

Uso de catalizadores de cobalto y manganeso en la eliminación de COVs

M. Peluso^a, J.E.Colman Lerner^{a*}, M.V.Gallegos^a, J.E.Sambeth^a, H.Thomas^b

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA, UNLP-CONICET), 47 e/ 1 y 115, La Plata, 1900, Argentina.

^b Planta Piloto Multipropósito PLAPIMU, CICPBA- UNLP, Centenario y 508 La Plata

*E-mail: jecolman@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de óxidos de Mn y Co (puros y mixtos), en la eliminación de COVs usando como molécula de ensayo el etanol. Los óxidos puros de Co y Mn se encontraron las fases Co_3O_4 y Mn_2O_3 (bixbyita), respectivamente. Para el sólido CoMn 50:50 se detecta la fase Mn_3O_4 . En el óxido CoMn 70:30 se observa la formación de CoMn_2O_4 (espinela) mientras que en el óxido CoMn 30:70 las fases encontradas fueron Mn_3O_4 y Co_3O_4 . El óxido de manganeso puro presentó una mayor conversión de etanol que el óxido de cobalto puro. Los óxidos mixtos de cobalto y manganeso presentaron una conversión mayor que el óxido de cobalto puro, pero solo la muestra CoMn 50:50 presentó una conversión superior al óxido de manganeso puro.

Palabras clave: COVs, Manganeso, Cobalto

ABSTRACT

In this work the catalytic activity of Mn and Co oxides (pure and mixed) in removing VOCs was evaluated using test molecule as ethanol. The pure Co and Mn oxides Co_3O_4 and Mn_2O_3 phases (Bixbyite) were found, respectively. For solid CoMn 50:50, the Mn_3O_4 phase is detected; for CoMn 70:30 oxide, the formation CoMn_2O_4 (spinel) is observed, whereas in the CoMn 30:70 oxide phases were Mn_3O_4 and Co_3O_4 found. Pure manganese oxide had a higher ethanol conversion pure cobalt oxide. Pure manganese oxide had a higher ethanol conversion pure cobalt oxide. The mixed oxides of cobalt and manganese which had a higher cobalt oxide conversion pure, but only the sample presented a common 50:50 than pure manganese oxide conversion.

Keywords: VOCs, Manganese, Cobalt

1. Introducción

Gran parte de las actividades humanas, tanto industriales como comerciales, y los productos por ella generados dan origen a una mayor o menor contaminación del medio ambiente. Una clase de estos contaminantes generados son los compuestos orgánicos volátiles (COVs) [1]. A nivel industrial distintas tecnologías de eliminación de COVs son utilizadas entre ellas la incineración térmica y catalítica, la biológica, la adsorción, la condensación etc. [2].

Para este trabajo se ha seleccionado como molécula sonda etanol. Esta elección está basada en la amplia gama de procesos “caseros” e industriales que generan dicho contaminante y que abarcan un amplio espectro de industrias y PyMEs, tales como frigoríficos, restaurantes, panificadoras, pinturerías, talleres de chapa y pintura, imprentas, preparación de composites, o el tratamiento de líquidos lixiviados.

Como catalizadores para la eliminación de COVs se han seleccionado a los óxidos de Mn y Co. Estos óxidos han sido elegidos debido a que los óxidos puros presentan ciertas propiedades fisicoquímicas tales como una alta conductividad eléctrica y vacancias catiónicas entre otras, que de acuerdo con la Teoría de la Electrónica de la Catálisis de Volkenshtein [3] y los estudios de conductividad en sólidos de Goodenough [4], demuestran que dichas propiedades son interesantes desde el punto de vista catalítico y más específicamente en reacciones de oxidación. A su vez existen muy pocos estudios acerca de los óxidos mixtos Co-Mn como catalizadores en la eliminación de COVs.

2. Experimental

2.1. Síntesis de óxidos metálicos por coprecipitación

El método elegido para preparar los óxidos fue el de coprecipitado, manteniendo constantes la concentración total de iones metálicos $[METAL]_{total} = 0,4 \text{ M}$, y el volumen de reacción $V_{final} = 25 \text{ mL}$. Para los óxidos mixtos se colocaron en un erlenmeyer $Mn(NO_3)_2$ (Aldrich 50% p/p), $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ (Sigma-Aldrich), y H_2O destilada hasta completar 25 mL. Para los óxidos puros se procedió de igual manera pero colocando solo la sal precursora correspondiente. En la Tabla 1 se muestran las proporciones de los reactivos junto con la nomenclatura de los catalizadores utilizada.

Tabla 1. Proporciones de los reactivos utilizados para la síntesis de los actualizadores.

Óxidos	Reactivos
CoMn70:30	1,746 g de $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ y 1,1 mL de $Mn(NO_3)_2$
CoMn 50:50	1,248 g de $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ y 1,8 mL de $Mn(NO_3)_2$
CoMn 30:70	0,748 g de $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ y 1,8 mL de $Mn(NO_3)_2$
CoMn 100:0	2,490 g de $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$
CoMn 0:100	3,601 mL de $Mn(NO_3)_2$

En todos los casos se mantuvo agitación constante durante 30 minutos y se agregaron a continuación 10 mL de NH_3 (Aldrich) desde bureta con el objeto de precipitar los metales. Los sólidos obtenidos fueron filtrados y lavados con agua destilada, posteriormente fueron secados en estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante, y finalmente calcinados en aire a 500°C durante 2 horas.

2.2. Caracterización Fisicoquímica de los Catalizadores.

El contenido de Mn y Co en las muestras fue medido mediante espectroscopía de absorción atómica, en un espectrofotómetro Varian AA 240. Se estudió sus propiedades mediante DRX, Microscopía electrónica de barrido (SEM) SBET y, RTP.

2.3. Actividad Catalítica

Para tal fin se empleó un reactor cilíndrico de vidrio calefaccionado por un horno eléctrico. La temperatura se controló por medio de una termocupla conectada a un programador de temperatura. Para obtener la corriente de reacción, se hace circular aire por un saturador que contiene etanol y que está sumergido en un termostato. La concentración de etanol se controla con la temperatura del saturador (2°C). Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases ThermoFinnigan Trace GC, equipado con una columna DB-1 y un detector de ionización de llama (FID). El CG se encuentra conectado en serie a un adquisidor de datos y a una PC. Durante la experiencia se usaron 100 mg de catalizador ubicado en el medio del reactor cilíndrico. Se trabajó en el intervalo de temperatura de 100 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, a presión atmosférica y a un caudal de la corriente de etanol/aire de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 2 se muestran los resultados del contenido relativo de Mn y Co (%) en los óxidos

mixtos medido por absorción atómica (AA) luego de la disolución de los óxidos con agua regia, así como sus propiedades texturales (SBET, Dp y Vp). Se observa que los % de ambos metales son próximos a los propuestos en el diseño experimental.

Tabla 2. Composición relativa (moles) de los óxidos mixtos y propiedades texturales.

muestra	Co (%)	Mn (%)	Co/Mn	SBET (m ² /g)	Vp (cm ₃ /g)	Dp (Å)
CoMn 100:0	100	0		85	0,12	66
CoMn 70:30	68	30	2.3	71	0,28	129
CoMn 50:50	41	57	0.7	32	0,22	177
CoMn 30:70	23	71	0.3	53	0,35	191
CoMn 0:100	0	100		6	0,02	157

El análisis por difracción de rayos X (Figura 1) permitió conocer las fases presentes en los óxidos mixtos obtenidos por el proceso de coprecipitación, así como también obtener información sobre la cristalinidad de los óxidos.

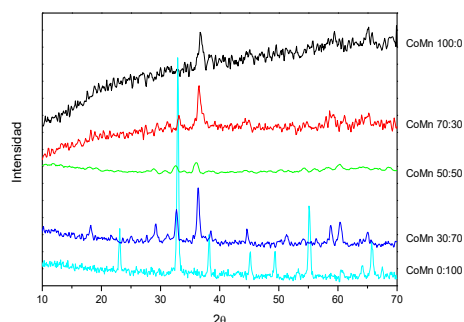


Figura 1. Espectros DRX

Para el óxido de cobalto puro (CoMn 100:0), se observa la formación de la fase Co_3O_4 , mientras que en el óxido de manganeso puro (CoMn 0:100) la fase encontrada fue Mn_2O_3 (bixbyita). En la muestra CoMn 70:30 las líneas de difracción encontradas se corresponden con la espinela CoMn_2O_4 tetragonal, en coincidencia con los resultados reportados por Valencia y col. [5]. Para las muestras CoMn 50:50 y CoMn 30:70 los espectros indican la cristalización de la fase Mn_3O_4 para el primero, y Mn_3O_4 y Co_3O_4 para el segundo.

En general los diagramas de difracción de rayos X obtenidos en este trabajo son pobres, lo que indica una baja cristalinidad de los óxidos. Esto puede ser debido a la temperatura de calcinación de los mismos, 500 °C. Li y col [2003] en sus estudios sobre óxidos mixtos de cobalto y manganeso, señalan que a temperaturas de

calcinación menor a 850 °C se obtienen diagramas de difracción de rayos X pobres, indicando una baja cristalinidad de los óxidos.

De las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para los tres óxidos mixtos sintetizados. Se observa que el óxido CoMn 50:50 presenta un tamaño de partículas menor que los otros óxidos. Castaño y col. [7] sintetizaron óxidos mixtos de Co y Mn por coprecipitación teniendo estos óxidos tamaño de partícula menor a 100 μm. Por otro lado Todorova y col. [8] y Qu y col. [9] obtuvieron agregados de nanocristales globulares uniformes con tamaño menor a 600 y 100 μm respectivamente. El análisis cuantitativo por EDS (Tabla 3) coincide con el análisis por AA para la muestra CoMn 70:30, en donde la fase encontrada por DRX es la espinela CoMn_2O_4 . Sin embargo, difieren para el resto de los óxidos mixtos. En la muestra CoMn 50:50, donde solo se ve la fase Mn_3O_4 por DRX, la relación Co/Mn superficial es menor que la relación Co/Mn másica. Es probable que el óxido de manganeso esté cubriendo al óxido de cobalto, tal como señala Todorova y col. [8]. En la muestra CoMn 30:70, donde la relación Co/Mn obtenida por AA fue de 0,3, la superficie se enriquece con cobalto.

Tabla 3. Composición relativa de Co y Mn obtenida por EDS

muestra	%Co	%Mn	Co/Mn	Co/Mn masica
CoMn 70:30	66	34	1.9	2.3
CoMn 50:50	20	80	0.25	0.7
CoMn 30:70	67	33	2.0	0.3

El efecto del contenido de Mn y Co en la reducibilidad de las muestras fue estudiado por RTP (Quantachrome Quantasorb Jr). Los experimentos de RTP informados en este trabajo se realizaron empleando 25 ó 50 mg de muestra, según la cantidad de material reducible presente en la muestra, en forma de polvo. En todos los casos, la temperatura se incrementó desde la ambiente hasta 900°C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Se empleó como gas reductor una mezcla de H₂ en N₂, 5% en vol., a una velocidad de flujo total de 22 ml min⁻¹. En la Figura 2 se presentan las curvas de reducción térmica programada para los óxidos preparados. Se puede apreciar que el comportamiento redox superficial es diferente

para cada óxido. En el caso del óxido de manganeso puro, (CoMn 0:100) se observan señales solapadas entre 300 y 500 °C asignadas a la reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 y la posterior reducción de Mn_3O_4 a MnO . Para el óxido de Co puro (CoMn 100:0) se aprecian dos picos ensanchados a 350 y 440 °C que indican la reducción sucesiva $Co(III) \rightarrow Co(II) \rightarrow Co$, según señalan diferentes autores [6-9].

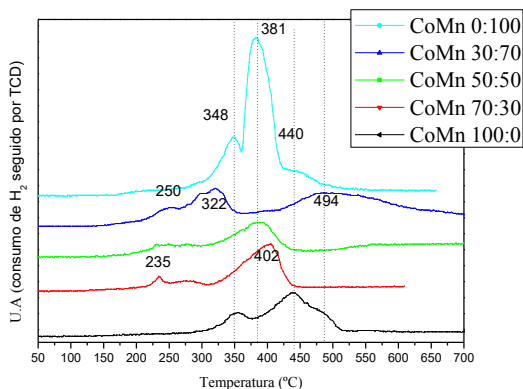
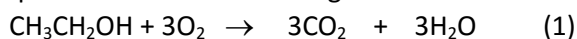


Figura 2. Reducción térmica programada de las muestras

En el caso de los óxidos mixtos, se observa que las curvas obtenidas no corresponden a la superposición de las curvas de los óxidos puros. Para la muestra CoMn 30:70 se diferencian dos regiones, un pico principal ancho a 322 °C asignado a la reducción del $Co(III)$, y un pico cercano a los 490 °C referente a la reducción simultánea de $Mn(IV)$ y $Mn(III)$ a $Mn(II)$ según indican Klissursky y Uzunova [9], y el pico a 235°C es asociada a la reducción de $Co(III)$ a $Co(II)$ [10]. En el caso de las muestras CoMn 50:50 y CoMn 70:30 las curvas obtenidas fueron similares, con un pico ensanchado de reducción a 380 °C en el primer caso, desplazado hacia temperaturas mayores (aproximadamente 400 °C) para el segundo caso, donde no puede definirse si corresponde a la reducción en particular de cationes de Mn, Co, o ambos simultáneamente. Se asume que la fase de óxido de manganeso reducida a temperaturas superiores a 800 °C es MnO .

La oxidación de compuestos orgánicos volátiles implica la conversión de dichos compuestos en dióxido de carbono y agua. Así, para el caso de etanol (1), la reacción que se quiere llevar a cabo es la siguiente:



En nuestros estudios se trabajó con un exceso de O_2 , y no con las relaciones estequiométricas de alcohol y O_2 . En la Figura 3

se presentan las curvas de conversión de etanol para los catalizadores a base de Co y Mn. Se ve que la T50 aumenta en sentido: CoMn 50:50 < CoMn 70:30 < CoMn 0:100 < CoMn 30:70 < CoMn 100:0. Sin embargo, la T90 aumenta en el orden: CoMn 50:50 < CoMn 0:100 < CoMn 30:70 = CoMn 100:0 = CoMn 30:70.

Las propiedades catalíticas que poseen los óxidos de manganeso se atribuyen a la habilidad que tiene el metal de formar óxidos con diferentes estados de oxidación en un amplio rango de estequiometrias y sistemas cristalinos y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina.

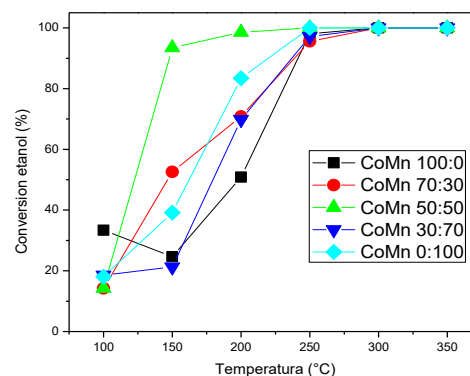


Figura 3. Curvas de ignición de etanol sobre los óxidos.

La mezcla de $MnOx$ con otros óxidos, conduce a cambios estructurales que pueden estabilizar la fase más activa además de aumentar su capacidad redox. Por lo tanto es esperable que óxidos de manganeso y cobalto mixtos sean promisorios catalizadores de oxidación de COVs.

La conversión de etanol en el óxido de manganeso puro sintetizado en este trabajo (CoMn 0:100), se ve aumentada en todo el intervalo de temperatura cuando la relación Co/Mn es 0,7 (CoMn 50:50). Sin embargo, cuando la relación Co/Mn es 0,3 el óxido resultante presenta una menor conversión que el CoMn 0:100 en todo el intervalo de temperatura. Para el caso del óxido CoMn 70:30, la conversión es superior al óxido de manganeso puro a bajas temperaturas, siendo menor a temperaturas mayores a los 160 °C.

La mayor actividad de la muestra CoMn 50:50 podría ser atribuida por un lado a la presencia de la fase Mn_3O_4 . Kim y col. [11] demostraron que en la combustión de COVs la secuencia en la actividad catalítica sigue el orden $Mn_3O_4 > Mn_2O_3 > MnO_2$ la cual se correlaciona con

el estado de oxidación del manganeso y la movilidad de oxígeno en el catalizador.

En el caso de la muestra CoMn 30:70, la presencia de la fase segregada Co_3O_4 podría ser la responsable de la menor conversión de este óxido con respecto a la muestra CoMn 50:50.

Por otro lado, la mayor conversión de etanol que presenta el óxido CoMn 50:50 también podría ser atribuida a un efecto sinérgico ente Co y Mn y al menor tamaño de partículas que presenta [12]. En concordancia, Aguilera y col. [13] obtuvieron una mayor actividad para un óxido mixto CoMn (sintetizado por coprecipitación en relación molar Co/Mn = 0.5) con respecto a un óxido de Mn puro, debido a una mayor cantidad de sitios de reducción por la presencia de cationes de Co en la red cristalina del sólido. Castaño y col. [7] hallaron que un óxido mixto CoMn del tipo $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ logró una menor T50 que los respectivos catalizadores puros para la destrucción de 2-propanol, por presentar una óptima movilidad de O de red lo que mejora la actividad catalítica. Sin embargo, en este trabajo el óxido mixto que presenta la fase de espinela de Mn_2CoO_4 (CoMn 70:30), solo presenta mayor conversión que el óxido de manganeso puro a temperaturas bajas donde la conversión es del 50%.

Como producto de oxidación parcial el etanol puede convertirse en acetaldehído (2):
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

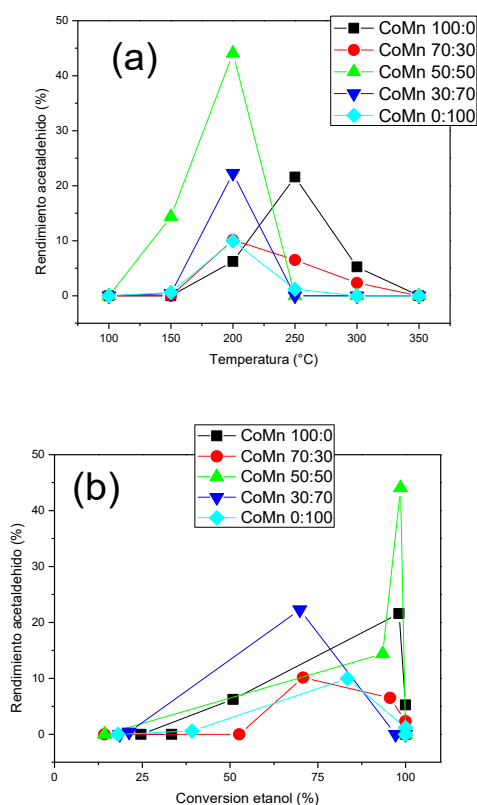


Figura 4. Rendimiento a acetaldehído: (a) en función de la temperatura y (b) en función de la conversión de etanol.

En la Figura 4 (a) y 4 (b) se presentan las curvas de rendimiento a acetaldehído, en función de la temperatura y de la conversión de etanol, respectivamente. Para el catalizador más activo, el máximo de acetaldehído se encuentra a temperaturas menores que 200 °C, donde la conversión de etanol alcanza casi el 100%. Los demás catalizadores tienen el máximo rendimiento a las mismas temperaturas, a excepción del menos activo que se desplaza hacia mayores temperaturas.

Desde esta perspectiva, el óxido más óptimo (menos contaminante) como catalizador es el CoMn 50:50 pero solo a temperaturas mayores a 250 °C. A menores temperaturas hay una relación de compromiso entre la conversión de etanol deseada y la máxima formación de acetaldehído admitida.

4. Conclusiones

Fueron sintetizados óxidos de Co y Mn por el método de coprecipitación y estudiado su capacidad catalítica en la destrucción de un COV como es el etanol. Mediante microscopía SEM se observa que el óxido CoMn 50:50 presenta un tamaño de partículas menor que los otros óxidos. Mediante EDS se observa que en la muestra CoMn 70:30 la relación Co/Mn másica coincide con la relación Co/Mn superficial. En la muestra CoMn 50:50, la relación Co/Mn superficial es menor que la relación Co/Mn másica, probablemente que el óxido de cobalto esté cubierto por óxido de manganeso. En contraposición, en la muestra CoMn 30:70 la superficie se enriquece con cobalto.

De los ensayos de DRX se observa que en general las muestras presentan una baja cristalinidad. En los óxidos puros de Co y Mn se encontraron las fases Co_3O_4 y Mn_2O_3 (bixbyita), respectivamente. En la muestra CoMn 50:50 se detecta la fase Mn_3O_4 . En el óxido CoMn 70:30 se observa la formación de la espinela CoMn_2O_4 mientras que en el óxido CoMn 30:70 las fases encontradas fueron Mn_3O_4 y Co_3O_4 .

De los resultados de RTP se deduce que el comportamiento redox superficial es diferente para cada óxido, y además, que este comportamiento en los sólidos con ambos metales presentes, no corresponde a la superposición de los óxidos puros.

La actividad catalítica de los catalizadores fue probada en la reacción de oxidación total de etanol. El óxido de manganeso puro presentó una mayor conversión de etanol que el óxido de cobalto puro. Los óxidos mixtos de cobalto y manganeso presentaron una conversión mayor que el óxido de cobalto puro, pero solo la muestra CoMn 50:50 presentó una conversión superior al óxido de manganeso puro. La alta conversión que presentó esta muestra ($T_{50} < 130$ °C) es atribuida a la presencia de la fase Mn_3O_4 , al menor tamaño de partícula comparado con los otros óxidos y a un efecto sinérgico entre el Co y el Mn.

Al tener en cuenta la conversión (no deseada) en acetaldehído el catalizador CoMn 50:50, a bajas temperaturas hay una relación de compromiso entre la conversión de etanol deseada y la máxima formación de acetaldehído admitida.

De los resultados obtenidos se desprende que los óxidos mixtos de cobalto y manganeso son promisorios catalizadores para reacciones de oxidación de compuestos orgánicos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a La Planta Piloto Multipropósito (PLAPIMU) por el financiamiento del presente trabajo.

6. Referencias

1. Pina M., Irusta S., Menendez M., Santamaría J. Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana, J. Blanco, P. Avila Ediciones CYTED (2001), Madrid, España.
2. N.de Nevers, "Ingeniería de control de la contaminación del aire" (1997), Ed. Mc Graw Hill.
3. Volkenshtein F. The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors, (1963) Pergamon Press, New York.
4. Goodenough J., Phys. Rev. 100 (1955), 564-573.
5. Valencia J., Arias N.P., Giraldo O., Rosales-Rivera A., Physica B 407 (2012), 3155-3157.
6. Castaño M.H., Molina R., Moreno S., Appl. Catal. A 492 (2015), 48-59.
7. Todorova S., Kolev H., Holgado J.P., Appl. Catal. B 94 (2010), 46-54.
8. Qu Z., Gao K., Fu Q., Qin Y., Catal. Comm. 52 (2014), 31-35.
9. Klissursky D.G., Uzunova E.L., Appl. Surf. Sci. 214 (2003), 370-374.
10. H.Y. Lin, Y.W., Chen Mater. Chem. Phys., 85 (2004) p. 171
11. Kim S., Shim W., Appl. Catal. B 98 (2010), 180-185.
12. Todorova S., Yordanova I., Naydenov A., Kolev H., Cherkezova-Zhelev Z., Tenchev K., Kunev B., Rev. Roum. Chim., 59 (2014), 259-265.
13. Aguilera D.A., Perez A., Molina R., Moreno S., Appl. Catal. B 104 (2011), 144-150.