

Eliminación catalítica de hollín y tolueno utilizando SrTiO_3 y $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ sintetizados por el método hidrotermal.

S.I. Suárez-Vazquez^{a,b*}, D. Lopez-Serna^a, S. Gil^b, A. Cruz-López^a, A. Giroir-Fendler^b

^a Dpto. Posgrado /Facultad de ingeniería Civil /Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

^b Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement/CNRS / IRCELYON / Université Lyon 1, Lyon, Francia

*E-mail: ssuarezvazquez@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis hidrotermal y caracterización de catalizadores del tipo SrTiO_3 con estructura perovskita y alta área superficial. Se agregó Cu como metal dopante y se evaluaron sus actividades catalíticas en la oxidación de tolueno y hollín. Los resultados de la caracterización estructural demostraron la presencia de la fase SrTiO_3 y algunas impurezas como carbonatos y óxidos de cobre. La adición de Cu promovió la activación del catalizador a menor temperatura durante la combustión de tolueno el cual se atribuye al CuO presente en la superficie del catalizador, sin embargo su comportamiento fue más controlado alcanzado la estabilidad a 430°C en cambio el material sin dopar, fue más activo a mayor temperatura y logró reducir la temperatura de oxidación completa del tolueno en 30°C . Este comportamiento se atribuyó a la posible movilidad del oxígeno en la estructura hacia la superficie. Para el caso de la oxidación del hollín nuevamente el catalizador sin dopar redujo en 30% y 12% la temperatura de oxidación con respecto al Carbón vulcan y al catalizador dopado respectivamente.

Palabras clave: Perovskita, Hidrotermal, Combustión catalítica, Compuestos orgánicos volátiles, Hollín

ABSTRACT

In this work is shown the hydrothermal synthesis and characterization of SrTiO_3 catalyst with perovskite structure and high surface area. Cu was added as metal dopant and its catalytic activity was measured in the oxidation of toluene and soot. Results show the formation of SrTiO_3 in addition with some impurities as carbonates and copper oxides. The addition of Cu as dopant enhanced the catalytic activity at low temperature in the catalytic oxidation of toluene which was attributed to the reduction of CuO from the surface. However, its behavior was more controlled reaching the stability at 430°C , on the other hand the undoped material was more active at higher temperature and it could reduce the total conversion temperature of toluene around 30°C which was attributed to the oxygen mobility from the bulk to the surface. On the other hand, Cu addition reduced again in 30 and 12% the catalytic oxidation of soot against the soot without catalyst and doped sample.

Keywords: Perovskite, Hydrothermal, Catalytic combustion, Volatile organic compounds, Soot

1. Introducción

La contaminación del aire es un problema que se ha venido presentando a nivel mundial y que representa un grave riesgo para la salud humana. Dentro de los principales contaminantes presentes en el aire tenemos los compuestos orgánicos volátiles entre otras emisiones producto de la combustión incompleta de los automóviles incluyendo los motores de diesel.

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles, el tolueno ha sido considerado por la USEPA como uno de los 189 contaminantes más peligrosos presentes en el aire [1]. Por otro lado, es bien sabido que el material particulado, mejor conocido como hollín, muy característico de las emisiones de los motores de diesel es el responsable del smog tradicional de color oscuro presente en la atmosfera. Este tipo de smog es de gran interés ya que debido a su tamaño es fácil de respirar por los seres humanos y causar problemas de salud [2]. Debido a lo anterior, diferentes estrategias para la eliminación de estos dos contaminantes en particular se han propuesto como por ejemplo la biodegradación [3], adsorción [4], catálisis oxidativa [5,6], entre otras.

La catálisis oxidativa ha sido por muchos años una excelente alternativa en el tratamiento de estos contaminantes, sin embargo, el uso de metales preciosos como Pt, Pd entre otros han limitado su uso debido a su alto costo. En los últimos años se viene proponiendo el uso de óxidos mixtos con estructura perovskita como una alternativa para la sustitución de los catalizadores a base de metales preciosos. Xiao et al. [7] sintetizaron LaFeO_3 con estructura del tipo perovskita, reportando que este material posee propiedades como las vacancias de oxígeno y una subred de oxígeno que favorecieron la oxidación de las partículas de carbón y CO. Lopez-Suárez et al. [8] reportaron la eliminación del hollín utilizando SrTiO_3 y MgTiO_3 dopadas con Cu y sintetizadas por el método de sol-gel. Ellos mencionan que el Cu en SrTiO_3 demostró mayor eficiencia del en la combustión catalítica del hollín. Por otra parte, Hernández et al. [9] reportaron un estudio comparativo entre diferentes óxidos con estructura perovskita a bajas P_{O_2} . Entre ellos el $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ demostró una completa oxidación del hollín a baja temperatura comparado con los óxidos $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$. Referente a la oxidación catalítica del tolueno, recientemente Giroir-Fendler et al. [10] demostraron que la

perovskita del tipo LaMnO_3 puede ser utilizada en la completa descomposición del tolueno, además de que su actividad se ve incrementada utilizando soportes del tipo YSZ y TiO_2 . Finalmente Ji et al. [11] reportaron la conversión total del tolueno a temperaturas cercanas a ~~de~~ los 350°C utilizando perovskitas macroporosas del tipo EuFeO_3 utilizando polimetilmetacrilato como molde.

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se reporta síntesis de perovskitas del tipo SrTiO_3 y SrTiO_3 dopada con Cu empleando el método hidrotermal con la finalidad de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y potenciarlas en la combustión catalítica de tolueno y hollín.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los catalizadores

La síntesis de los catalizadores se llevo a cabo por el método hidrotermal a 200°C durante 24h. Los precursores utilizados fueron las correspondientes sales de nitratos de cada metal y en el caso del precursor de Ti se agregó butóxido de Titanio. Cantidades estequiométricas de cada precursor fueron agregadas en un reactor PARR y puesto a tratamiento térmico. Una vez cumplido el tiempo de la síntesis se enfrió a temperatura ambiente y la suspensión resultante fue decantada. El sólido precipitado se lavó con abundante agua destilada y posteriormente se llevó a sequedad por 6 horas a 105°C . Finalmente se realizó un tratamiento térmico a 600°C durante 5h para proseguir con la caracterización del material.

Para el catalizador dopado se empleó el mismo procedimiento que el reportado en el párrafo anterior. Solo que se agregó 4% peso de cobre al inicio de la síntesis.

2.2. Caracterización de los catalizadores

La caracterización se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X (DRX) (Bruker D5005) con radiación $\text{Cu K}\alpha$ para evaluar las fases presentes en la muestra. La caracterización de la superficie se realizó utilizando espectroscopia de fotoelectrones (XPS) Thermo ESCALAB 250 con fuente monocromatizada de $\text{Al K}\alpha$. El análisis textural de las muestras sintetizadas fue llevado a cabo por fisorción de N_2 utilizando micrometrics tristar 3000. Por último la morfología de las muestras fue observada por medio de microscopia electrónica de barrido (JEOL 6490 LV). El contenido de Cu en el material fue

analizado por espectrofotometría de emisión atómica (ICP-OES) (Varian710 ES).

2.3. Evaluación catalítica

La evaluación catalítica de la oxidación de tolueno se llevo cabo en un reactor de tipo U desde temperatura ambiente hasta 450°C. Se utilizaron 100 mg de catalizador, los cuáles se pusieron en contacto con una mezcla de gas (1000 ppm de tolueno y 80 mL.min⁻¹ de aire sintético). CO y CO₂ como productos de la oxidación fueron analizados por medio de un analizador de gas Rosemount Xtreme (Emerson Electric Co.)

En el caso de la oxidación catalítica de hollín se utilizó carbón vulcan como molécula de referencia y para las muestras en estudio se realizó una mezcla entre carbón y catalizador con una relación 1:9 en peso. La mezcla resultante se colocó en un analizador de DTA/TGA (PerkinElmer STA 6000) bajo atmosfera de aire con un flujo de 50 mL/min. Finalmente se aplicó calentamiento con una rampa de 10°C/min hasta 900°C.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica

La figura 1 demuestra los resultados de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas en este trabajo. Se observa en ambos patrones la formación de la fase SrTiO₃ el cuál coincide con la tarjeta PDF- 04-007-0044. Algunas señales adicionales se lograron observar las cuales corresponden con la formación de SrCO₃. La presencia de estos carbonatos como impureza también fue reportada por otros autores durante la síntesis de este compuesto por otras rutas de síntesis [8]. En la muestra dopada con Cu también fueron observados diferentes reflexiones entre 35-40° los cuáles coincidieron con los picos característicos de CuO.

En la figura 2 se presentan los resultados de Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de los materiales sintetizados en el presente trabajo. A 529.1 eV se observa de manera clara la señal correspondiente al oxígeno presente en la estructura del SrTiO₃ [9]. Sin embargo se observas algunas señales débiles a mayores energías de enlace. Al realizar la deconvolución (datos no incluídos) se lograron identificar dos especies de oxígeno adicionales las cuáles se

encuentran a 531.0 eV y 532.5 eV. La primera señal puede ser atribuida al oxígeno presente en el carbonato identificado en la figura 1 o a la presencia de defectos de oxígeno presentes en la superficie de la perovskita [12] mientras que la segunda señal (532.5 eV) corresponde a especies de oxígeno que se encuentran débilmente quimisorbidas en la superficie del catalizador [8].

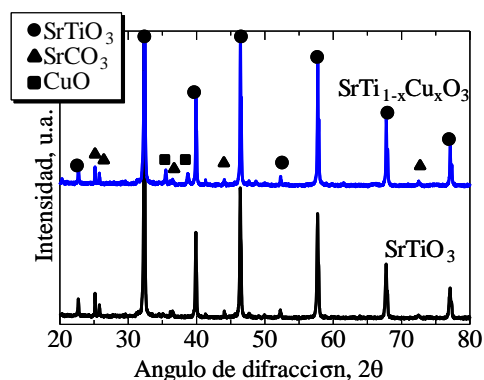


Figura 1. Difracción de rayos X de SrTiO₃ y SrTi_{1-x}Cu_xO₃ sintetizadas por el método hidrotérmal.

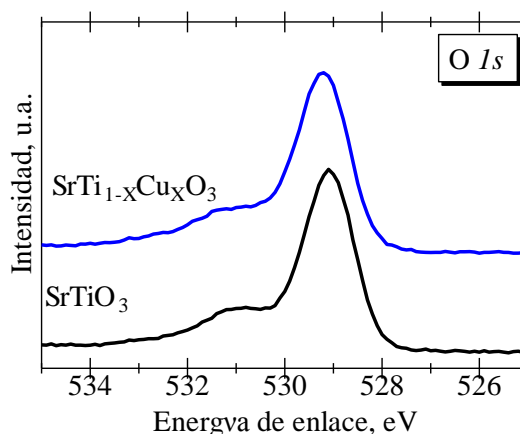


Figura 2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de SrTiO₃ y SrTi_{1-x}Cu_xO₃ sintetizadas por el método hidrotérmal.

En la tabla 1 se demuestra la relación entre el oxígeno quimisorbido y aquel que se encuentra presente en la estructura, observando que no existe una diferencia substancial entre las relaciones obtenidas para las muestras. En la misma tabla se presentan las principales propiedades texturales de las perovskitas sintetizadas en el presente trabajo. Se puede corroborar que las muestras presentan similar área superficial y volumen de poro lo que indica que no existe ningún efecto superficial negativo por la incorporación de Cobre. En cambio si se comparan estos resultados con otros trabajos

reportados anteriormente, los resultados de este trabajo presentan mayor área superficial [8]; lo cuál y se atribuye al método de síntesis.

Tabla 1. Análisis textural y relación $O_{\text{adsorbido}}/O_{\text{estructural}}$ de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\mu\text{p}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$[O_{\text{ads}}/O_{\text{est}}]$
SrTiO_3	28	0.14	0.05
$\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	26	0.14	0.06

El contenido de Cu promedio identificado por ICP-OES fue de 4.48 %peso. Como resultado de la deconvolución de las señales de Cu en XPS (datos no incluidos) se identificó que el 46.5% de este Cu corresponde al metal presente en la estructura de la perovskita. Debido a lo anterior se puede definir el valor de x en $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ como 0.13.

3.2 Evaluación Catalítica

En la Figura 3, se muestra la conversión catalítica de tolueno de las muestras sintetizadas y calcinadas en el presente trabajo. Se puede observar una activación de la muestra dopada con Cu a 300°C; sin embargo al incrementar la temperatura de reacción; la muestra no dopada presenta un incremento abrupto en la conversión de tolueno logrando la conversión completa a menor temperatura con respecto a la muestra que fue dopada. La activación más controlada de la muestra dopada con Cu puede probablemente deberse a la presencia de trazas de Cu en la estructura y CuO en la superficie. La primera especie hace más estable el material y difícil de oxidar. La segunda especie fue evidenciada por análisis de DRX. López-Suárez et al. [8] reportaron la reducción del Cu impregnado en la superficie de SrTiO_3 a temperaturas entre 250-300°C. Además observaron que el Cu que se encontraba presente dentro de la estructura de SrTiCuO_3 era más difícil de reducir. El incremento abrupto de la muestra no dopada puede deberse a algunas vacancias de oxígeno presentes en la muestra las cuales favorecen la movilidad del oxígeno hacia la superficie a mayores temperaturas.

Finalmente en la figura 4 se observa los análisis de DTA que se realizaron a las muestras para la eliminación del hollín. En la figura se observa un pico exotérmico a 670°C cuando la molécula modelo de carbón fue expuesta en

ausencia de catalizador. La presencia de este pico se asocia a la oxidación completa del hollín a alta temperatura tal cuál como fue observado previamente [13]. Una clara reducción en la temperatura de los picos exotérmicos se observó al estar en presencia el hollín con el catalizador. Para el caso de la muestra dopada con Cu se observa que la conversión del carbón a CO_2 se llevó a cabo a 505°C mientras que para la muestra sin dopar se presentó una transformación completa a 445°C.

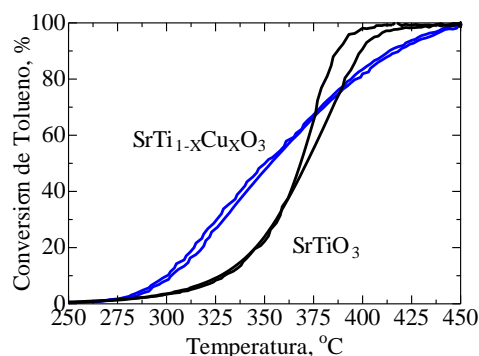


Figura 3. Combustión catalítica de tolueno utilizando catalizadores del tipo SrTiO_3 y $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ que fueron sintetizados por el método hidrotermal.

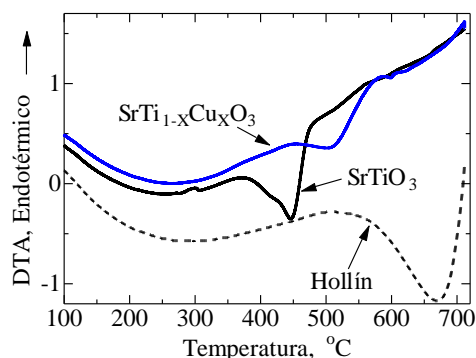


Figura 4. Perfiles de DTA durante la combustión del hollín utilizando catalizadores del tipo SrTiO_3 y $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ que fueron sintetizados por el método hidrotermal

Debido a los resultados mostrados en la figura 4 se puede inferir que el dopaje con Cu ejerce un efecto negativo en la combustión catalítica del hollín. Cabe señalar que los resultados mostrados en el presente trabajo demuestran una conversión del hollín a temperaturas por debajo de los reportado por López-Suárez et al. [8] quienes utilizaron catalizadores similares. Este comportamiento se relaciona con las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados en este trabajo los cuales demostraron tener mayores áreas

superficiales producto del método de síntesis. Es importante remarcar, que los resultados mostrados aquí van en sentido opuesto con lo reportado anteriormente [8] en donde se menciona que la incorporación del Cu ejercía un efecto positivo en la combustión catalítica del hollín, la diferencia con nuestros resultados puede deberse a la diferencia en el agente oxidante utilizado. En este trabajo el oxígeno del aire fungió como agente oxidante y se puede presentar una competencia entre la oxidación del hollín y la del Cu presente en la estructura hacia Cu^{2+} . Esta competencia puede ser la responsable de la menor actividad catalítica en la oxidación del hollín.

4. Conclusiones

Los catalizadores del tipo SrTiO_3 y $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ donde $X = 0.13$ fueron sintetizados satisfactoriamente por el método hidrotermal con propiedades estructurales y áreas específicas superficiales mejoradas comparado con previos reportes.

Para el caso de la oxidación de tolueno, el material SrTiO_3 presentó un incremento abrupto de la actividad catalítica, llevando a una completa conversión del tolueno al menos 25°C por debajo que el material dopado. Este comportamiento se asocia con la presencia de vacancias en el catalizador.

Respecto a la combustión catalítica del hollín, el catalizador no dopado presentó 35 y 12% de disminución de la temperatura de reacción respecto al carbón vulcan y catalizador dopado respectivamente. La explicación del menor impacto del material dopado probablemente puede relacionarse al efecto de los estados de oxidación Cu^0 a Cu^{2+} presente en la estructura y en la superficie del material.

5. Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen al laboratorio de Materiales de la construcción de la facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las facilidades provistas. S.I. Suárez-Vázquez agradece a la red temática de Nanociencias y Nanotecnología del CONACYT y a la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL por proyecto PAIFIC 2015-15.

6. Referencias

1. United States Environmental Protection Agency, The Clean Air Act Amendments of 1990. Office of Air and Radiation.
2. J. Kagawa, *Toxicology*, 181-182 (2002), 349-353.
3. K. Acuna-Askar, M.A. de la Torre Torres, M.J. Guerrero Munoz, M.T. Garza-Gonzalez, B. Chavez-Gomez, L.P. Rodriguez-Sanchez, H.A. Barrera-Saldana, *Water. Sci. Technol.* 53 (2006) 197-204.
4. C. Ma, R. Ruan, *Appl. Clay Sci* 80 (2013) 196-2014.
5. M. Tasbihi, U.L. Stangar, U. Cernigoj, J. Jirkovsky, S. Bakardjleva, N.N. Tusar, *Catal. Today* 161 (2011) 181-188.
6. H. Zhang, J. Wang, Y. Cao, Y. Wang, M. Gong, Y. Chen, *Chinese J. Catal.* 36, 8, (2015) 1333-1341.
7. P. Xiao, L. Zhong, J. Zhu, J. Hong, J. Li, H. Li, Y. Zhu, *Catal. Today* 258, 2 (2015) 660-667.
8. F.E. López-Suárez, S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gomez, B. Ura, J. Trawczynski, *Appl. Catal. B* 93 (2009) 2-89.
9. W.Y. Hernández, M.N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, F. Bosselet and P. Vernoux, *Catal. Today* 258 (2015) 525-534.
10. A. Giroir-Fendler, M. Alves-Fortunato, M. Richard, C. Wang, J.A. Díaz, S. Gil, C. Zhang, F. Can, N. Bion and Y. Guo, *Appl. Catal. B*, 180 (2016) 29-37.
11. K. Ji, H. Dai, J. Deng, H. Zhang, L. Zhang, H. Jiang, *Solid State Sci.* 27 (2014) 36-42.
12. H. Tan, Z. Zhao, W. Zhu, E. Coker, B. Li, M. Zheng, W. Yu, H. Fan, Z. Sun, *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 19184-19190
13. S. Fang, L. Wang, Z. Sun, N. Feng, C. Shen, P. Lin, H. Wan, G. Guan. *Catal. Commun.* 49 (2014) 15-19