

## Oxidación de glicerol en fase acuosa con platino soportado en óxido de titanio

O.L. Granada-Ramírez, M. Gutiérrez-Arzaluz\*, M. Ávila, L. Fernández, J. Aguilar-Pliego,  
V. Mugica-Álvarez, M. Torres-Rodríguez

*Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco  
Av. San Pablo, 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200, México, D.F., México*

(Received: June 8th, 2015; Accepted: February 9th, 2016)

En este trabajo se describe la síntesis de catalizadores de platino soportado en óxido de titanio (Pt/TiO<sub>2</sub>), para la eliminación de glicerol, presente como contaminante en efluentes acuosos, mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica. Se describe la síntesis de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), por el método sol-gel. El Pt se deposita en el TiO<sub>2</sub> mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente en relación de 0.5 y 1.0 % en peso, se estudian las propiedades estructurales y morfológicas tanto del soporte como del catalizador mediante técnicas de caracterización convencionales. Las pruebas de actividad del catalizador en la eliminación de glicerol, se realizan en un reactor por lotes, tipo slurry, y la concentración remanente de glicerol es determinada por UV-vis. Los resultados de actividad muestran una eliminación de glicerol del 90 % a la temperatura de 150 °C, con el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> al 1.0 % en peso.

*Palabras clave:* Óxido de Titanio; Platino; Oxidación Húmeda Catalítica; Glicerol.

In this work, the synthesis of platinum catalyst supported on titanium oxide (Pt/TiO<sub>2</sub>) for the removal of glycerol is described, as a contaminant present in aqueous effluents, by catalytic wet oxidation reaction. Synthesis of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) is by the sol-gel method. The Pt is deposited on the TiO<sub>2</sub> using the technique of incipient wetness impregnation in ratio 0.5 and 1.0 wt%, morphological and structural properties of both the support and the catalyst by conventional characterization techniques are studied. Tests of catalyst activity in the glycerol removal are performed in a batch reactor, slurry type, and the remaining glycerol concentration by UV-vis is determined. Activity results show a removal of 90 % glycerol at a temperature of 150 °C, with the catalyst Pt/TiO<sub>2</sub> 1.0 wt%.

*Keywords:* Titanium oxide, Platinum, Catalytic Wet Oxidation, Glycerol

### Introducción

Actualmente el glicerol es un subproducto en la obtención de biodiesel por lo que se está industrializando en mercados tradicionales como son cosméticos, jabones, productos farmacéuticos y de higiene personal. Ante el aumento de la producción y poco cuidado en la disposición adecuada del glicerol, en algunos casos, éste se ha convertido en un contaminante de las aguas residuales y de los mantos acuíferos, como resultado de algunas actividades humanas, pero principalmente de actividades industriales [1]. Debido a las elevadas concentraciones de este contaminante orgánico en las aguas de desecho, es imposible eliminarlo con los métodos tradicionales (físicos, químicos y/o biológicos), por lo que es necesario recurrir a medios no convencionales para su remoción, como lo es la reacción de Oxidación Húmeda Catalítica (CWO), que ha sido empleada para el estudio de mineralización de muchos otros contaminantes, con el fin de evitar el problema de contaminación en agua potable [2,3].

Los metales nobles son empleados ampliamente para la oxidación completa de compuestos orgánicos a temperatura ambiente y/o bajas temperaturas. Por ejemplo, la oxidación completa de compuestos orgánicos se ha obtenido con catalizadores de metales nobles soportados (Pt, Rh, Pd o Au) y estos han mostrado un progreso significativo en la reducción de la temperatura de reacción, y en particular, el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> resultó ser suficientemente activo para oxidar formaldehído en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, incluso en condiciones

de temperatura ambiente [4,5].

En especial, hay un gran interés en el estudio del Pt, por su gran actividad catalítica para reacciones de oxidación a baja temperatura, por ejemplo, en aplicaciones en catálisis heterogénea en donde, el metal noble se soporta sobre materiales como la titania, nanotubos de carbono o alúmina, entre otros [5,6]. Estos soportes le confieren una buena estabilidad química y mecánica para su uso como catalizadores, además de permitir una buena dispersión del metal. Una característica importante es un buen anclaje sobre el soporte para eliminar la pérdida del metal por lixiviado en reacciones trifásicas, por lo que una opción interesante, es soportar el metal sobre la superficie de óxido de titanio por el método de humedad incipiente.

Es importante resaltar que recientemente se han realizado estudios en la cinética y el mecanismo de foto-oxidación y reacciones de foto-reformado del glicerol, empleando como foto-catalizadores TiO<sub>2</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub> y se ha encontrado que, en presencia de O<sub>2</sub>, la oxidación de glicerol a CO<sub>2</sub> se lleva a cabo fácilmente sobre TiO<sub>2</sub> en un sistema fotocatalítico, y que la velocidad de reacción se incrementa sustancialmente en presencia de partículas de Pt altamente dispersas; por lo que la velocidad de reacción de foto-reformado es muy lenta cuando se usa solo TiO<sub>2</sub> y aumenta significativamente en presencia de platino [6]. El análisis de productos intermedios de reacción y los productos finales en las fases gas y líquido, indican que tanto la oxidación y reacciones de reformado proceden a través de las mismas vías de reacción generales (oxidación del glicerol a CO<sub>2</sub>). Por lo que la oxidación de

\* gam@correo.azc.uam.mx

glicerol a  $\text{CO}_2$  en un sistema fotocatalítico de  $\text{TiO}_2$  puede tener lugar mediante el uso de  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como las especies oxidantes [6,7]. La velocidad de reacción global depende de la naturaleza del oxidante y mejora en presencia de Pt, pero en el catalizador residual se tiene la presencia de especies adsorbidas que envenenan el catalizador [6].

En este trabajo se estudian las propiedades estructurales y morfológicas del platino soportado en óxido de titanio ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ) para ser evaluado en la reacción de oxidación de glicerol en fase acuosa mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica, en un reactor por lotes.

## Experimental

La síntesis del óxido de titanio se realizó en base a el método reportado por Hernández *et al.* [8], la cual se llevó a cabo en una caja de guantes que se evacuó para eliminar la humedad y se inyectó nitrógeno para trabajar en atmósfera inerte. En un matraz de tres bocas se colocaron 25 ml de tetra-isopropóxido de titanio (Aldrich, 99 %) y se comenzó el calentamiento con agitación mecánica hasta alcanzar una temperatura de 75 °C, a continuación se adicionó por goteo una solución compuesta de 25 ml de agua desionizada y 25 ml de 2-propanol (Aldrich), al terminar el goteo de la solución, se dejó el sistema a la misma temperatura durante 3 horas en reflujo y se mantuvo en agitación por 18 horas más. Posteriormente la solución se filtró y lavó con agua desionizada. A continuación el material obtenido se secó a 80 °C durante 48 horas, y se calcinó a 500 °C por 2 horas en atmósfera de aire. Una vez obtenido el soporte de  $\text{TiO}_2$ , se procedió a la preparación del catalizador, para lo cual se impregnó Pt en el  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente en un porcentaje de 0.5 y 1 % en peso, a partir de una solución de ácido hexacloroplátinico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , marca Aldrich al 99.9 %, con un 39 % en peso de Pt). Posteriormente el material se dejó secar temperatura ambiente y se sometió a reducción en atmósfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  durante 2 horas y temperatura de 350 °C.

Se estudiaron las propiedades estructurales y morfológicas tanto del soporte como del catalizador a base de platino mediante técnicas de caracterización convencionales como son: Difracción de Rayos X (DRX) en un difractor X-PERT marca Phillips conectado a un tubo de cobre con longitud de onda de 1.54 Å, con un voltaje de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (EIR-TF) en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Varian modelo Excalibur 3600, realizando los análisis con muestras puras por ATR (Reflectancia Total Atenuada) a condiciones atmosféricas (sin atmósfera controlada), con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y 16 barridos. Esta misma técnica se empleó para el análisis de los catalizadores residuales.

Termo Reducción Programada (TRP) en un analizador modelo BELCAT-B, de la marca BEL Japan Inc, dicho análisis se realizó previo un pretratamiento de la muestra a 350 °C por 2 horas con flujo de He, la termo-reducción se llevó a cabo hasta 700 °C a 10 °C/min con flujo de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  al 5 %; además de determinar la morfología y el contenido del

Tabla 1. Valores de pH determinados a la solución antes y después de los ensayos de reacción.

Ensayo de Reacción	pH Antes	pH Después
0.5 %w Pt/ $\text{TiO}_2$ 80 °C	7.35	6.38
0.5 %w Pt/ $\text{TiO}_2$ 150 °C	7.33	4.37
1.0 %w Pt/ $\text{TiO}_2$ 80 °C	7.36	4.54
1.0 %w Pt/ $\text{TiO}_2$ 150 °C	7.35	4.51

metal por análisis elemental con la técnica MEB/EDE en un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss, modelo Supra 55VP.

Finalmente la reacción CWO de glicerol se llevó a cabo en un reactor por lotes, marca Parr 4848; se estudiaron dos temperaturas de reacción (80 y 150 °C), la concentración de glicerol fue de 100 ppm en un volumen de 200 ml de solución, con una masa de catalizador de 100 mg, una agitación de 600 rpm y una presión de oxígeno de 8 bar, la concentración remanente de glicerol fue determinada por UV-vis. Para determinar el grado de oxidación del glicerol se utilizó la técnica de espectroscopia Ultravioleta visible (UV-vis) mediante el desarrollo de color en la solución de Glicerol, de acuerdo a lo reportado por Keppy *et al.*, en una nota de aplicación de Thermo Scientific [9], la cual permitió la obtención de una curva de calibración que relaciona la absorbancia y la concentración de glicerol en ppm.

## Resultados

La figura 1, muestra los patrones de DRX, del patrón de la anatasa, del soporte ( $\text{TiO}_2$ ) y de los catalizadores con platino al 0.5 y 1.0 % en peso, se observa que las muestras, tras la incorporación de Pt y el tratamiento térmico mantuvieron el mismo patrón de difracción del óxido de titanio en su fase anatasa y en la muestra  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  al 1.0 % en peso, se observan los picos característicos en los ángulos de difracción 2-theta de 40°, 46° y 69°, asociados al Pt en los planos (111), (200), (220), respectivamente [10-11], la baja intensidad de los

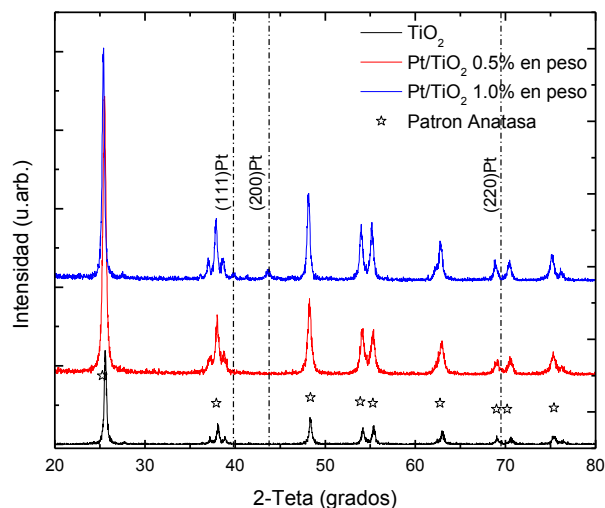
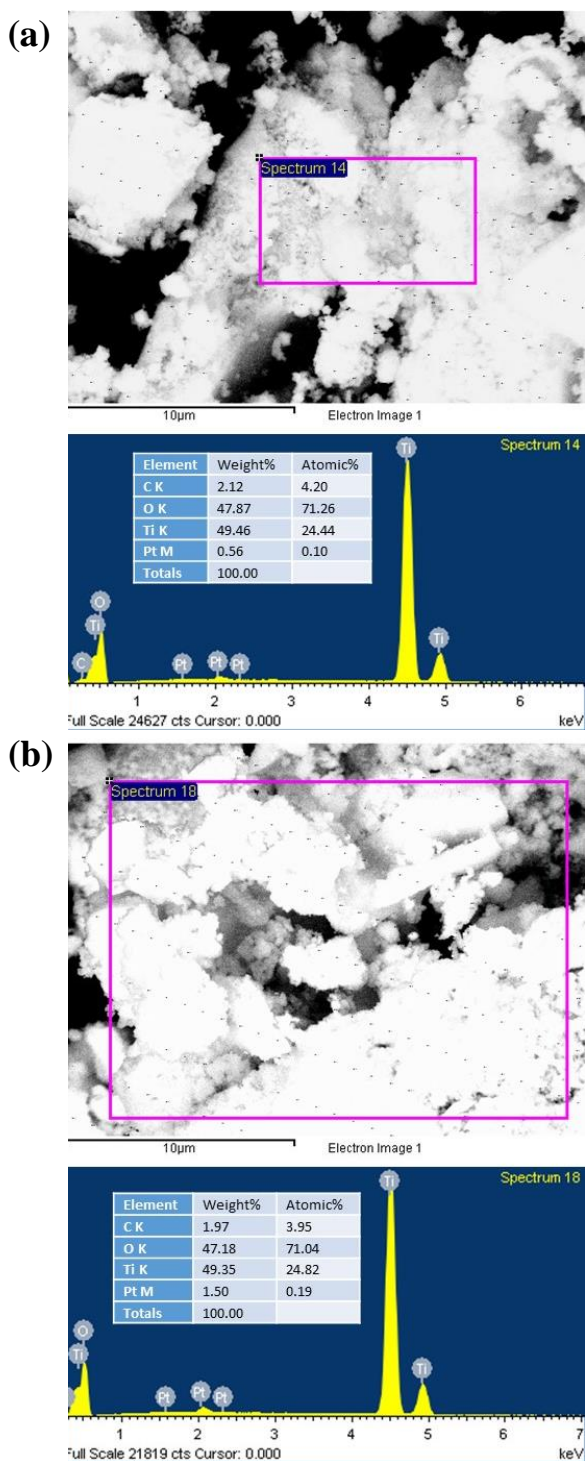
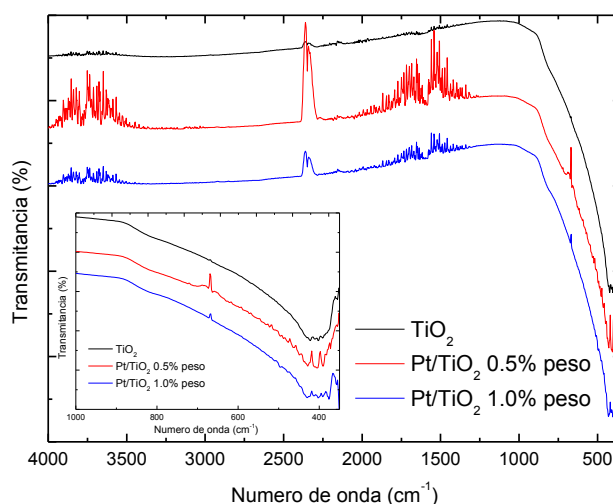


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores a base de Pt al 0.5 y 1 % en peso y del soporte de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 2.** Micrografías de MEB/EDE, a) Pt/TiO<sub>2</sub> al 0.5 % en peso, b) Pt/TiO<sub>2</sub> al 1.0 % en peso.

picos de difracción del Pt, en la muestra Pt/TiO<sub>2</sub> al 0.5 % en peso, puede ser indicativo de que el platino presenta un tamaño de cristal pequeño y además se puede sugerir que probablemente el metal este bien disperso en la muestra [5]. La figura 2, muestra las micrografías de ambos catalizadores junto con el análisis MEB/EDE, en donde se ha podido corroborar la presencia de Pt en torno al 0.56 % en peso para el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> al 0.5 % en peso (ver figura 2a) y



**Figura 3.** Espectros de EIR-TF del TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> 0.5 % en peso y Pt/TiO<sub>2</sub> 1.0 % en peso.

1.5 % en peso, para el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> al 1.0 % en peso (ver figura 2b). El mayor contenido de Pt en la muestra Pt/TiO<sub>2</sub> al 1.0 % en peso, probablemente se debe a que el Pt no este del todo bien disperso en la muestra.

La figura 3, muestra los espectros de infrarrojo del soporte (TiO<sub>2</sub>) y de los catalizadores impregnados con Pt tanto al 0.5 y 1.0 % en peso, se aprecian bandas anchas desde aproximadamente 900 a 420 cm<sup>-1</sup>, característica de los enlaces Ti-O-Ti, tal como lo reportan Mardare *et al.* y otros autores [12-13], esta banda amplia e intensa se debe al modo stretching y presenta un máximo aproximadamente a 400 cm<sup>-1</sup> que se intensifica con el aumento en la carga metálica, este cambio está relacionado con la formación de vibraciones Ti-O-M [13]. El ruido vibracional en torno a 1600 cm<sup>-1</sup> puede corresponder al modo de vibración de flexión del enlace O-H de moléculas de agua quimisorbidas y la intensidad de estas bandas de los grupos O-H en la superficie de TiO<sub>2</sub> generalmente se intensifica por la presencia de metales, en este caso del Pt.

Los análisis de TRP se muestran figura 4, en donde se observan las temperaturas de reducción del soporte y de los catalizadores, mostrando que existe una primera reducción del soporte a temperatura de 110 °C, un segundo pico de reducción a 480 °C y un tercer pico de reducción a 600 °C, mientras que para el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> al 1 % en peso, el primer pico se encuentra a 60 °C, el segundo a 325 °C, un tercer pico a 425 °C, un cuarto a 560 °C, un quinto en 620 °C. El pico de consumo de hidrógeno alrededor de 60 °C corresponde al complejo superficial de oxidorplatino, el pico a 325 °C puede estar asociado a la reducción de cristalitas de PtO<sub>x</sub> superficial a platino metálico y el pico alrededor a 425 °C puede atribuirse a la reducción de oxígeno superficial de TiO<sub>2</sub>. Esos resultados sugieren que la presencia de Pt facilita la reducción de especies de oxígeno sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> [14].

Las especies oxidoradas de platino (PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>) pueden formarse durante el secado y calcinación, debido a que iones de cloro residual permanecen sobre la superficie del soporte después de la síntesis del catalizador, especialmente

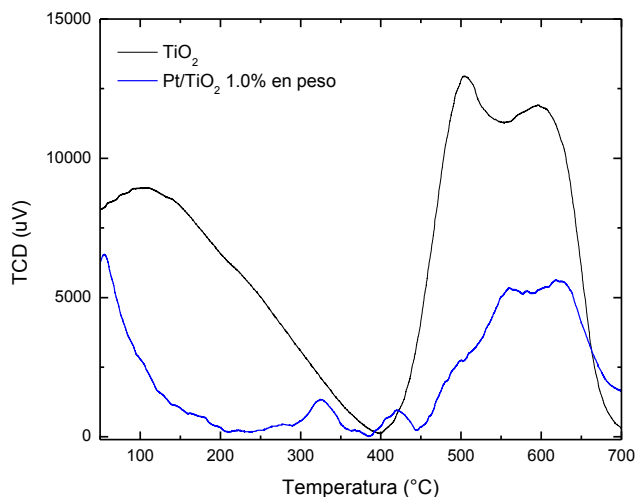


Figura 4. Termogramas de TRP del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{Pt/TiO}_2$  1.0 % en peso.

catalizadores preparados por impregnación húmeda con solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . La presencia de estas especies también han sido observadas en investigaciones reportadas por Hwang *et al.* [15] quienes reportaron que estas especies se reducen en el rango entre 127 y 300 °C, como es el caso de la muestra  $\text{Pt/TiO}_2$  al 0.5 % en peso (no presentado aquí).

También, se sabe que el dióxido de titanio se reduce parcialmente a especies  $\text{TiO}_{2-x}$  en presencia de hidrógeno a altas temperaturas (por encima de 400 °C), por lo que en el catalizador de Pt al 1.0 % en peso, por arriba de los 400 °C se observan 3 picos: 425 °C, 560 °C y 620 °C; éste proceso de reducción para el  $\text{TiO}_2$  se promueve por la presencia de partículas de metal dispersas y se cree que alcanzan a originar el efecto conocido como Fuerte Interacción Metal-Soporte (SMSI por sus siglas en inglés) [7,16].

#### CWO de glicerol

La figura 5(a), muestra el efecto de la temperatura en la reacción, dicha reacción se llevó a cabo con el catalizador  $\text{Pt/TiO}_2$  con 0.5 % en peso de Pt, se observa una mayor conversión a 150 °C, inclusive en los primeros 30 minutos se presenta una gran diferencia en el porcentaje de conversión, pues a 80 °C solo se presentó un 10 % de conversión aproximadamente y a 150 °C aproximadamente el 80 %, lo que nos da idea de que la velocidad inicial de reacción es muy alta cuando se trabaja a 150 °C, también es evidente que a esta temperatura, el porcentaje de conversión no cambia después de los primeros 60 minutos de reacción, por lo que permanece constante, debido probablemente a desactivación del catalizador por envenenamiento.

El efecto de la temperatura sobre la reacción llevada a cabo con el catalizador  $\text{Pt/TiO}_2$  al 1.0 % en peso de Pt se muestra en la figura 5 (b), al igual que el gráfico anterior, se observa mayor conversión a una temperatura de 150 °C, tanto en los primeros minutos de reacción como a tiempos finales, en comparación con el catalizador con 0.5 % en peso de Pt mostrado en la figura 5 (a), se puede observar una mayor conversión de glicerol, dado que después de 150 minutos de reacción, se logró una conversión de 90 % aproximadamente,

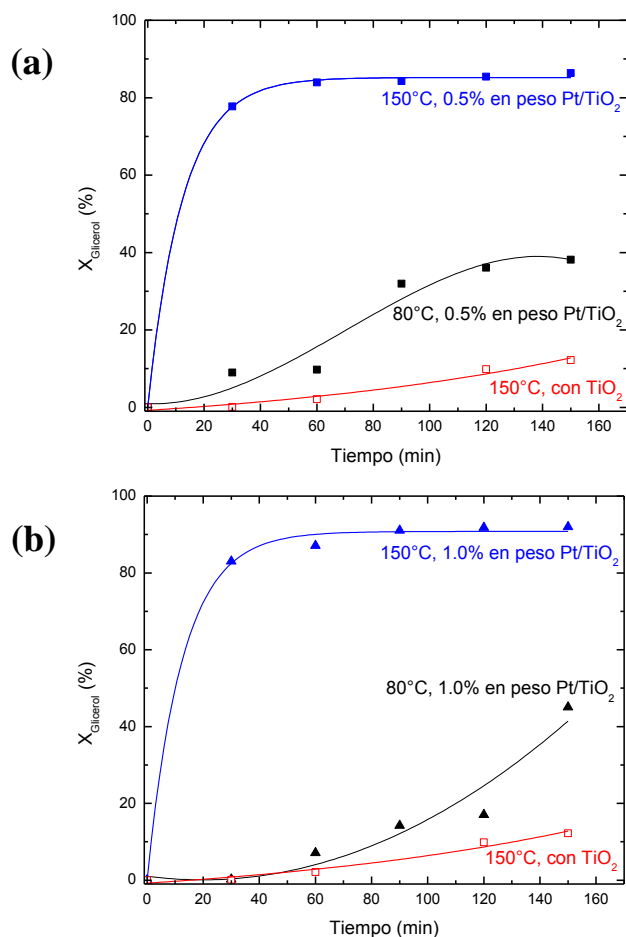
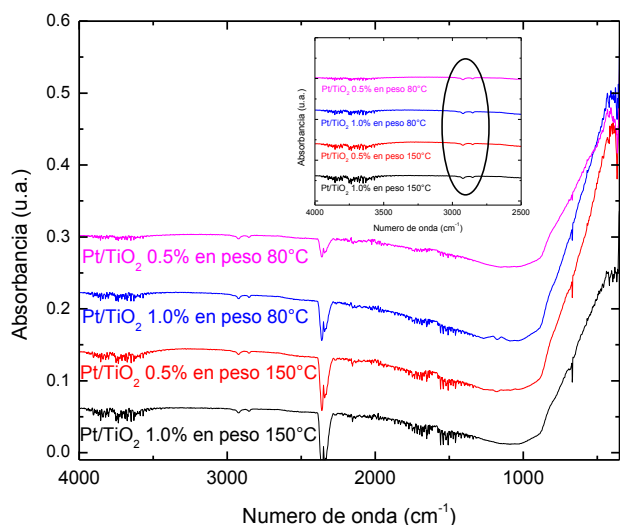


Figura 5. Efecto de la temperatura de reacción en la CWO del glicerol, a)  $\text{Pt/TiO}_2$  0.5 % en peso, b)  $\text{Pt/TiO}_2$  1.0 % en peso.

que es un 10 % más que en la reacción anterior.

Y dada la tendencia de la curva se observa a 150 °C, que la velocidad inicial de reacción es aún mayor para el ensayo de reacción realizado con el catalizador de 0.5 % en peso de Pt, y nuevamente se presenta, que después de los primeros 30 minutos la conversión casi no cambia, efecto contrario al que se observa en el otro ensayo (80 °C) en donde se presenta un incremento pequeño en la conversión conforme se incrementa el tiempo de reacción, aunque después de dos horas y media de reacción solo se convierte el 40 % del glicerol.

Durante los ensayos de reacción no fue posible identificar los productos de reacción en fase líquida, o sea, los productos secundarios en solución, ni la formación de  $\text{CO}_2$ , pero dado lo que se reporta en la literatura, muy probablemente se obtuvieron ácidos carboxílicos como productos secundarios, aspecto que se puede corroborar por los valores de pH que se determinaron a las soluciones de glicerol antes y después de reacción y que se presentan en la Tabla 1. Los posibles productos de reacción, dado el pH obtenido para los ensayos, sobre todo a 150 °C, pueden corresponder a ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, o acetol, acetaldehído, etanol o metanol, principalmente, tal como lo reportan diferentes autores [6,17].



**Figura 6.** Espectros de EIR-TF de los catalizadores residuales de la CWO de glicerol.

Un aspecto que es muy importante resaltar, es que la mayoría de los trabajos publicados para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en efluentes acuosos, en los que emplean catalizadores soportados a base de Pt como fase activa, siempre reportan depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador tras los ensayos de eliminación del contaminante [5-7] y en este trabajo el análisis por EIR-TF de los catalizadores residuales muestra la presencia de pequeñas bandas de carbón hidrogenado sobre la superficie del catalizador, (ver figura 6), de acuerdo a lo reportado en la literatura la banda en torno a  $2960\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la presencia de enlace  $=\text{C-H}$  de carbón alifático, que puede ser el responsable de la desactivación del catalizador en los ensayos de reacción realizados a  $150\text{ °C}$  [18].

Por otra parte, es importante resaltar que en el estudio realizado por Panagiotopoulou *et al.* [6] para la fotodegradación de glicerol en fase acuosa con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Pt/TiO}_2$  en suspensión, si reportan por estudios de infrarrojo la formación de especies adsorbidas de diferentes productos secundarios sobre la superficie de los catalizadores residuales, efecto que no fue observado en este estudio, en el que se hizo uso de la CWO, dado que se tuvo una oxidación eficiente de los posibles intermediarios de reacción adsorbidos sobre el catalizador durante la reacción, probablemente por la cantidad de oxígeno disuelto en el medio de reacción.

## Conclusiones

Los resultados de caracterización de los catalizadores mostraron que tanto el método sol-gel, con el que se preparó el soporte, como el método de impregnación del platino, resultaron eficientes para tal fin.

La reacción de CWO de glicerol con los catalizadores de 0.5 y 1.0 % en peso de Pt, permitieron altas eliminaciones del contaminante; el ensayo realizado a  $150\text{ °C}$  y el catalizador con 1 % en peso de Pt, fue el que mostro mayor eliminación de contaminante por lo que se puede concluir que estas son las condiciones de reacción mejores, pues se logró una conversión de aproximadamente 90 % de glicerol. En los diferentes ensayos de reacción realizados en este estudio se pudo corroborar por EIR-TF, que no hay especies adsorbidas en la superficie del catalizador, pero si la presencia de depósitos carbonosos de naturaleza alifática que desactivan el catalizador.

## Agradecimientos

Omar L. Granada Ramírez agradece la beca CONACyT y los autores agradecen al CONACyT, por el apoyo otorgado para el financiamiento de este proyecto a través del proyecto de Ciencia Básica 2008, en la modalidad de Jóvenes Investigadores. Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

## Referencias

- [1]. C. Pestana, A. Guerra, G. Ferreira, C. Turci, C. Mota, *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, 100 (2013).
- [2]. S.K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D.B. Akolekar, S.C. Grocott, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 1221 (2006).
- [3]. L. Mingming, J. Guolin, X. Xun, H. Bo, W. Yang, M. Dongfang, *Recent Patents on Chem. Eng.* **6**, 79 (2013).
- [4]. X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen, *Appl. Catal. B: Environ.* **81**, 115 (2008).
- [5]. C. Zhang, H. He, K. Tanaka, *Appl. Catal. B: Environ.* **65**, 37 (2006).
- [6]. P. Panagiotopoulou, E.E. Karamerou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* **209**, 91 (2013).
- [7]. P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. Kondarides, S. Boghosian, S. Tauster, *J. Catal.* **240**, 114 (2006).
- [8]. J. Hernández, A. Aguilar, S. Castillo, B. Cerón, R.D. Arizabalo, M. Moran, *Catal. Today*, **148**, 115 (2009).
- [9]. N.K. Keppy, G. Bain, M.W. Allen, *Application Note: 51853*, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA.
- [10]. S. Mseiddi, A. Njeh, D. Schneider, H. Fuess, M.H.B. Ghazlen, *J. Appl. Phys.* **110**, 104506 (2011).
- [11]. Z. Kaidanovych, Y. Kalishyn, P. Strizhak, *Advanc. Nanoparticles*, **2**, 32 (2013).
- [12]. D. Mardare, N. Cornei, G.I. Rusu, *Superlattices and Microstructures*, **46**, 209 (2009).
- [13]. L.M. Ahmed, I. Ivanova, F.H. Hussein, D.W. Bahnemann, *Inter. J. Photoenergy* **1**, 1 (2014).
- [14]. M.H. Brijaldo-Ramírez, *Tesis de maestría*, Universidad Nacional de Colombia (2010).
- [15]. C. Hwang, C. Yeh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **112**, 295 (1996).
- [16]. K. Ebitani, H. Hattori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 2422 (1991).
- [17]. J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, D. Sannino, P. Ciambelli, *Catal. Today*, **209**, 164 (2013).
- [18]. S. Eser, Y. Liu, *ACS Preprints, Div. Fuel Chem.* **38**, 452 (1993).