

Estudio de la actividad catalítica de Ag/Al₂O₃-ZrO₂ sobre la oxidación del M-Cresol

Núñez Francisco, Wang Jin An, Chen Lifang, Flores Sergio Odín

ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Politécnico, s/n, Col. Zacatenco,
México D. F., CP 07738.

jwang@ipn.com

Fecha de aceptación: 31 de julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se estudió la actividad catalítica de catalizadores Ag/Al₂O₃-ZrO₂ en la mineralización de *m*-cresol en un reactor batch a 160 °C. El soporte γ-Al₂O₃-ZrO₂ (1, 5, 10 y 20 wt% ZrO₂) se preparó por la hidrólisis simultánea de la bohemita y de tetrabutóxido de circonio. Las propiedades fisicoquímicas se estudiaron mediante análisis de adsorción de nitrógeno, DRX y la adsorción de piridina. Se observó que el contenido de alúmina inhibe la cristalización de la circonia monoclinica, evitando la aglomeración y la sinterización de las partículas de circonia; provocando un incremento en área del soporte de γ-Al₂O₃-ZrO₂.

Palabras clave: bohemita, CWAO, *m*-cresol.

ABSTRACT

The catalytic activity of Ag/γ-Al₂O₃-ZrO₂ catalysts was studied on the degradation of *m*-cresol in a batch reactor at 160 °C. The physical-chemical properties of the support γ-Al₂O₃-ZrO₂ (1, 5, 10, 20 wt% ZrO₂), prepared by simultaneous hydrolysis of boehmite and zirconium alkoxide, were studied by: XRD, N₂ adsorption and pyridine adsorption. It was observed that the alumina could inhibit the crystallization of zirconia and delay zirconia particles from sintering and agglomerating, leading to an increase of the surface area supports of γ-Al₂O₃-ZrO₂.

Key words: boehmite, CWAO, *m*-cresol.

INTRODUCCIÓN

La creciente presencia de compuestos orgánicos cada vez más tóxicos en las aguas residuales ha rebasado los métodos convencionales de tratamientos de aguas residuales (químicos y biológicos), ya que en algunos casos estos tratamientos suelen ser poco efectivos debido a que ciertos compuestos orgánicos sólo pueden ser oxidados parcialmente y en algunos casos, no sufren modificación alguna, ejemplo de estos son los cresoles, los cuales son tóxicos para la vida acuática y no biodegradables (Janssen y Koene, 2002). La oxidación catalítica por vía húmeda ha demostrado ser eficaz en la degradación de estos contaminantes. Utilizando catalizadores adecuados, la convierten en una tecnología atractiva y rentable (Luck, 1999). Ésta es capaz de convertir la materia orgánica en dióxido de carbono y agua, u oxidarla parcialmente en intermediarios menos tóxicos (Santos *et al.*, 2006).

Es importante mencionar que de los pocos trabajos reportados en la literatura, sobre la degradación de cresoles vía CWAO, éstos se han llevado a cabo utilizando carbón activado ó $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizadores, obteniéndose bajas conversiones y eficiencias en la mineralización de estos compuestos (Santos *et al.*, 2006). La metodología propuesta consistirá en determinar los parámetros de operación adecuados, para la mineralización completa de la molécula modelo (*m*-cresol), utilizando catalizadores de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificado con diferentes porcentajes de ZrO_2 (0, 1, 5, 10 y 20%), en un reactor tipo batch.

METODOLOGÍA

En la preparación del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se utilizó, Boehmita catapal β dispersa en 100 mL de alcohol butílico. Esta mezcla se ajusta a un $\text{pH}=3$, y se agrega el $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ requerido para obtener el porcentaje en peso del ZrO_2 (0, 1, 5, 10 y 20 %), agregando el agua estequiométricamente requerida para la formación del ZrO_2 . Finalmente se secó en un rotavapor y posteriormente se deshidrató en una estufa a 120 °C por 12 h. La muestra se calcinó a 650 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} .

Los catalizadores de $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se prepararon con un 2% de plata. Se adicionaron 100 mL de solución acuosa de AgNO_3 23.5 mM al soporte, ajustando el pH a 6.8 mediante una solución de KOH (0.01-0.1 mol L^{-1}) para precipitar los iones Ag^+ sobre los soportes (Lippits *et al.*, 2007), manteniendo agitación constante. Los sólidos son lavados con 100 mL de agua bidestilada y después se filtraron. Esta operación se repite 4 veces. El sólido se seca a 100 °C por 12 horas y posteriormente se calcinó a 300 °C con un flujo de aire a 60 mL min^{-1} con una velocidad de calentamiento de 2.5 °C min^{-1} . La reducción se realizó en un reactor tubular con un flujo de 60 mL min^{-1} H_2 hasta 300 °C y con una velocidad de calentamiento de 2.5 °C min^{-1} . Finalmente, las muestras se colocan en un desecador con vacío (Taizo *et al.*, 2000).

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un reactor Parr de 500 mL a 160 °C. El procedimiento es el siguiente: Se colocaron 300 mL de solución de 1000 ppm de *m*-cresol y 300 mg de catalizador. El reactor se lleva a la temperatura de reacción 160 °C. La reacción comienza con la adición de O_2 a 15 bares de presión (manteniéndose constante durante el experimento). Los experimentos se llevan a cabo durante 3 horas. La reacción se monitorea por la medición de la composición de la fase líquida como una función del tiempo, tomando alícuotas a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120 y 180 min). El *m*-cresol y los subproductos se analizaron en un cromatógrafo (Varian Saturn) con una columna DB-WAX-1 equipado con un detector FID. A fin de completar el balance de carbono, el carbono orgánico total (COT), se determina usando un analizador 5000TOC Shimadzu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Áreas específicas BET y diámetro de poro

En la tabla 1 se reporta el área específica (BET) y diámetro de poro de los soportes γ -Al₂O₃-ZrO₂ X% calcinados a 650 °C. El área específica de la γ -Al₂O₃ obtenida a partir de la calcinación de la Boehmita es de 161 m²g⁻¹ mientras que la de zirconio es de 25 m²g⁻¹. La adición de circonio a la alúmina muestra un incremento del área específica respecto a la alúmina. Se obtuvieron áreas de 216, 215, 212 y 202 m²g⁻¹ a contenidos de 1, 5, 10 y 20% de ZrO₂. Este incremento en el área específica puede explicarse por el método de preparación en el cual, Zr(OC₄H₉)₄ es adicionado a la Boehmita cuando se encuentra peptizada, este modo de adición del ZrO₂ puede favorecer que ésta se integre a la red de la alúmina. Se observa que el valor máximo de área (216 m²g⁻¹) se obtiene cuando se adiciona 1% de ZrO₂ a mayor contenido, aproximadamente 20% de ZrO₂, el área específica disminuye ligeramente.

Tabla 1. Áreas BET y diámetro de poro del γ -Al₂O₃-ZrO₂ X %

Soporte	Diámetro de poro (Å)	S _g (m ² g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	122	161
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 1%	94	216
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 5%	90	215
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 10%	76	212
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 20%	76	202
ZrO ₂	25	25

Los sólidos Al₂O₃-ZrO₂, presentan diámetro de poros entre 94-76 Å, tamaños menores a la de la alúmina, pero mayor al que se obtiene con ZrO₂. Lo cual puede explicarse por una integración del ZrO₂ en la red de la alúmina.

Difracción de R-X

En los difractogramas mostrados en la figura 1 se observan tres picos en $2\theta = 30, 50.5$ y 60.3 pertenecientes a la forma tetragonal del óxido de zirconio y en $2\theta = 28.3$ y 31.6 donde existe la forma monoclinica (Khaodee *et al.*, 2007), lo cual indica que se tiene una mezcla de la forma monoclinica y tetragonal del ZrO₂. Por otra parte, en el difractograma mostrado para el γ -Al₂O₃ con concentraciones de 0, 1 y 5% de ZrO₂ se observa que sólo éstos presentan los picos correspondientes a la γ -Al₂O₃ ($2\theta = 38, 46$ y 68), lo cual probablemente se debe a que el ZrO₂, se encuentra muy disperso sobre la superficie de éste o que esta forma parte de la red del γ -Al₂O₃. En porcentajes del 10 y 20% se observan ambos picos, los del γ -Al₂O₃ y los correspondientes a la ZrO₂ tetragonal y no aparecen los picos correspondientes al ZrO₂ monoclinico, probablemente se deba a que el γ -Al₂O₃, inhibe su formación. Por otra parte en la literatura se ha reportado que la forma tetragonal del ZrO₂ es la fase más activa (en los óxidos mixtos) en reacciones foto-catalíticas (Yamasakia *et al.*, 2006).

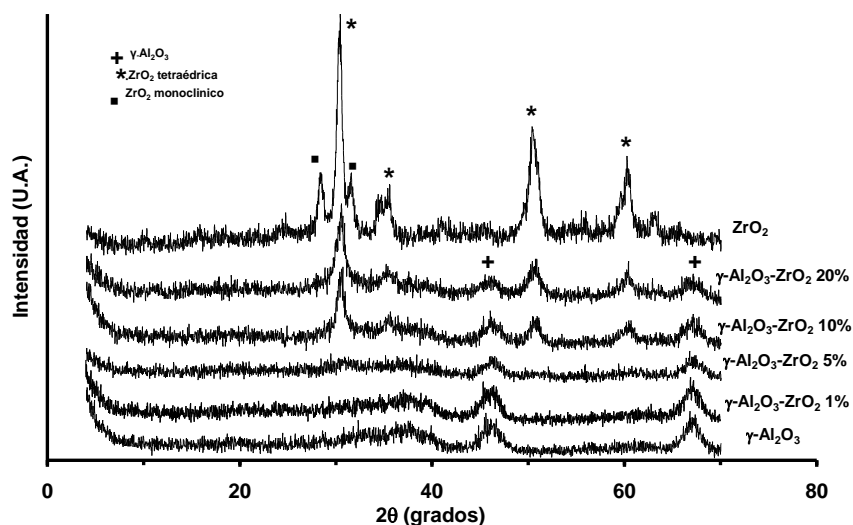


Figura 1. Difractogramas de ZrO_2 y óxidos mixtos, $\gamma-Al_2O_3-ZrO_2$ X % calcinados a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas a una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, preparados por sol-gel modificado.

En el caso de los catalizadores (Figura 2), para la $Ag/\gamma-Al_2O_3$ y $Ag/\gamma-Al_2O_3$ con 1, 5, 10 y 20% de ZrO_2 sólo aparecen los picos correspondientes a los soporte $\gamma-Al_2O_3$ y al ZrO_2 . La plata que debiera aparecer a 38, 44, 65, 78 en la escala 2θ (Bogdanchikova *et al.*, 2002) no se observa, ésto puede deberse a que a esa longitud de onda también aparecen los picos correspondientes al $\gamma-Al_2O_3$ ($2\theta = 38, 46$ y 68), por lo que probablemente la alúmina esté enmascarando a la plata o que ésta se encuentre muy dispersa sobre la uperficie del soporte (Shimizu *et al.*, 2006).

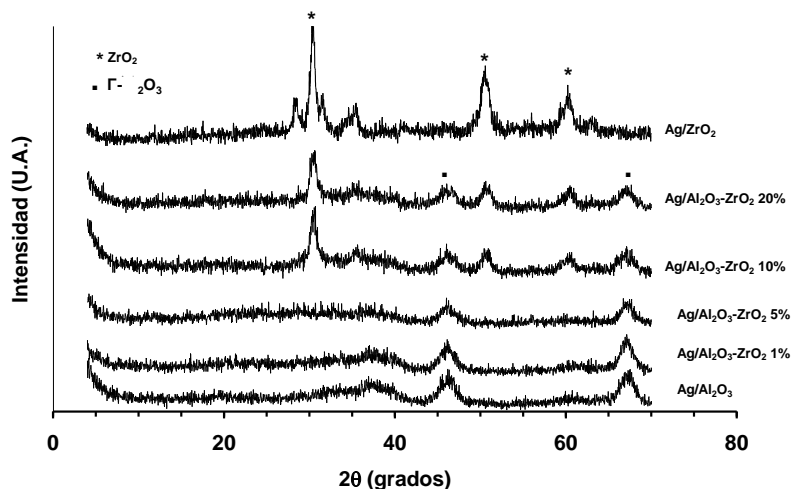


Figura 2. Difractogramas de $Ag/\gamma-Al_2O_3-ZrO_2$ X % oxidado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas a una velocidad de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, preparados por sol-gel modificado.

FTIR con piridina adsorbida

En los espectros mostrados para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3), se observa una banda en 1610 cm^{-1} la cual, es característica de la acidez de Lewis, esta tiende a disminuir con el incremento de la temperatura. La banda presente en 1590 cm^{-1} se asigna a sitios ácidos débiles de Lewis ya que con el incremento de la temperatura desaparece. A 1490 cm^{-1} existe una banda y a 1445 cm^{-1} otra que se relaciona con el hidrógeno enlazado a la piridina muy fuerte, correspondiendo a sitios ácidos fuertes de Lewis. Un pico que aparece a 1532 cm^{-1} se debe a la presencia de los sitios Brönsted.

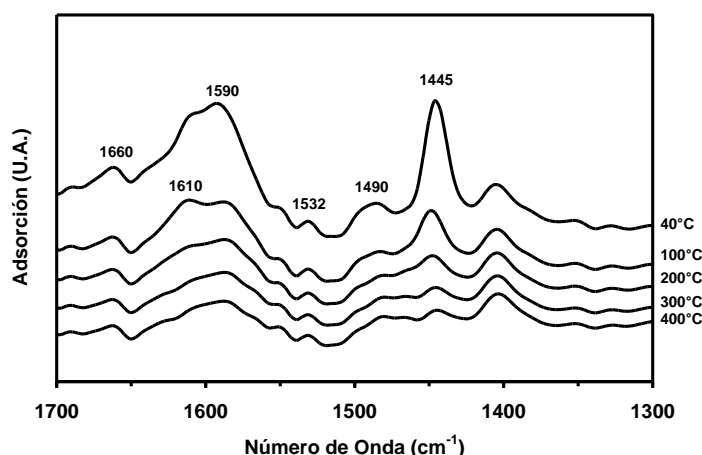


Figura 3. Espectro de FTIR de adsorción de piridina del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Por lo que en los espectros de infrarrojo de los soportes con piridina adsorbida se observan tanto sitios ácidos de Brönsted, como sitios ácidos de Lewis, este mismo comportamiento es observado para los soportes de alúmina con diferentes concentraciones de óxido de circonio (no mostrados).

Reacción de *m*-cresol

En la figura 4, se observa que para todos los catalizadores conforme el tiempo de reacción avanza aumenta la degradación del *m*-cresol y que conforme aumenta la concentración del óxido de circonio se incrementa la mineralización de la materia orgánica, utilizando para ello en el reactor Parr a una $T=160^\circ\text{C}$ y $P=15$ bares. La degradación obtenida es de hasta un 70% para el catalizador con mayor cantidad de circonia ($\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{20\%}$).

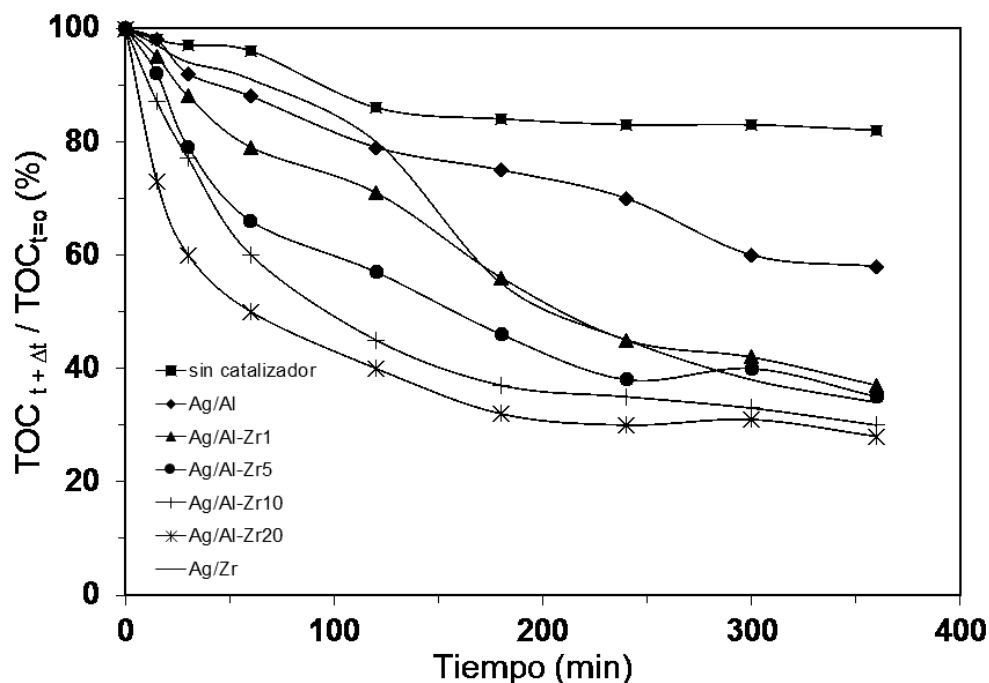


Figura 4. COT normalizada ($COT_{t=\Delta t} / COT_{t=0}$), como función del tiempo de conversión en un reactor Parr, utilizando $Ag-Al_2O_3/ZrO_2$ $X=0, 5, 20\%$; reducido con H_2 , $T=160^\circ C$, $P=15$ bars, $[m\text{-cresol}]_{inicial}=1000$ ppm.

Por otra parte los estudios realizados por cromatografía de gases, para el seguimiento de la reacción del *m*-cresol, utilizando un catalizador de $Ag/Al_2O_3-ZrO_2$ $X=20\%$, a $T=160^\circ C$ y $P=15$ bar, se observó que a un tiempo de retención (*tR*) de 5.41 minutos, aparece un pico correspondiente al *m*-cresol y conforme el tiempo de reacción avanza, el pico del *m*-cresol tiende a disminuir casi en su totalidad (80%), sin embargo aparecen tres picos a *tR* 0.39, 0.48, 4.76 min. Probablemente subproductos del *m*-cresol. Es importante destacar que conforme el tiempo de reacción avanza, los subproductos también tienden a disminuir su concentración, pero no lo hacen en su totalidad.

CONCLUSIONES

En los soportes de $\gamma-Al_2O_3-ZrO_2$, se observa que el área específica aumenta conforme se incrementa el contenido de ZrO_2 , probablemente, debido a la integración del circonio en la red del $\gamma-Al_2O_3$. En los R-X de soportes se observan los picos correspondientes al $\gamma-Al_2O_3$, ZrO_2 forma tetragonal y monoclinica y en los catalizadores $Ag/\gamma-Al_2O_3-ZrO_2$ no se observan los picos correspondientes a la plata. Por otra parte, la acidez que presentan los soportes es tanto Brönsted como Lewis y ésta disminuye con el incremento del contenido de ZrO_2 y temperatura, y en los catalizadores $Ag/\gamma-Al_2O_3-ZrO_2$, se observa una disminución en la acidez con respecto a los soportes. Las degradaciones hechas con *m*-cresol muestran que al aumentar el porcentaje de ZrO_2 se incrementa el porcentaje de degradación de la materia orgánica obteniéndose degradaciones del 70% del *m*-cresol.

REFERENCIAS

- Bogdanchikova N., Meunier F.C., Avalos-Borja M., Breen J.P., Pestryakov A., (2002). *Applied Catalysis B: Environmental*, 36: 287.
- Janssen, L. Koene, (2002). *Chemical Engineering Journal* 85: 137
- Jain S., Sharma M. P., Rajvanshi S. (2011). Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Process. Technol.* 92: 32-38.
- Khaodee W., Jongsomjit B., Assabumrungrat S. (2007). *Catalysis Communications*, 8: 548.
- Luck F., (1999). *Catalysis Today*, 5381.
- Lippits M., Glulio A.C., Niunmenhuys B.E., (2007). *Topics in Catalysis* 44: 1.
- Santos A., Yustos P., Rodríguez S., Garcia-Ochoa F. (2006). *Applied Catalysis B: Environmental* 65: 269-281.
- Shimizu K., Hashimoto M., Shibata J., T. Hattori, A. Satsuma- (2006). *Catalysis Today*, 126: 266.
- Taizo S., Nobuak N., Denis M.and Koji T., (2000). *Journal of Catalysis*, 194: 194.
- Yamasakia M., Habazaki H., Asami K., Izumiya K., Hashimoto K. (2006). *Catalysis Communications*, 7: 24.