

# Combustión catalítica de tricloroetileno empleando zirconia dopada con lantano, hierro y manganeso

Javier Rivera De la Rosa<sup>A,B</sup>, María Aracely Hernández Ramírez<sup>A</sup>, Juan José Ledezma Sánchez<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Facultad de Ciencias Químicas-UANL

<sup>B</sup>CIIDIT-UANL

javier.riverad@uanl.edu.mx



## RESUMEN

*En este trabajo se sintetizaron catalizadores de zirconia pura y zirconia dopada al 0.5 % en peso con La, Mn y Fe, por el método sol-gel, con la finalidad de estudiar el efecto de estos en la fase cristalina de la zirconia ( $ZrO_2$ ). Se encontró que la formación de la fase cristalina monoclinica de  $ZrO_2$  se favorece a 800 °C cuando se utiliza la combinación La-Mn para el dopaje, mientras que la fase tetragonal es promovida por la combinación La-Fe. Las pruebas de actividad catalítica mostraron que la fase cristalina de  $ZrO_2$  estabilizada por La-Fe mejora significativamente la actividad en la combustión catalítica del tricloroetileno. Los catalizadores dopados esta combinación también resistieron un flujo de alta concentración de tricloroetileno manteniendo su actividad catalítica aún al aumentar la temperatura de operación.*

## PALABRAS CLAVES

Dopado, zirconia, sol-gel, tricloroetileno, combustión catalítica.

## ABSTRACT

*Pure zirconia and novel 0.5 wt.% La, Mn and Fe doped zirconia powders were synthesized by the sol-gel method. In order to study the influence of these metals on the  $ZrO_2$  crystalline phase formation. It was found that the  $ZrO_2$  monoclinic phase is favored at 800 °C when a La-Mn doping combination, is used while the tetragonal structure was promoted by a La-Fe dopands. The La-Fe zirconia catalyst resisted the high concentration trichloroethylene flow and kept its activity as the temperature was increased. The catalytic activity tests showed that the  $ZrO_2$  tetragonal phase stabilized by La, Fe doping agents significantly improved the catalytic combustion of trichloroethylene.*

## KEYWORDS

Doped, zirconia, sol-gel, trichloroethylene, catalytic combustion.

## INTRODUCCIÓN

La zirconia es uno de los materiales cerámicos más estudiados debido a su resistencia térmica, así como su estabilidad química y mecánica; además sus propiedades superficiales ácido-base y óxido-reducción simultáneas hacen de este



Artículo basado en la tesis "Combustión catalítica de tricloroetileno empleando zirconia dopada con lantano, manganeso y hierro" de Juan José Ledezma Sánchez, con la asesoría del Dr. Javier Rivera de la Rosa, la cual obtuvo el Premio a la Mejor Tesis de Maestría UANL defendida en el 2008, en la categoría de Ingeniería, Tecnología y Arquitectura, el cual fue entregado en noviembre de 2008.

óxido un material adecuado para muchos procesos catalíticos.<sup>1-3</sup>

Se puede obtener la fase cristalina monoclinica, tetragonal, cúbica o una mezcla de éstas dependiendo del método de preparación y el tratamiento térmico. El método más común para obtener  $ZrO_2$  es mediante pirólisis de cloruro de zirconio o de alcóxidos.<sup>3</sup> La fase cristalina estable es la monoclinica a temperatura ambiente, mientras que la transformación reversible a fase tetragonal ocurre en el rango de 1100-1200 °C; la fase cristalina cúbica sólo se forma a 2373 °C.<sup>4</sup> Ha sido demostrado que el  $ZrO_2$  es un material interesante y muy útil como soporte para catálisis. Perovskitas de La-Mn y La-Fe soportadas sobre  $ZrO_2$  han mostrado buen desempeño en la combustión de metano y la oxidación de  $CO$ .<sup>5</sup>

Catalizadores de zirconia dopados sintetizados mediante el método sol-gel han mostrado alta actividad en la oxidación en fase líquida a baja temperatura del isopropilbenceno.<sup>2</sup> Alifanti y col.,<sup>6</sup> probaron la oxidación total de tolueno en el rango de temperatura de 100–500 °C con perovskitas  $LaCoO_3$  soportadas con 10 a 20% de masa de carga de dopaje, obtenidas mediante impregnación de sustratos de la forma  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ . Estos autores han reportado que para concentraciones de dopaje iguales, la composición del soporte modifica drásticamente las propiedades oxidativas. Gutiérrez-Ortiz y col.<sup>7</sup> estudiaron la eficiencia de óxidos de cerio, zirconio y mezclas  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  como catalizadores para descomposición en aire de compuestos orgánicos volátiles (COVs) clorados simples. Ellos observaron que un aumento notable de la actividad catalítica de  $CeO_2$  podía lograrse a través de un dopaje estructural de este óxido con iones zirconio.

El método sol-gel ha atraído una considerable atención para la preparación de catalizadores, ya que los componentes de los óxidos son mezclados en un nivel atómico y esto genera una distribución uniforme de los metales activos sobre el material de soporte.<sup>8</sup> Las fases cristalinas obtenidas mediante sol-gel dependen de los precursores metálicos utilizados. El término sol-gel se refiere a la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos líquidos, independientemente de la forma final del producto. El método sol-gel es un proceso de multietapas que involucra procesos físicos y químicos asociados con hidrólisis, polimerización, secado y densificación. El

proceso debe su nombre al rápido incremento en la viscosidad que ocurre en un punto particular de la secuencia de las etapas.

La combustión catalítica es una tecnología de control muy efectiva para la degradación de COVs y corrientes gaseosas tóxicas.<sup>9,10</sup> Además, las ventajas para la degradación de compuestos clorados comparadas con la degradación térmica incluyen un consumo de energía menor (bajo costo de operación), bajas emisiones de  $NO_x$  y  $CO$ , así como menor cantidad de productos intermedios de combustión (PICs).

Todas las etapas en el ciclo de compuestos clorados, desde su síntesis, aplicación, reciclaje y disposición final, van acompañadas por emisiones, principalmente como COVs, al ambiente. A pesar de que los metales nobles, principalmente platino y paladio, poseen una alta actividad catalítica para la destrucción de COVs clorados y una alta oxidación de hidrocarburos,<sup>10</sup> la durabilidad de los catalizadores de platino, es afectada en varias formas durante la destrucción de los COVs clorados; los sitios activos pueden ser envenenados o inhibidos, la dispersión del platino puede ser afectada por los halógenos, los cuales pueden reaccionar tanto con el platino como con el sustrato, afectando la integridad del catalizador.<sup>11</sup> Recientemente, de Rivas y col. han realizado la combustión catalítica de contaminantes alifáticos clorados sobre una mezcla de óxidos ceria-zirconia, observando que el mejor desempeño se encuentra en una mezcla 50 y 85% mol de zirconia.<sup>12</sup>

En el presente trabajo se sinterizaron catalizadores base zirconia dopados con La, Mn y Fe mediante el método sol-gel, empleando un alcóxido de zirconio y los correspondientes acetatos como precursores para el dopaje. El material obtenido fue ampliamente caracterizado con el propósito de evaluar y comparar su uso como catalizador para la combustión de tricloroetileno, comúnmente llamado trielina.

## EXPERIMENTACIÓN

### Síntesis

25.6 ml de butóxido de zirconio fueron mezclados con 56.0 ml de n-butanol para la síntesis. Luego se agregó ácido acético glacial bajo agitación magnética hasta alcanzar un pH de 3.0. Soluciones de acetatos-butanol-agua de los agentes dopantes fueron

agregadas gota a gota a la mezcla butóxido-butanol, el dopaje fue establecido en 0.5% base masa de  $ZrO_2$  (todos los precursores fueron de Sigma-Aldrich). La solución fue mantenida bajo reflujo y agitación magnética a 60 °C hasta que se formó un gel. Los geles obtenidos fueron secados a 70 °C para obtener xerogeles, y estos últimos fueron calcinados a 800 °C en un horno eléctrico. Los catalizadores fueron etiquetados como Z ( $ZrO_2$ ), ZL (para  $ZrO_2$  dopado con La), ZLM (para  $ZrO_2$  dopado con La y Mn), ZLF (para  $ZrO_2$  dopado con La y Fe), y ZLMF (para  $ZrO_2$  dopado con La, Mn y Fe).

### Técnicas de caracterización

Los espectros FTIR de los catalizadores fueron obtenidos de la preparación de muestras en forma de discos con KBr, y fueron registrados utilizando un equipo Perkin Elmer Paragon 1000 PC. Los análisis termogravimétricos (TGA) y termodiferenciales (DTA) de los xerogeles fueron realizados en un analizador térmico TA Instruments SDT-2960 con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en aire. Los análisis de fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro Siemens D-5000 con filtro de Ni y radiación Cu  $K\alpha$  en rango  $2\theta$  de 10-90°. La microscopía electrónica de barrido (MEB) fue realizada en un equipo Carl Zeiss DSM950 a 30 kV/50 mA y 9 mm de distancia de trabajo.

Las isothermas de sorción de nitrógeno a 77 K fueron medidas por un equipo Autosorb-1 de Quantachrome Co.; previamente a las corridas de adsorción, las muestras fueron calentadas y desgasificadas a 200 °C, los gases requeridos en el equipo de adsorción ( $N_2$  y He) fueron de ultra alta pureza.

### Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas para la evaluación de la actividad de los catalizadores empleando mezclas de tricloroetileno en aire (1% en volumen)<sup>13</sup> se llevaron a cabo empleando un micro-reactor catalítico tubular en estado estacionario dentro de un horno tubular eléctrico equipado con control de temperatura. La temperatura a la entrada y la salida del reactor tubular fue medida con termopares tipo K. La composición de las corrientes de entrada y salida al reactor fue determinada usando un cromatógrafo de gases HP-5890, equipo con detector de ionización de flama.

Para cada prueba catalítica, el reactor fue empacado con 1 gramo de catalizador. El tiempo espacial fue de 500 hr<sup>-1</sup>. (figura 1)

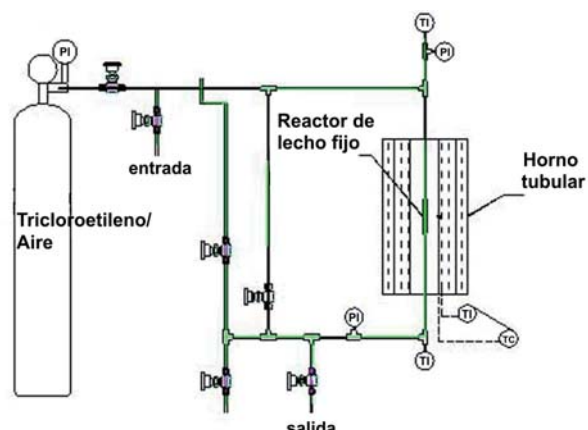


Fig. 1. Sistema de reactor experimental para las pruebas catalíticas.

## RESULTADOS

### Caracterización térmica

Con base en los análisis térmicos de los xerogeles de zirconia pura y dopada, se encontró que todos los xerogeles presentan un comportamiento similar en el TGA (figura 2a), donde la principal pérdida de peso (~20%) se observa entre los 80 y 200 °C. Esta pérdida de peso se asocia con la evaporación de agua y butanol físicamente absorbidos en el xerogel. La segunda pérdida en peso (200-380 °C) se atribuye a la volatilización de los grupos

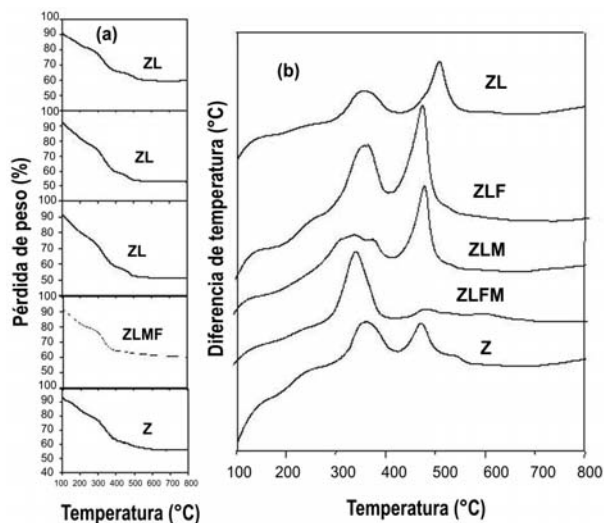


Fig. 2. (a) Análisis termogravimétrico y (b) termodiferenciales de los xerogeles de las diferentes zirconias pura y con dopaje.

residuales del alcóxido de zirconio y al inicio del proceso de la deshidroxilación del sólido. Es típico que la mayoría de los sólidos sintetizados por sol-gel retengan grupos OH aún a altas temperaturas; en este caso, el proceso de deshidroxilación ocurrió entre 380 y 600 °C.

Los análisis DTA (figura 2b), muestran dos picos exotérmicos en la curva DTA para la zirconia pura, los cuales se presentan a 350 y 468 °C. El primer evento exotérmico está asociado a la combustión de los grupos orgánicos residuales, mientras que el segundo, indica un proceso de cristalización de una fase amorfa a una fase cristalina tetragonal.<sup>14,15</sup> Tal aseveración fue confirmada mediante análisis de DRX de las muestras tratadas a 500 y 600 °C. El pico exotérmico a 468 °C, es atribuido al proceso de cristalización de ZrO<sub>2</sub> y se presenta a una temperatura similar en las muestras de ZLF, ZLM y ZLMF y representa la formación de cristalinidad así como una transición de fase. Sin embargo en el material ZLMF, el pico asociado al proceso de cristalización es muy pequeño debido a un proceso lento de cristalización.

En el proceso sol-gel, el modelo de cargas parciales puede ser aplicado a precursores inorgánicos y metal-orgánicos.<sup>16,17</sup> Usualmente, la formación de hidroxiligos M-OH para cationes tetravalentes es común en un pH ácido mientras que enlaces M-OH<sub>2</sub> son

observados en cationes con valencias menores ( $z^+ = 2, 3$ ). En el caso de los precursores alcóxidos de zirconio, los hidroxiligos predominan a pH 3, lo cual causa una condensación via olación, con lo cual se forman varios tipos de enlaces y una red infinita; por lo que el arreglo de una fase cristalina en la zirconia se favorece a baja temperatura (468 °C).

Por otra parte, los agentes dopantes tienen cargas parciales menores, lo cual causa la formación de acu ligandos  $M(H_2O)_6^{z+}$ ; ya que la carga de estos agentes es muy pequeña, por lo que causan un ligero incremento en la temperatura de cristalización comparado con la zirconia pura. Sin embargo, el tamaño catiónico influye en la energía involucrada en la formación de la fase cristalina; la zirconia dopada sólo con lantano, el cual tiene un tamaño más grande que el Fe y el Mn, presenta el proceso de cristalización a una temperatura más alta (505 °C), según puede observarse en la curva DTA. Li Shi y col.<sup>14</sup> reportaron este mismo evento a la misma temperatura cuando sintetizaron zirconia con yttria, teniendo este último un tamaño catiónico similar y la misma carga parcial que el lantano.

La combinación de Fe y Mn con lantano favoreció la difusión de átomos de zirconio para alcanzar un arreglo cristalino de la estructura a baja temperatura (481 °C). La transformación de zirconia tetragonal en zirconia monoclinica es un proceso muy lento que no puede ser observado en las curvas DTA.

### Estudios FT-IR

En la figura 3 se presentan los espectros FT-IR de (a) los xerogeles frescos y (b) los xerogeles calcinados.

Está claro que las muestras presentan las vibraciones típicas Zr-O-C alrededor de 1450 y 1560 cm<sup>-1</sup>.<sup>18,19</sup> Una banda amplia observada entre 3400 y 3650 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones de los enlaces O-H<sup>20</sup> debido al alcohol y agua atrapados en el gel. Una banda de absorción intermedia se presenta a 1028 cm<sup>-1</sup> que corresponde a enlaces C-O.<sup>21</sup> En los espectros FT-IR de las muestras calcinadas puede observarse la desaparición de las bandas asociadas a los grupos orgánicos y grupos OH. La banda más fuerte y representativa entre 500-700 cm<sup>-1</sup>, es atribuida a los enlaces Zr-O.<sup>22,23</sup>

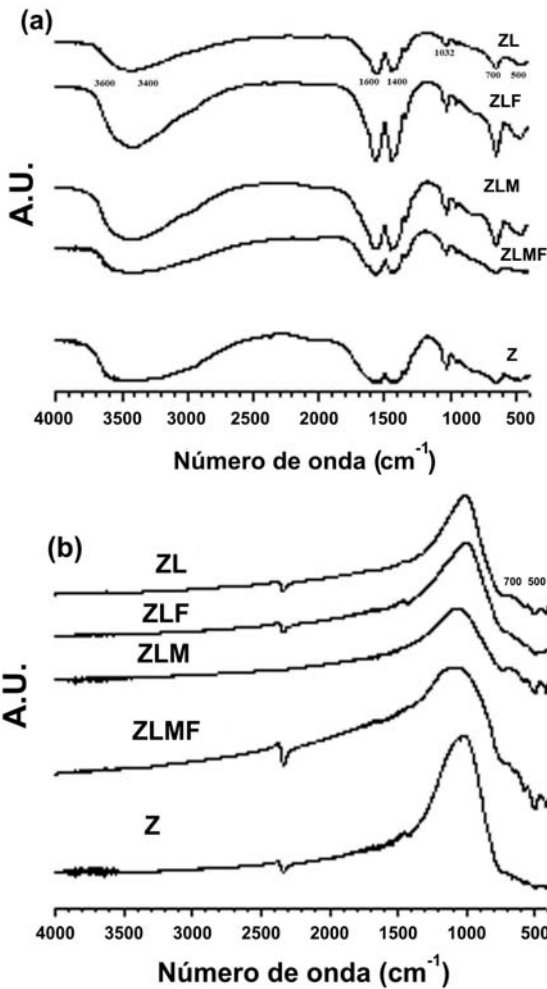


Fig. 3. Espectros de FT-IR correspondientes a los xerogeles frescos (a) y los muestras calcinadas a 800 °C (b).

### Imágenes MEB

En la figura 4 se presentan las micrografías electrónicas de barrido de la zirconia pura y de la triple dopada (ZLMF). La zirconia pura exhibe un tamaño de partícula estimado de 20  $\mu\text{m}$  y cristales bien definidos, mientras que la muestra de ZLMF muestra partículas con forma oval y de 2  $\mu\text{m}$  de diámetro. Es importante notar las diferentes morfologías adoptadas debido a los agentes dopantes, los cuales causan diferentes modos de agregación en los cristales durante la calcinación del xerogel.

### Análisis DRX

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a temperaturas menores a 700 °C muestran las reflexiones características de la fase

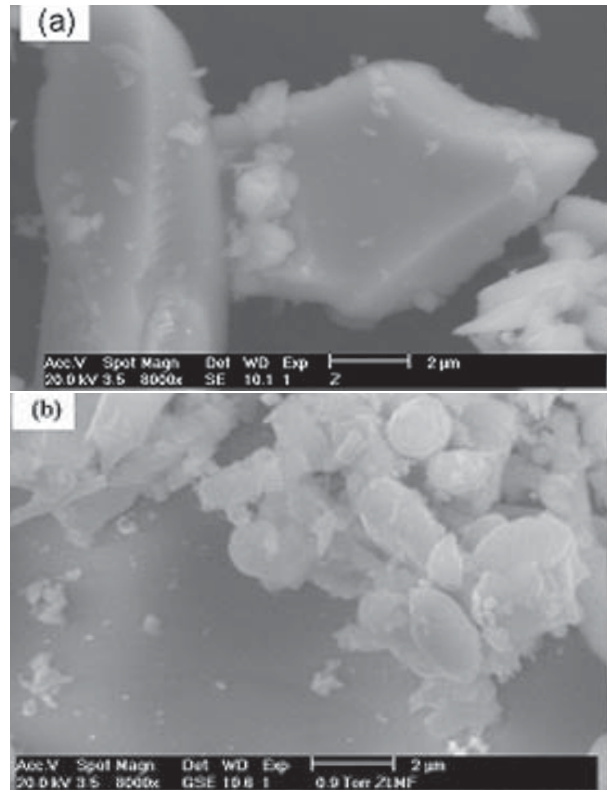


Fig. 4. Imágenes de MEB de muestras calcinadas a 800 °C de (a) zirconia pura y (b) zirconia dopada La, Mn y Fe.

tetragonal. Sin embargo, ya que los catalizadores serían usados en pruebas de combustión catalítica a temperaturas superiores a 650 °C, todos los catalizadores se sometieron a un tratamiento térmico de 800 °C. La figura 5 presenta los patrones de difracción de los catalizadores sintetizados tratados

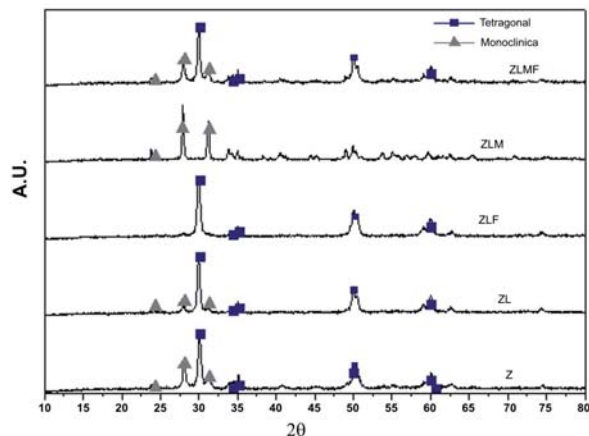


Fig. 5. Patrones de DRX para las muestras calcinadas a 800 °C evidenciando la fases de la zirconia presentes.

a 800 °C. Una mezcla de fases cristalinas tetragonal y monoclinica se observa en Z, ZL y ZLMF; solo el catalizador ZLM presenta las reflexiones correspondientes a la fase monoclinica. Ha sido reportado que la zirconia pura sintetizada por el método sol-gel sólo presenta la fase monoclinica a temperaturas superiores a 1200 °C;<sup>23</sup> en este caso, la combinación La-Mn causa que la fase monoclinica se forme a 800 °C.

En el caso de la zirconia dopada con La-Fe, se puede observar que sólo se presenta la fase cristalina tetragonal; un efecto similar fue reportado por Navio y col.<sup>3</sup> atribuyendo la estabilización de la fase tetragonal a una disminución de la energía libre superficial de ZrO<sub>2</sub> o a la creación de vacancias aniónicas. Es importante enfatizar que la zirconia dopada con La-Mn-Fe exhibe una distribución de fases muy similar al de la zirconia pura.

Kriventsov y col.<sup>24</sup> realizaron síntesis sol-gel de un sistema Fe/ZrO<sub>2</sub>, encontrando que iones de hierro aislados y desordenados se localizaron en la superficie de la zirconia a bajas concentraciones de Fe, arriba de 5% se forma una mezcla de fase tetragonal y monoclinica. A partir de los patrones de difracción de los catalizadores se llevó a cabo la estimación de la constante de celda unitaria por la ley de Bragg (ecuación 1), tomando en cuenta sólo la fase tetragonal. Las ecuaciones 1 y 2 fueron utilizadas para calcular las constantes de celda unitaria (*a* en ecuación 2).

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{1}$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{2}$$

Las constantes de la zirconia dopada son ligeramente mayores que los de la pura, por lo que

se supone que los agentes dopantes se diluyeron en la estructura cristalina.

### Análisis textural a través de isothermas de N<sub>2</sub>

La figura 6 muestra las isothermas de sorción de nitrógeno a 77 K para cada catalizador sintetizado en este trabajo. En la tabla I se presentan los valores de algunos de los parámetros texturales más importantes. Todas las formas de las isothermas pueden ser clasificadas como isothermas tipo IV

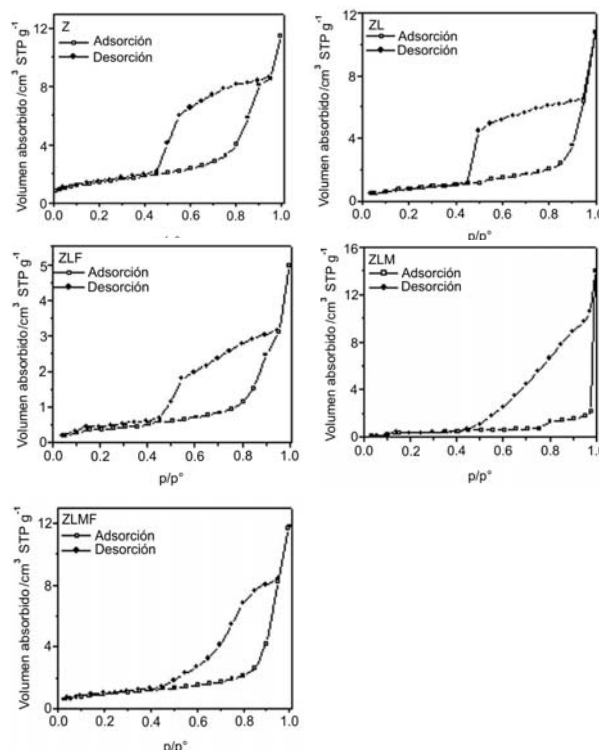


Fig. 6. Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K para cada catalizador sintetizados.

Tabla I. Características de los catalizadores calcinados a 800 °C.

Muestra	T (°C)	Constante de celda unitaria (Å) Fase tetragonal	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	A <sub>t</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Moda PSD (nm)	Tamaño de poro promedio (nm)	Volumen de poro V <sub>p</sub> (mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
Z	468	4.195	5.1	5.0	14.0	15.5	13.2
ZMLF	481	4.209	3.3	3.2	17.3,20,26.4	22.9	12.6
ZLF	473	4.216	1.5	1.7	17.2	19.2	4.8
ZL	505	4.216	2.8	3.0	4.7,17.2,26.3	21	9.8
ZLM	478		1.5	2.1	8.1	59.6	14.9

*A<sub>BET</sub>* es el área superficial calculada por el método BET; *A<sub>t</sub>* es el área superficial medida con el metodo *t*-plot; la moda PSD es la moda del tamaño del poro calculado de la aproximación NLDFT; el tamaño de la cavidad es calculado de la ecuación  $6V_p/A_{BET}$  suponiendo cavidades esféricas.

dentro de la clasificación IUPAC.<sup>25</sup> En forma similar, la mayoría de los ciclos de histéresis son tipo H2 de acuerdo a IUPAC; sin embargo, el ciclo de histéresis asociado a ZLM se asemeja a un ciclo tipo D, de acuerdo a la clasificación de De Boer.<sup>26</sup>

De acuerdo a la forma de los ciclos de histéresis de la sorción de  $N_2$ , la morfología de los poros puede ser clasificada en dos tipos: en un tipo la zirconia pura (Z) así como ZL y ZLF pueden ser imaginados como sistemas con poros en forma de amplias cavidades limitadas por cuellos estrechos. En un segundo tipo, las características texturales de Z y ZLF son similares a las encontradas en Gibbsite-205<sup>27</sup> y en las cuales las cavidades de los poros son creadas dentro del sólido por vapor de agua durante la deshidratación de los geles precursores. A una temperatura crítica (205 °C en el caso de Gibbsite), el vapor de agua comienza a crear amplias cavidades y posteriormente escapa de ellas creando un cuello estrecho cruzando a cavidades circundantes. La percolación aguda mostrada por la curvas de desorción en la muestras alrededor de  $p/p^0=0.5$  indican que se llevó a cabo un fenómeno de cavitación a esta presión. Durante este fenómeno, se forman burbujas por el gas existente atrapado en la superficie del sólido, estando en contacto con la fase condensada; a un valor suficientemente bajo de  $p/p^0$ , las burbujas son liberadas en un proceso de percolación (permitiendo a la fase líquida escapar de los poros).

Por otra parte, los sistemas ZLM y ZLMF pueden concebirse como sistemas con poros en forma de amplias cavidades pero delimitadas por cuellos de diferentes formas. En particular, las isothermas de ZLM corresponden, de acuerdo a de Boer,<sup>26</sup> a una colección de cavidades esféricas con aproximadamente el mismo diámetro, pero que poseen un amplio rango de cuellos interconectados con un tamaño un poco más grande que los mostrados en Z y ZLF.

La distribución de tamaño de poro (figura 7) existente en Z, ZL, ZLF y ZLMF puede ser estimada de las isothermas de adsorción, si se asume que la estructura de los poros consiste en cavidades esféricas rodeadas por pequeños cuellos; la distribución de los tamaños de poros (PSD) de las cavidades existentes en ZLM es prácticamente indeterminable debido al carácter asintótico de las isothermas de adsorción alrededor de  $p/p^0=1$ .

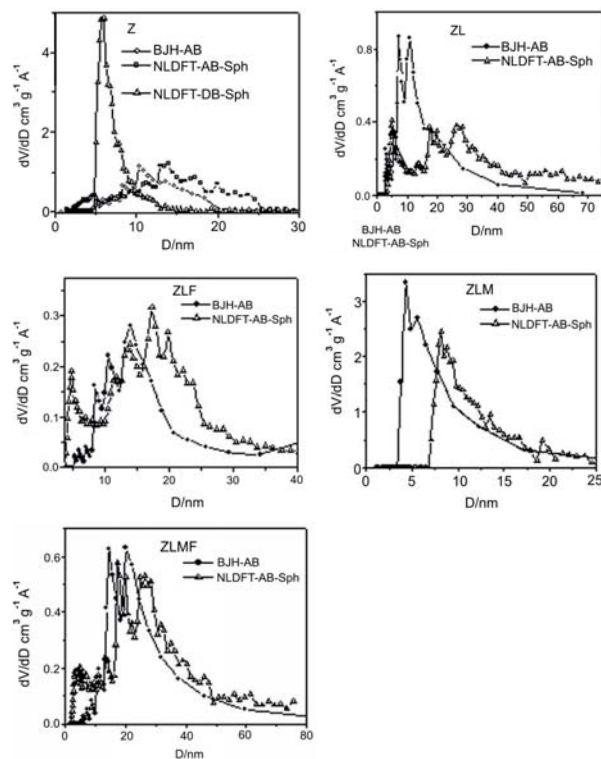


Fig. 7. Distribución de tamaño de poro para los catalizadores sintetizados aplicando los métodos BJH que utiliza los datos de la isoterma de adsorción (AB) o el método NLDFT considerando la isoterma de desorción (DB) o AB con forma cavidades en forma esférica (SPH).

La distribución de tamaño de poro (PSD) de Z, ZL, ZLF y ZLMF puede ser estimada a través del método clásico BJH<sup>29</sup> o por un método mucho más reciente y preciso basado en la teoría de los funcionales de densidad (Non-Local Density Functional Theory, NLDFT).<sup>30</sup>

En el caso de ZLM, la isoterma de desorción puede ser empleada para tener una idea acerca de los tamaños de la diversidad de cuellos rodeando las cavidades. Adicionalmente, para ilustrar que un análisis apropiado de la distribución de tamaño de poro a través de la isoterma de desorción no es factible para una muestra tal como Z; se incluye una comparación gráfica entre las curvas PSD obtenidas de las curvas de adsorción y desorción a través del método NLDFT; la PSD obtenida de la isoterma de desorción presenta una distribución estrecha con tamaños de poros mucho más pequeños que los obtenidos de la curva de adsorción debido a la existencia de un fenómeno de cavitación en los poros de Z.

De las curvas de PSD de Z, ZLF y ZLMF mostradas en la figura 7, es evidente que tanto los análisis por NLFDT y BJH proceden de las isothermas de adsorción y que no son extremadamente diferentes unos de otros como se esperaría en muestras con poros grandes.<sup>30</sup>

En resumen, las isothermas de sorción de N<sub>2</sub> permiten saber que los catalizadores sintetizados en este trabajo corresponden a sólidos porosos denominados como estructuras Tipo I.<sup>31</sup> Estos materiales consisten de dos tipos de poros; uno de ellos tiene tamaños mucho más grandes (cavidades) que una segunda clase de poros (cuellos o gargantas) a los cuales están conectados los primeros; las cavidades más pequeñas tienen por lo menos el doble del tamaño que los cuellos más grandes. Esta relación de tamaños garantiza una absoluta independencia entre los procesos de condensación ocurridos en cada hueco. A bajas presiones de vapor, ocurre condensación en las gargantas o cuellos mientras las cavidades están vacías. Después de que todas las gargantas estén llenas, comienza la condensación en las cavidades de acuerdo al tamaño de cada una. Bajo estas circunstancias, los ciclos de histéresis resultan extremadamente amplios. La curva de adsorción comienza a crecer rápidamente cuando  $p/p^0$  es cercano a la unidad, mientras que en la curva de desorción se presenta una amplia meseta antes que, en un proceso bien definido de percolación se presente un abrupto descenso debido a que se lleva a cabo un fenómeno de cavitación.

Las áreas superficiales específicas de los catalizadores van de un rango de 1.5 a 5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y el tamaño de poro varía de 5 a 60 nm aproximadamente (tabla I), esto significa que una pequeña área superficial tiene una influencia menor en la combustión catalítica del tricloroetileno; por otra parte, el amplio tamaño de las cavidades ya mencionadas pueden facilitar el transporte de reactivos y productos a través de la estructura porosa de los catalizadores base ZrO<sub>2</sub>, lo cual es relacionado a características de percolación y permeabilidad del material.

### Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo empleando cada uno de los diferentes catalizadores sintetizados en este trabajo. La figura 8 muestra la conversión como función de

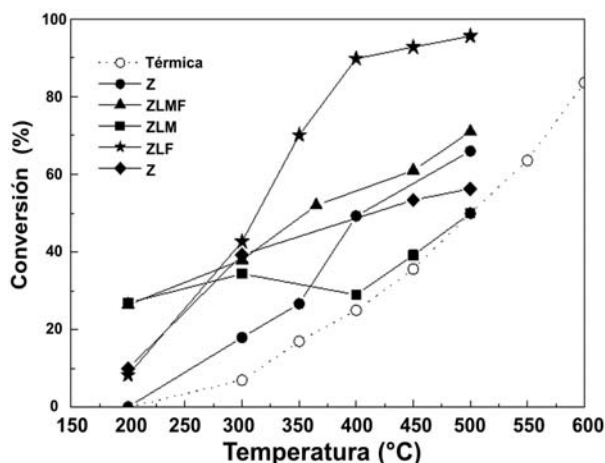


Fig. 8. Desempeño de los catalizadores de zirconia en la conversión de tricloroetileno a 1% volumen en aire a 500 hr<sup>-1</sup> en función de la temperatura.

la temperatura para la reacción de combustión del tricloroetileno. Como comparación también se presenta la curva para la combustión térmica (con sílica inerte) con la finalidad de evaluar la contribución de los catalizadores.

La zirconia pura (Z) no presenta actividad catalítica a 200 °C, ZLF y ZL muestran un 10% de conversión, mientras que ZLMF y ZLM presentan un 28%. El aumento en la conversión es más evidente en los catalizadores a 300 °C; el catalizador Z alcanza un 18%, mientras que los catalizadores dopados alcanzan conversiones de un 34 a 40%, la reacción homogénea o térmica sólo alcanza un 8%.

Por encima de 350 °C los catalizadores cambian su desempeño; la combustión del tricloroetileno tiende a la curva de la reacción homogénea en ZLM y ZL. En cambio es notable que ZL y ZLMF tienen una actividad similar y superior al de la reacción homogénea, pero menor que la del ZLF. Entonces es evidente que el catalizador dopado con la combinación La-Fe es el único que mantiene una actividad catalítica excelente a altas temperaturas. De esta forma, el catalizador ZLF alcanza un 100% de conversión a 500 °C, mientras que la combustión térmica sólo alcanza un 50%. De Paoli y Barresi<sup>33</sup> reportaron que la combustión de tricloroetileno sobre perovskitas LaFeO<sub>3</sub> presentaba un efecto de inhibición causado por una fuerte adsorción de especies cloradas en los sitios activos.



En este trabajo la concentración de tricloroetileno es mucho más alta comparada con otras referencias,<sup>33,34</sup> por lo que es muy posible que los catalizadores de este trabajo hayan perdido su actividad catalítica después de 350 °C, debido a una desactivación por el efecto del flujo continuo de tricloroetileno. El catalizador ZLF muestra el mejor desempeño a altas temperaturas. La fase cristalina, principalmente estabilizada, en ZLF fue la tetragonal de la zirconia. La fase cristalina monoclinica presente en los demás catalizadores, no evidencia un buen desempeño en las condiciones en que se llevó a cabo la combustión del tricloroetileno. El componente manganeso en los catalizadores parece ejercer un efecto desfavorable y además un impacto negativo en las pruebas de combustión del tricloroetileno.

Aunque el área superficial de ZLF es menor que el de Z (tabla I), su alta actividad puede ser causada por el tipo de fase cristalina y la presencia de los agentes dopantes, Fe y La que pueden intervenir en la creación de sitios activos.<sup>35</sup> En las reacciones heterogéneas los mecanismos de adsorción y desorción no son favorecidos por una baja área superficial, pero las características estructurales de los poros favoreciendo la percolación y la permeabilidad pueden explicar la alta actividad catalítica en este experimento.<sup>32</sup>

Las reacciones heterogéneas son favorecidas por un incremento en la permeabilidad. La percolación y permeabilidad sólo son encontradas en poros abiertos, por lo que el valor de la permeabilidad es más alto en macroporos, sólo por razones geométricas. Para los materiales porosos, la reacción puede llevarse a cabo en la superficie de la partícula, incrementando significativamente la cantidad de reactivo que se puede difundir en el interior. Las formaciones amorfas depositadas sobre los nanocristalitos funcionan como sitios de defectos y por lo tanto, sitios activos para la adsorción del compuesto orgánico volátil clorado.

## CONCLUSIONES

Se han preparado y caracterizado catalizadores base zirconia dopados con La, Mn y Fe. La temperatura de cristalización de la zirconia es afectada por la naturaleza y la combinación de los metales dopantes.

La influencia del dopaje ha sido mostrada por análisis de DRX y por análisis de MEB para las

fases cristalinas y la morfología de las partículas, respectivamente. Se obtuvieron nanocristalitos en un rango entre 15 a 70 nm mediante la técnica de síntesis por sol-gel.

La presencia de fases cristalinas, tetragonal y monoclinica, para los diferentes catalizadores depende de la combinación de metales; está claro que la fase monoclinica es favorecida por la combinación La-Mn, mientras que la fase tetragonal lo es por la combinación La-Fe.

Los análisis texturales de los catalizadores permitieron observar las bajas áreas superficiales que poseen los catalizadores, sin embargo, el amplio tamaño relativo de las cavidades presentes en los sólidos facilitan, el transporte de tricloroetileno y productos de combustión a través de la estructura porosa de ZrO<sub>2</sub> durante las pruebas catalíticas.

El catalizador de zirconia dopado con La y Fe (ZLF) resistió las altas concentraciones del flujo de tricloroetileno, además, presentó el mejor desempeño de todos los catalizadores en las correspondientes pruebas catalíticas, atribuyendo a su fase tetragonal de la zirconia predominante.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por proyectos PAICYT 1050-05 y 1249-06 (UANL) y al SEP-CONACYT Ciencia Básica 51389.

## REFERENCIAS

1. Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe. Surface Properties of Zirconium Oxide and Its Catalytic Activity for Isomerization of I-Butene, *J. Catal.* 57 (1979) 1-10.
2. Y. V. Maksimov, I. P. Suzdalev, M. V Tsodikov, V. Y. Kugel, O.V. Butenko, E. V. Slivinky. J.A. Navio, Study of cumene oxidation over zirconia-, titania- and alumina-based complex oxides obtained by sol-gel methods: activity-structure relationships, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 105 (1996) 167-173.
3. J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. Colon, S. G. Botta, M. I. Litter. Preparation and Physicochemical Properties of ZrO<sub>2</sub> and Fe/ZrO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Technique, *Langmuir* 17 (2001) 202-210.

4. S. Chang, R. Doong. Chemical-Composition-Dependent Metastability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> in Sol-Gel-Derived Films under Different Calcination Conditions, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4837-4844.
5. S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta. XAS characterization and CO oxidation on zirconia-supported LaFeO<sub>3</sub> perovskite, *J. of Molecular Cat: A: Chem.* 187 (2002) 269-276.
6. M. Alifanti, M. Florea, S. Somacescu, V.I. Parvulescu. Supported perovskites for total oxidation of toluene, *Appl. Catal., B: Environ.* 60 (2005) 33-39.
7. J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco. Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions, *Appl. Catal., B: Environ.* 65 (2006) 191-200.
8. T. López, M. Álvarez, R. Gómez, D. H. Aguilar, P. Quintana. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,6-trichlorophenol with ZrO<sub>2</sub> and Mn/ZrO<sub>2</sub> sol-gel materials, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 33 (2005) 93-97.
9. M. I. Freidel, A. C. Frost, K. J. Herbert, F. J. Meyer, J. C. Summers. New catalyst technologies for the destruction of halogenated hydrocarbons and volatile organics, *Cat. Today* 17 (1993) 367-382.
10. J. Hermia, S. Vigneron. Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction, *Cat. Today* 17 (1993) 349-358.
11. H. Windawi, M. Wyatt. Catalytic Destruction of Halogenated Volatile Organic Compounds, Mechanism of Platinum Catalyst Systems. *Platinum Metal Rev.* 37 (1993) 186-193.
12. B. de Rivas, J. I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, J. R. González-Velasco. Analysis of the simultaneous catalytic combustion of chlorinated aliphatic pollutants and toluene over ceria-zirconia mixed oxides, *Appl. Catal. A: Gen.* 314 (2006), 54-63.
13. J. J. Ledezma Sánchez. Combustión catalítica de tricloroetileno empleando zirconia dopada con La, Mn e Fe, Master degree Thesis, UANL, (2006)
14. L. Shi, K. Tin, N. Wong. Thermal stability of zirconia membranes, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3367-3374.
15. M. Picquart, T. López, R. Gómez, E. Torres, A. Moreno, J. García. Dehydration and Crystallization Process in Sol-Gel Zirconia: Thermal and spectroscopic study, *J. Therm. Anal. Calorim.* 76 (2004) 755-761.
16. J. Livage. The gel route to transition metal oxides. *J. of Solid State Chemistry*, 64, (1986) 322-330.
17. J. Livage, M. Henry, C. Sánchez. Sol-gel Chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid St. Chem.*, 18, (1988) 259-341.
18. K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. J. Morita. Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds, *Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1465-1468.
19. J. Kim, I. Honma. Synthesis and proton conducting properties of zirconia bridged hydrocarbon/phosphotungstic acid hybrid materials, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3179-3183.
20. P. N. Kuznetsov, L. I. Kuznetzova, A. M. Zhyzhaev, G. L. Pashkov, V.V. Boldyrev. Ultra fast synthesis of metastable tetragonal zirconia by means of mechanochemical activation, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 299-307.
21. K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Plenum Press, New York, 1978.
22. D. A. Neumayer, E. J. Cartier. Materials characterization of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxides deposited by chemical solution deposition *Appl. Phys.* 90 (2001) 1801-1808.
23. Y. Hao, J. Li, X. Yang, X. Wang, L. Lu. Materials Science and Engineering A 367 (2004) 243-247.
24. V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey, Y. U. Maximov, I. P. Suzdalev, M. V. Tsodikov, J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. Colón. Structural determination of Fe-modified zirconium oxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 470(2001), 341-346.

25. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. Reporting data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (4), (1985), 603-619.
26. J. H. de Boer. *The Structure and Properties of Porous Materials*, edited by D. H. Everett and F. S. Stone, Butterworths, London, 1958.
27. B. G. Linsen, A. van den Heuvel. *The Solid-Gas Interface*, Vol. 2, ed. E. A. Flood, Dekker, New York, 1967.
28. E. P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
29. P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6817-6823.
30. B. Coasne, R. J.-M. Pellenq. A grand canonical Monte Carlo study of capillary condensation in mesoporous media: Effect of the pore morphology and topology, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 3767-3774.
31. V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser. Domain complexions in capillary condensation. Part 1.—The ascending boundary curve, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 785-799.
32. F. Romm. *Microporous Media Synthesis, Properties and Modeling*. Publisher New York; Basel : Marcel Dekker, 2004.
33. A. De Paoli, A. A. Barresi. Deep Oxidation Kinetics of Trieline over LaFeO<sub>3</sub> Perovskite Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1460-1464.
34. K. Everaert, J. Baeyens. Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 113-139.
35. N. R. E. Radwan. Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> as promoters on surface and catalytic properties of CuO/MgO system prepared by sol-gel method, *Appl. Catalysis A: General* 299 (2006) 103-121.

Anúnciese en

# Ingenierías

Informes:

Tel: (52) (81) 83294020 Ext. 5854

Fax: (52) (81) 83320904

Correo electrónico: [fjelizondo@mail.mx](mailto:fjelizondo@mail.mx)

Página en Internet:

<http://www.ingenierias.uanl.mx>