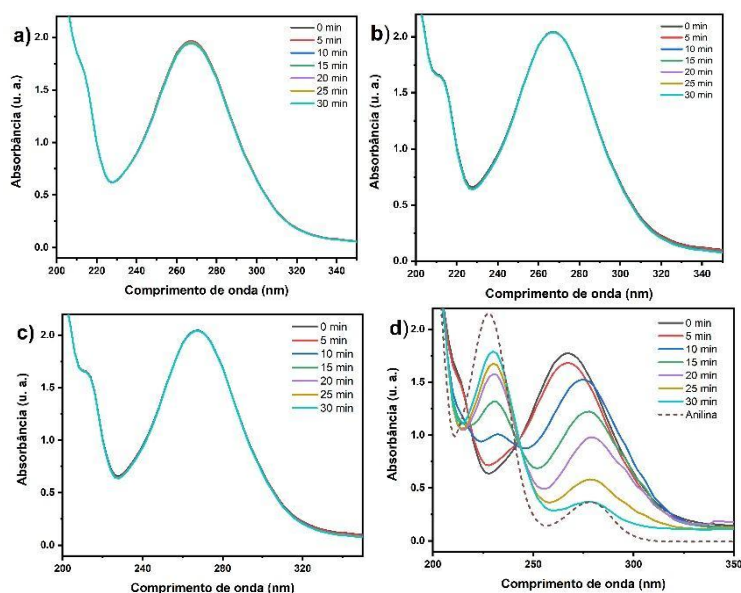


Figura 3. Espectros de absorbância do nitrobenzeno em (a) NaBH_4 , (b) CN + NaBH_4 , (c) CN-Cu e (d) CN-Cu + NaBH_4 .

A Fig. 4a mostra as curvas de degradação do nitrobenzeno na presença da CN-Cu e CN. No sistema catalítico contendo a amostra CN-Cu, 83% de nitrobenzeno foi convertido em anilina em 30 minutos de reação. Como há excesso de NaBH_4 , a reação foi tratada como de pseudo-primeira ordem em relação ao nitrobenzeno, tornando a taxa de redução independente da concentração do agente redutor. Assim, gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo foi obtido com base na variação da absorbância em função do tempo (Fig. 4b). A constante de velocidade (k), obtida a partir da inclinação das curvas obtidas pelo ajuste linear dos dados experimentais, foi estimada em $0,063 \text{ min}^{-1}$. A elevada atividade catalítica da amostra CN-Cu pode ser atribuída ao efeito sinérgico dos íons de Cu complexados na matrix do $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

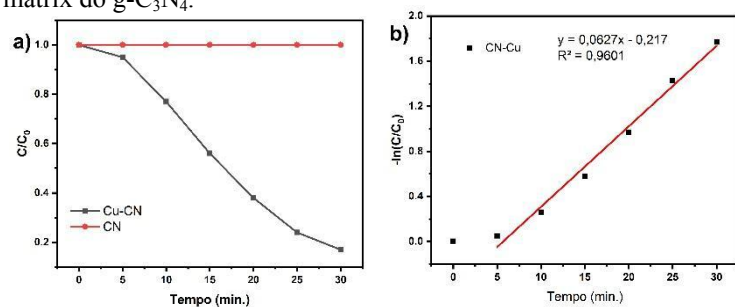


Figura 4. (a) Curvas de degradação do nitrobenzeno e (b) gráfico da cinética de pseudo-primeira ordem da reação com CN-Cu.

Conclusões

A dopagem do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ com íons de cobre foi essencial para aprimorar sua atividade catalítica na redução do nitrobenzeno a anilina, utilizando NaBH_4 como agente redutor. A introdução do cobre resultando em um catalisador seletivo e eficaz. A conversão foi confirmada por espectroscopia UV-vis, e a reação seguiu cinética de pseudo-primeira ordem. Esses dados indicam que o CN-Cu é uma alternativa promissora aos catalisadores à base de metais nobres.

Agradecimentos

Capes, UFVJM, FAPEMIG (drx e mev), FAPEMIG APQ-00889-18

Referências

- W. Batista; T. Cruz, *Appl. Surf. Sci.*, 2025, 708, 163786.
- S. Jayabal, R. Ramaraj, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2014, 470, 369-375.
- D. Gonçalves, R. Alvim, *New J. Chem.*, 2018, 42, 5720-5727.
- J. Almeida, *Mat. Sci. Semicon Proc.*, 2024, 181, 108642.