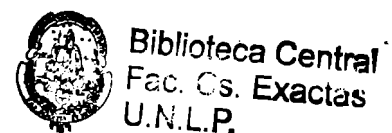
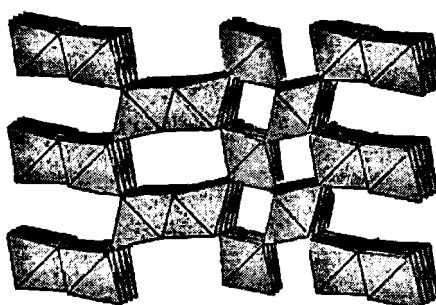


Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química



**Desarrollo de Catalizadores para la eliminación de
Compuestos Orgánicos Volátiles de Alta Reactividad (ROCs)**



Tesis Doctoral
Lic. Miguel Andrés Peluso
La Plata, Febrero de 2006

El presente trabajo, desarrollado en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA) dependiente del CONICET y de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, bajo la dirección de los Dres. Horacio J. Thomas y Jorge E. Sambeth, constituye la Tesis Doctoral que elevo a consideración de las autoridades correspondientes para optar al título de Doctor de La Facultad de Ciencias Exactas.

La Plata, Febrero de 2006.

A mis padres, hermanas, sobrinos, la nona,

Y a la memoria de mis abuelos.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a los Doctores Horacio Thomas y Jorge Sambeht, por sus estímulos, ilusiones y apoyo que me han brindado a lo largo de todo este trabajo de investigación.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires (CIC), por haber financiado los primeros años de beca.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento del último año de beca.

A mis compañeros del CINDECA, Luis, Laura, Graciela y Juan, por su colaboración, ideas, ayuda en el desarrollo de esta Tesis y sobre todo su disposición para solucionar problemas. A las nuevas becarias, Silvana y Victoria, y a Luciano, por haber compartido no solo el rico café de la mañana, sino también mi amistad.

A Estela Pronsato, por sus colaboraciones en el estudio teórico del sistema y en las medidas de IR.

A Raúl Martino por sus medidas de RTP.

A Félix Requejo y Santiago Figueroa, por haber realizado las medidas de XANES-EXAFS de los catalizadores.

Al Dr. Luis Caduz, de la Universidad de San Luis, por sus medidas de ATG.

Al Prof. Mario Montés de la Universidad del País Vasco, por haberme recibido durante mi estadía en España y por sus ideas. A las "vasquitas" Oihane e Izaskun, por haberme enseñado a fabricar los monolitos y por los buenos momentos que me hicieron pasar en sus tierras.

A la Dra. Delia Gazzoli de la Universidad de Roma, por sus medidas y ayuda en los análisis de XPS.

A mis compañeros de la Cátedra de Orgánica, por alentarme siempre para realizar este trabajo y también por la amistad

Si antes hablaba de amistad, quiero agradecer a todos mis amigos, la barra del "Liceo" que me decían loco porque iba a estudiar química y ¡me impulsaron aun más para hacerlo! A mis amigos de la Facultad, que me acompañaron en toda la carrera y con los cuales me decidí a realizar la Tesis y a los "Bodycombateros", que los conocí en mi último año de tesis y su constante energía me ayudó para poder sentarme a escribir este trabajo. A todos ellos, gracias por estar en todos los momentos.

INDICE

Capítulo 1. Introducción al problema de los COVs.	1
1. Compuestos Orgánicos Volátiles.	3
1.1. Métodos de Eliminación de COVs.	5
1.1.1. Catalizadores.	7
1.2. Objetivos.	10
1.3. Estructura de la Tesis.	11
1.4. Referencias del Capítulo.	12
Capítulo 2. Introducción a los Óxidos de Manganeso.	15
2. El Manganeso y sus Óxidos.	17
2.1. Óxidos de manganeso con estructuras con túneles y capas.	17
2.2. Otros óxidos de manganeso.	23
2.3. Caracterización de los óxidos de manganeso.	24
2.4. Óxidos de manganeso como catalizadores.	27
2.5. Referencias del Capítulo.	30
Capítulo 3. Síntesis y Caracterización de Catalizadores.	35
3.1. Preparación de catalizadores.	37
3.1.1 Catalizadores másicos.	37
3.1.1.1. Descomposición de MnCO_3 .	37
3.1.1.2. Oxidación de MnSO_4 .	37
3.1.1.2.1. Oxidación en solución acuosa del ion Mn^{2+}	38
3.1.1.2.2. Oxidación electroquímica.	38
3.1.1.3. Reducción de KMnO_4 .	39
3.1.1.4. Óxidos de referencia.	40
3.1.2. Catalizadores soportados sobre alúmina en polvo.	40
3.1.3. Catalizadores soportados sobre estructuras monolíticas.	42
3.1.3.1. Electrólisis de placas de aluminio.	43

Índice

3.1.3.2. Impregnación de monolitos de aluminio.	43
3.1.4. Nomenclatura de catalizadores.	44
3.2. Caracterización Físicoquímica de los catalizadores.	46
3.2.1. Determinación de Superficie Específica.	46
3.2.1.1. Procedimiento experimental.	46
3.2.2. Difracción de Rayos X.	47
3.2.2.1. Teoría.	47
3.2.2.2. Procedimiento experimental.	49
3.2.3. Espectroscopía de absorción de rayos X (XANES y EXAFS).	49
3.2.3.1. Procedimiento experimental.	50
3.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	51
3.2.4.1. Teoría.	51
3.2.4.2. Experimental.	52
3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido.	53
3.2.5.1. Teoría.	53
3.2.5.2. Principio de funcionamiento.	54
3.2.5.3. Experimental.	55
3.2.6. Espectroscopias de Reflectancia Difusa.	55
3.2.6.1. Teoría.	55
3.2.6.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Difusa (DRIFTS).	57
3.2.6.2.1. Experimental.	59
3.2.6.2.2. Estudio de la reacción de oxidación de etanol mediante DRIFTS.	59
3.2.6.3. Espectroscopía UV Visible con Reflectancia Difusa.	60
3.2.6.3.1. Experimental.	60
3.2.7. Espectroscopía Infrarroja de transmisión.	61
3.2.8. Métodos de Temperatura Programada.	61
3.2.8.1. Medidas Experimentales de DTP.	62
3.2.8.2. Reducción Térmica Programada: Experimental.	63
3.2.9. Análisis Termogravimétricos.	63
3.2.9.1. Experimental.	64
3.2.10. Estudios de cinética de adsorción de etanol.	64

3.3. Actividad Catalítica.	64
3.3.1. Descripción del equipo.	64
3.3.2. Curvas de actividad catalítica.	68
3.3.2.1. Procedimiento experimental.	68
3.3.3. Curvas de calibración cromatográficas.	70
3.3.4. Test de estabilidad.	71
3.3.4.1. Procedimiento experimental.	71
3.4. Referencias del Capítulo.	72

Capítulo 4. Catalizadores con Estructura de γ -MnO₂.

Resultados y Discusión. 75

4.1. Introducción.	77
4.2. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.	77
4.2.1 Superficie Específica.	77
4.2.2. Difracción de Rayos X.	78
4.2.3. Espectroscopía XANES-EXAFS.	82
4.2.4. XPS.	88
4.2.5. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Difusa.	94
4.2.6. DRS-UV-Vis.	98
4.2.7. TGA.	100
4.2.8. Resumen de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.	101
4.3. Actividad catalítica.	102
4.3.1. Estudio de la reacción de oxidación de etanol mediante DRIFTS.	106
4.3.2. Discusión conjunta sobre la actividad de los catalizadores.	109
4.4. Referencias del Capítulo.	110

Capítulo 5. Catalizadores preparados mediante reducción de KMnO₄. Resultados y Discusión. 113

5.1. Introducción.	115
5.2. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.	116

Índice

5.2.1 Superficie Específica.	116
5.2.2. Difracción de Rayos X.	118
5.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	121
5.2.4. Estados de oxidación.	125
5.2.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.	126
5.2.6. Reducción térmica programada.	128
5.2.7. DTP de metanol.	130
5.2.8. Resumen de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.	134
5.3. Actividad catalítica.	135
5.3.1. Catalizadores Másicos.	135
5.3.2. Catalizadores Soportados sobre Al ₂ O ₃ en polvo.	137
5.3.4. Test de estabilidad.	138
5.3.5. Catalizadores soportados sobre monolitos metálicos.	139
5.4. Estudio de la adsorción de etanol.	142
5.4.1. Cinética de adsorción.	142
5.4.2. Desorción térmica programada.	143
5.4.2.1. DTP de etanol.	144
5.4.2.2. DTP de acetaldehído.	146
5.4.3. DRIFTS “in situ”.	147
5.4.4. Espectroscopía Infrarroja de transmisión.	150
5.5. Discusión conjunta sobre la actividad de los catalizadores.	152
5.6. Referencias del Capítulo.	153
Capítulo 6. Estudio Teórico del Sistema.	155
6.1. Introducción.	157
6.2. Modelado computacional de la red de γ -MnO ₂ y del CH ₃ CH ₂ OH.	157
6.3. Adsorción y oxidación de CH ₃ CH ₂ OH.	159
6.4. Referencias del Capítulo.	161
Capítulo 7. Conclusiones.	163
A.1. Apéndice 1. Cálculo del tamaño de partícula mediante	

DRX.	171
A.2. Apéndice 2. Curvas de calibración cromatográficas.	173
A.3. Apéndice 3. Coordenadas utilizadas para el cluster de γ-MnO₂ y la molécula de CH₃CH₂OH.	175

Capítulo 1.
Introducción al problema de los COVs.

1. Compuestos Orgánicos Volátiles.

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). Estrictamente hablando, el término compuesto orgánico volátil se refiere a aquellos compuestos orgánicos que se encuentran en la atmósfera como gases, pero que en condiciones normales de temperatura y presión deberían ser líquidos o sólidos. Un compuesto orgánico volátil es por definición un compuesto orgánico que a 25°C posea una presión de vapor de mayor que 1 torr (0,13 kPa) y menor que 760 torr (101,3 kPa) (EPA). Sin embargo, esta definición no es estrictamente usada en la práctica, y el término COV se ha usado para cualquier compuesto orgánico (oxigenado, clorado, nitrogenado y sulfurado) encontrado en la atmósfera, excluyendo el metano, de ahí que muchas veces se hable de compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNMs) [1]. Una de las definiciones de COVs más aceptada fue propuesta por la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, la cual denomina compuestos orgánicos volátiles a aquellos contaminantes, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno [2].

Las fuentes de COVs pueden ser de dos tipos: biogénicas o naturales y antropogénicas o producidas por el hombre. Las emisiones biogénicas superan a las antropogénicas en zonas rurales, mientras que ocurre lo inverso en zonas industrializadas. Las fuentes biogénicas brindan una substancial concentración de COVs al medio ambiente como producto de emisiones de plantas, árboles, animales salvajes y procesos anaeróbicos en microorganismos [3].

Las distintas actividades humanas que producen COVs en general son los diferentes procesos industriales, como por ejemplo la industria gráfica (tolueno, n-hexano, propanol), la metalúrgica (cetonas, xilenos), la industria química (formaldehído, anhídrido ftálico), la electrónica (alcanos, acetatos), o de procesamiento de productos derivados de la carne (fenoles, aminas, aldehídos), pero también son generados en actividades “caseras” tales como la producción de pan (etanol), la limpieza del hogar (acetona, etanol), la cocción de alimentos (ácido acético, acetaldehído) o un restaurante de comidas (ácidos orgánicos, aldehídos, esterres, cetonas). Dos ejemplos pueden dar idea de la importancia que esta adquiriendo el tema de la contaminación “casera”. En

1998 la legislación estadounidense sanciona una ley sobre la reducción de las emisiones de los llamados “fast food” a valores máximos de 0,2 Kg/día (la emisión por local es de 2 Kg/día), y respecto de lugares cerrados existen estudios [4] que señalan que dichos contaminantes (aldehídos, cetonas, tolueno, NO_x), tienen niveles de contaminación hasta 10 veces superior a los del exterior.

Los COVs son contaminantes primarios, es decir que por su naturaleza tienen efectos tóxicos en la salud humana y pueden afectar al medioambiente por si mismos. Pero, al participar en reacciones fotoquímicas atmosféricas, algunos de ellos pueden generar contaminantes secundarios como O₃ y PAN (nitrato de peroxoacetilo), productos que son altamente nocivos para la salud [5-8]. A continuación se explicará la formación de dichos productos.

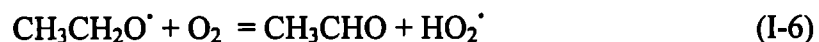
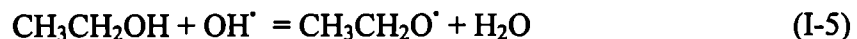
Las emisiones de NO a la tropósfera está seguida de una serie de reacciones que interconvierten NO, NO₂ y O₃.

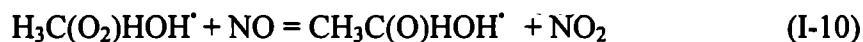


A su vez, a altas latitudes, las moléculas de agua sufren una reacción de fotólisis, generando radicales hidroxilos:



Por otro lado, cuando un COV típico de procesos de fermentación como el etanol, se encuentra en la atmósfera, puede producir las siguientes reacciones [9,10]:

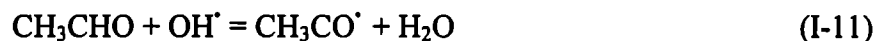




El proceso comienza con el ataque de radicales hidroxilo al etanol generando un radical etóxido. Este puede reaccionar con oxígeno molecular generando acetaldehído y el radical hidroperóxido el cual ataca a una molécula de monóxido de nitrógeno para generar dióxido de nitrógeno y regenerar el radical hidroxilo. A su vez, la reacción entre el etanol y el radical hidroxilo puede provocar un radical hidroxialquilo (I-8), que también conduce a la formación de dióxido de nitrógeno (reacciones I-9 y I-10).

Como en estas reacciones se genera dióxido de nitrógeno sin consumo de ozono, el equilibrio de las tres primeras reacciones está desplazado hacia la formación de ozono.

La formación de nitrato de peroxoacetilo (PAN) se esquematiza en las siguientes reacciones:



El acetaldehído formado en la reacción (I-6) es atacado por un radical OH^\cdot , formando un radical peroxocarbonilo, el cual al encontrarse con una molécula de dióxido de nitrógeno, genera PAN en una reacción reversible [11].

1.1. Métodos de eliminación de COVs.

Existen numerosos métodos aptos para destruir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, los cuales se pueden clasificar en destructivos y no destructivos. En los primeros, los COVs se transforman en compuestos inertes o de menor toxicidad, mientras que en los métodos no destructivos, los COVs son recuperados. Ejemplos de métodos destructivos son: la incineración térmica, la incineración catalítica, los procesos electroquímicos, la oxidación fotoquímica y la biodegradación [12,13], mientras que entre los métodos no destructivos encontramos el uso de adsorbentes, absorbentes, precipitación, condensación y tecnologías de membranas. La adopción de estos métodos dependen entre otros factores de la concentración, velocidad de flujo,

gasto de energía, peso molecular y presión de vapor de la sustancia, y de los factores climáticos, como humedad, lluvias o velocidad del viento tal como lo señalan Purcell [14] y Buonicore [15].

La incineración catalítica y térmica y el uso de adsorbentes son los métodos más utilizados. Los fundamentos de estos métodos se describen sintéticamente a continuación: En la adsorción los compuestos orgánicos son retenidos en la superficie de un sólido. En la adsorción denominada física las moléculas de un gas son retenidas por la superficie de un sólido sin la formación de un enlace químico con dicha superficie. El proceso es débilmente exotérmico y la energía de la adsorción es cercana a la energía de condensación de dicho gas. La cantidad de sustancia adsorbida depende entre otros factores de la presión del gas, de la superficie del adsorbente, de la temperatura, y de las propiedades del adsorbato tales como tamaño, polaridad, etc. Como adsorbentes generalmente se usan carbón, silicagel, zeolitas o alúmina. Cuando el adsorbente se satura la eficiencia disminuye, por lo que es necesario realizar el mantenimiento periódico mediante la recuperación de los COVs retenidos. Entre las ventajas de este método se encuentran la recuperación del producto cuando el contaminante tiene un alto valor agregado y es redituable su recuperación, así como la alta eficiencia (del 95%) cuando la concentración en la corriente de entrada es mayor de 1000 ppm. Como desventajas se puede mencionar la generación de residuos que deben ser tratados.

En la incineración térmica los COVs son transformados en CO₂ y H₂O mediante un proceso de combustión completa en un incinerador construido para tal fin, lográndose una reducción mayor al 99% para concentraciones mayores a 100 ppm. Generalmente este proceso opera según las siguientes condiciones: intervalo de temperatura de 500 a 850°C, tiempos de residencia entre 0,5 y 0,75 segundos, y velocidades de flujo entre 6 y 12 metros seg⁻¹. Entre las ventajas de este método se puede mencionar: la sencillez del proceso, eliminación completa de los contaminantes, no se generan residuos sólidos ni líquidos y costo inicial relativamente bajo. La principal desventaja de este tipo de proceso está centrada en el costo del combustible. Se recomienda su uso cuando se tiene un bajo volumen de aire y una alta concentración de COVs.

Como variante de la incineración térmica se utiliza la **incineración catalítica**: esta consiste en oxidar los COVs a CO₂ y H₂O haciéndose pasar la corriente gaseosa a través de un catalizador. Frente a la incineración térmica, presenta varias ventajas: a)

opera a menores temperaturas implicando un ahorro considerable de energía (hasta del 60%), b) disminución de las emisiones de NO_x de las fuentes de combustión. La eficiencia del método se encuentra entre el 95 y 99% para concentraciones de 3 a un centenar de ppm, con costos de construcción bajos y una vida promedio del catalizador, dependiendo del tipo de contaminante, de entre 3 y 7 años. Otra característica de la combustión catalítica es que opera a una relación oxidante-COV menor que el límite de explosión de la mezcla [16], por lo que en la práctica se puede operar a muy bajas concentraciones de contaminantes, en las cuales la combustión térmica no es rentable [1]. Sin embargo, presenta algunas desventajas como un alto costo de instalación inicial y la posibilidad de envenenamiento del catalizador.

En este trabajo se ha seleccionado el proceso de incineración catalítica como método para la eliminación de COVs, en base a las ventajas que presenta frente a los otros métodos de eliminación que han sido descritos más arriba.

1.1.2. Catalizadores.

Como ya se ha mencionado la adopción de un sistema catalítico depende de la molécula orgánica en tratamiento, de las impurezas del gas, velocidad espacial y concentración de los contaminantes entre otros factores [15, 17].

Las condiciones operativas y las distintas variables generalmente utilizadas para la eliminación de los COVs se resumen en la Tabla 1.1.

Entre los diferentes tipos de catalizadores para la reducción y/o destrucción de estos contaminantes encontramos a los óxidos de metales de transición (Cr, Fe, Mn, Co, Cu, V) puros o sustituidos parcialmente con alcalinos y alcalinotérreos, perovskitas del tipo LaMO_3 , (M = Mn, Cr, Fe, V, Ni), zeolitas ZSM-5 de intercambio (Cu, Zn, Mn), y metales preciosos (Au, Pt, Rh, Pd) y sistemas bimetálicos (Pd/Rh) utilizándose como soportes TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , etc. [18-32].

Los óxidos metálicos se caracterizan por poseer estados de oxidación positivos y una alta movilidad electrónica. Comparados con los metales nobles soportados, los óxidos metálicos son generalmente menos activos, pero son más resistentes al efecto de la temperatura y sufren menos envenenamiento de compuestos organoclorados. Por su parte, los metales preciosos son fácilmente regenerados, poseen una mayor actividad a temperaturas moderadas, 120-250 °C, y una alta reactividad para interaccionar con compuestos orgánicos [19,20].

Tabla 1.1. Variables operacionales utilizadas para la eliminación de COVs.

Variable	Condiciones operativas
Temperatura (°C)	25-400
Presión (atm.)	1
Velocidad espacial (h ⁻¹)	10 ³ -10 ⁵
Concentración de reactivos (ppm)	10 ² -10 ³
Reactivos	Hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, aminas, compuestos oxigenados
Oxidante	O ₂ del aire
Concentración de oxidante (vol%)	5-21

Los metales típicos para la destrucción de compuestos orgánicos son Pt y Pd soportados sobre Al₂O₃ con concentraciones metálicas de 0.3 a 1%. En particular Pt es utilizado para oxidar hidrocarburos no saturados, aromáticos y de alto peso molecular y Pd para CH₄ y olefinas de bajo peso molecular [33]. Comercialmente existen catalizadores metálicos de Au por ejemplo, utilizados para la eliminación COVs que generan olores y en particular compuestos aminados [34-36], y óxidos dopados con metales pertenecientes a las tierras raras como catalizadores para la destrucción de gases originados al freír los alimentos [37].

Cualquier proceso de eliminación de COVs requiere un gasto económico, de ahí que sea necesario ahorrar energía y trabajar eficientemente. En el caso de incineración catalítica, los catalizadores utilizados para la eliminación de COVs operan generalmente en condiciones preestablecidas (presión, temperatura, velocidad espacial, etc.) impuestas por el funcionamiento del sistema de la planta de producción. Asimismo, la pérdida de carga producida en el conjunto, debe ser lo menor posible, para evitar un posible taponamiento de la salida, efecto que aumentaría notoriamente el costo de producción. Por este motivo, es necesario soportar los catalizadores sobre monolitos cerámicos, metálicos o espumas vítreas con el fin de mejorar la ecuación eficiencia - ahorro de energía.

Los monolitos cerámicos, utilizando los criterios fundamentales de reactores de pared catalítica, comenzaron a ser desarrollados como catalizadores para eliminar los gases de combustión de los automóviles, pero su uso fue ampliándose hacia otros

procesos catalíticos [38]. Dependiendo del método de preparación y la distribución de la fase activa, estos monolitos son generalmente clasificados en monolitos de baja área superficial usados como soportes o monolitos recubiertos, y monolitos incorporados, los cuales pueden ser impregnados o extrudados. En el primero de los casos, la fase activa es depositada como un cubrimiento sobre una estructura monolítica cerámica (preformada). El soporte típicamente utilizado es cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) debido a su bajo coeficiente de expansión térmica y su alta resistencia mecánica [39]. En los monolitos incorporados, la fase activa se encuentra distribuida no solo en las paredes externas del monolito sino en toda la estructura. En los impregnados, la fase activa es impregnada sobre un monolito cerámico de alta superficie específica que actúa como soporte. Sin embargo, la resistencia mecánica de estos soportes es menor que la de los de baja área superficial. En los monolitos extrudados, la fase activa se mezcla con los componentes que constituyen el monolito antes del proceso de extrusión que le da forma al monolito.

Los monolitos metálicos comenzaron a ser utilizados debido a que presentan una mayor resistencia y conductividad térmica que los monolitos cerámicos, y además presentan espesores de pared más delgadas, lo que implica una menor pérdida de carga. Adicionalmente, los monolitos metálicos se pueden producir fácilmente de diferentes y complicadas formas adaptadas a las diferentes y grandes variedades de uso [40].

La preparación de los monolitos metálicos se basa en general, en la generación de una película muy delgada de óxido sobre la superficie del metal que servirá de soporte. La tecnología de fabricar monolitos de aceros se basa fundamentalmente en la oxidación de un acero de FeCrAl a alta temperatura para favorecer la migración del catión Al a la superficie y su oxidación a Al_2O_3 [41], mientras que los monolitos de Al son generados a partir de un proceso de anodización que depende del pH, temperatura del baño electrolítico y densidad de corriente [42]. Otra técnica posible de empleo de monolitos metálicos es el crecimiento de capas de zeolitas sobre metales (Al, Acero) y su posterior impregnación con sales de metales de transición [43].

Diferentes autores han estudiado reacciones de eliminación de COVs sobre distintos monolitos. En ese sentido Barresi y col. [44] y Hernia y col. [45] entre otros, utilizaron monolitos cerámicos de cordierita donde por impregnación han soportado Pt y Pd que son analizados en la eliminación de tolueno [44] y benceno, acetato de etilo, n-butanol y MEK [45]. Por su parte, Tikhov y col. [46], Patrick y col. [47] y Burgos y col. [32, 48] emplearon monolitos metálicos para soportar sus catalizadores siendo en el

primero de los trabajos la fase activa una perovskita modificada de La – Ce – Cu, y Pt soportado en los otros trabajos, respectivamente.

1.2. Objetivos.

Para este trabajo se han seleccionado como moléculas prueba o representativas de COVs al etanol, acetaldehído y ácido acético. Esta elección esta basada en la amplia gama de procesos “caseros” e industriales que generan dichos contaminantes y que abarcan un amplio espectro de industrias y PyMEs tales como frigoríficos, restaurantes, panificadoras, pinturerías, talleres de chapa y pintura, imprentas, preparación de compositos, o el tratamiento de líquidos lixiviados.

Como catalizadores para la destrucción de COVs se ha seleccionado a los óxidos de manganeso. Estos óxidos han sido seleccionados debido a que presentan ciertas propiedades fisicoquímicas tales como una alta conductividad eléctrica y vacancias catiónicas entre otras. Volkestein en su Teoría de la Electrónica de la Catálisis [49] y Goodenough en sus estudios sobre la relación entre la distorsión de Jahn Teller y la conductividad eléctrica [50] señalan que dichas propiedades son interesantes desde el punto de vista catalítico y más específicamente para ser utilizados como catalizadores en reacciones de oxidación.

Por lo tanto, se plantean los siguientes objetivos:

1) Preparación de catalizadores basados en óxidos de manganeso, mediante diferentes técnicas de síntesis (en particular se intentará sintetizar la fase denominada nsutita o γ -MnO₂, cuyas propiedades se explicarán en el capítulo siguiente) y caracterización fisicoquímica de las fases de óxido de manganeso formadas. Se utilizará la medida de superficie específica para estudiar las propiedades texturales de los sólidos, la DRX para el análisis de las fases cristalinas, las técnicas de XANES y XPS para calcular el estado de oxidación del manganeso en las muestras, las espectroscopías DRIFT y DRS-UV-VIs, así como también análisis térmicos como ATG y RTP para un mejor estudio de las fases presentes.

2) Estudio de la actividad catalítica de los óxidos de manganeso en la destrucción de COVs como etanol y ácido acético y estudio de la superficie del sistema por medio de reacciones “in situ” de adsorción de etanol mediante las técnicas de DRIFTs y DTP. Una vez obtenidas las curvas de actividad se intentará relacionar las

propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con la actividad catalítica de los mismos.

3) Una vez analizado cual es el catalizador más efectivo y económico, se pretende a futuro preparar monolitos metálicos de aluminio para la destrucción de compuestos orgánicos volátiles tanto aromáticos como alifáticos tales como alcoholes, aldehídos y aminas.

4) Con los resultados de las caracterizaciones se realizará un estudio teórico del sistema, en donde se simulará la estructura de un óxido de manganeso y se buscarán los sitios de adsorción-reacción más favorables de la molécula de etanol para dilucidar un posible mecanismo de oxidación de etanol sobre dichos óxidos.

1.3. Estructura de la Tesis.

Sobre la base de lo expuesto anteriormente, este trabajo de tesis estará dividido en seis capítulos:

En el capítulo 1 se introduce el problema que presentan los COVs, así como también los distintos métodos de eliminación y se hace especial énfasis en el uso de catalizadores para la eliminación de dichos contaminantes.

En el capítulo 2 se realiza una reseña bibliográfica acerca de la estructura, preparación, caracterización y uso como catalizadores medioambientales de los óxidos de manganeso.

En el capítulo 3 se describen los distintos métodos de síntesis utilizados para preparar los óxidos de manganeso junto a las técnicas de caracterización empleadas de los diferentes óxidos utilizados en este trabajo.

En el capítulo 4 se describe la caracterización fisicoquímica y los resultados de la medida de actividad catalítica de los óxidos de manganeso con estructura de nsutita sintetizados a partir de $MnCO_3$ y $MnSO_4$, así como también los estudios de adsorción de etanol "in situ".

En el capítulo 5 se estudia la caracterización fisicoquímica y la actividad catalítica de óxidos de manganeso máxicos, soportados sobre alúmina en polvo y monolitos metálicos, preparados a partir de la reducción de $KMnO_4$. Asimismo se estudia la adsorción de etanol mediante DRIFTS in situ y DTP.

El capítulo 6 está dedicado al estudio teórico del sistema.

Finalmente en el capítulo 7 se recogen las conclusiones generales del trabajo realizado.

1.4. Referencias del Capítulo.

- [1]. B. Hodnett, "Heterogeneous Catalytic Oxidation". Ed. J. Wiley & Sons (2000).
- [2]. M. Pina, S. Irusta, M. Menendez, J. Santamaría en "Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana" J. Blanco, P. Avila, Ediciones CYTED, Madrid, España (2001).
- [3]. R. Hester, R. Harrison, "Volatile Organic Compounds in the Atmosphere" en "Issues in Environmental Science and Technology" The Royal Society of Chemistry, Inglaterra (1995).
- [4]. G. Clausen, E. De Olivera Fernandes, "European database indoor air pollution sources in buildings", (1997).
- [5]. Establecimientos de normas ambientales OMS, (1988).
- [6]. M. Burr, *Pediatr. Pulmon. Suppl.* **18** (1999) 3.
- [7]. P. Wolkoff, T. Schneider, J. Kildeso, R. Degerth, M. Jaroszewski, H. Schunk, *Sci. Total Environ.* **215** (1998)135.
- [8]. G. Pappas, R. Hebert, W. Hendersson, J. Koenig, B. Stover, S. Barnhart, *Int. J. Occup. Environ. Health* **6** (2000) 1.
- [9]. <http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM/main.html>
- [10]. P. Barzaghi, A. Donati, J. Hesper, H. Herrmann, CMD Annual Report '00, 115
- [11]. S. Manahan, "Environmental Chemistry", Lewis Publishers.
- [12]. R. Bethea, B. Murthy, D. Carey, *Env. Sci. Techn.* **7** (1973) 504.
- [13]. A. Martin, S. Nolan, P. Gees, T. Baesen, *Chem. Eng. Progress* **88** (1992) 53.
- [14]. R. Purcell, G. Shareef, "Technologies for hazardous air pollution" Editado por EPA EEUU (1986).
- [15]. A. Buonicore "Air Pollution Engineering Manual", Ed. Air & Waste Management Association (1992).
- [16]. R. Ferrauto, R. Heck, *Catal. Today* **55** (2000) 179.
- [17]. Encyclopedia of Chemical Technology Vol.9 Kirk-Olmer, John Wiley & Sons (1980).
- [18]. R. Heck, R. Ferrauto, "Catalytic air pollution control: commercial technology" Van Nostrand Reinhold, New York (1995).

- [19]. H. Arai, K. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Appl. Catal.* **26** (1986) 265.
- [20]. J. Spivey, Andersson J., Boudart M. (eds) "Complete oxidation of Volatile Organics", "Catalysis, a Specialist Periodical Report" Vol. 8 Royal Chem. Soc. Cambridge, (1989).
- [21]. T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **34** (1992) 281.
- [22]. D. Pope, D. Walker, R. Moss, *Atmos. Environ.* **12** (1978) 1921.
- [23]. J. Letayf, C. González, D. Pope, D. Walker, R. Moss, *Atmos. Environment* **10** (1976) 951.
- [24]. J. Spivey, J. Butt, *Catal. Today* **11** (1992) 465.
- [25]. E. Noordally, J. Richmond, S. Tahir, *Catal. Today* **17** (1993) 359.
- [26]. Y. Ono, Y. Fujii, H. Wakita, K. Kimura, T. Inui, *Appl. Catal. B* **16** (1998) 227.
- [27]. Y. Yao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19** (1980) 293.
- [28]. O. Lebedeva, A. Sarmurzina, *Appl. Catal B* **26** (2000) L1.
- [29]. P. Larsson, A. Andersson, *Appl. Catal. B* **24** (2000) 175.
- [30]. C. Pradier, F. Rodrigues, P. Marcus, M. Landau, M. Kaliya, A. Gutman, M. Herskowitz, *Appl. Catal. B* **27** (2000) 73.
- [31]. E. Kullavanijaya, D. Trimm, N. Cant, *Studies Surf. Sci. Catal.* **130** (2000) 569.
- [32]. N. Burgos, M. Paulis, A. Gil, L. Gandía, M. Montes, *Studies Surf. Sci. Catal.* **130** (2000) 593.
- [33]. R. Prasad, L. Kennedy, L. Ruckenstein, *Catal Rev. Sci. Eng.* **26** (1984) 1.
- [34]. M. Haruta, *Now & Future* **7** (1992) 13.
- [35]. A. Ueda, T. Kobayashi, S. Tsubota, H. Sakurai, M. Ando, M. Haruta, Y. Nakahara, Workshop on The Frontiers of Catal. Sci. Techn. **272** (1991).
- [36]. A. Ueda, M. Haruta, *J. Resources Environ.* **28** (1992) 1035.
- [37]. J. Hoke, M. Larkin, R. Farrauto, K. Voss, R. Whitely, L. Quick, Patente US 5580535, 1996.
- [38]. P. Avila, M. Montes, E. Miro, *Chem. Eng. Journal* **109** (2005) 11.
- [39]. J. Williams, *Catal. Today* **69** (2001) 3.
- [40]. M. Twing, D. Webster, "Structure Catalysts and Reactors", Editorial: Marcel Dekker, New York (1998).
- [41]. N. Burgos, P. Escolano, J. Odriozola, M. Montes, *XVII Symp. Iberoam. Catálisis* (2000) 663.
- [42]. R. Poisson, J. Brunelle, P. Nortier, en: "Catalyst supports and supported catalysts" Cap. 2. Ed. A. B. Stiles, Butterworth, Boston (1987)

- [43]. E. Basaldella, A. Kikot, J. Zerbino, J. Tara, *Stu. Surf. Sci Catal.* **135** (2001) 156.
- [44]. A. Barresi, M. Cittadini, A. Zucca, *Appl. Catal. B* **43** (2003) 27.
- [45]. J. Hernia, S. Vigneron, *Catal. Today* **17** (1993) 349.
- [46]. S. Tikhov, G. Chernykh, V. Sadykov, A. Salanor, G. Alikina, S. Tsybulya, V. Lydo, *Catal. Today* **53** (1999) 639.
- [47]. T. Patrick, M. Abraham, *Environ. Sci. Tech.* **34** (2000) 3480.
- [48]. N. Burgos, M. Paulis, M. Antxustegui, M. Montes, *Appl. Catal. B* **38** (2002) 251.
- [49]. F. Volkenshtein, "The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors"
Pergamon Press, New York (1963).
- [50]. J. Goodenough, *Phys. Rev.* **100** (1995) 545.

Capítulo 2.
Introducción a los Óxidos de Manganeso.

2. El manganeso y sus óxidos.

El manganeso es un metal de transición perteneciente al grupo VII B, y es el 10^{mo} elemento más abundante en la corteza terrestre y el segundo después del hierro entre los metales pesados.

Naturalmente existe en tres estados de oxidación, 2+, 3+ y 4+, dando lugar a un gran número de fases multivalentes. Los óxidos de manganeso presentan una marcada diversidad en cuanto a su arquitectura atómica, existiendo varios óxidos que pueden acomodar fácilmente en su estructura diferentes cationes metálicos.

En la Figura 1 se representan las estructuras más comunes de los óxidos de manganeso. El octaedro MnO_6 es la estructura básica de la mayoría de estos óxidos (Figura 1 (a)). Estos octaedros pueden estar unidos entre sí compartiendo vértices y/o aristas que dan lugar a una gran variedad de estructuras, las cuales pueden ser en cadenas, túneles y laminares. La unión de los octaedros MnO_6 es representada por el símbolo T (m, n) donde m y n son la cantidad de octaedros por capa que se unen para formar el túnel.

A continuación se describirán resumidamente las estructuras y propiedades de los óxidos de manganeso más importantes. Las principales características estructurales de los diferentes óxidos de manganeso se resumen en la Tabla 2.1.

2.1. Óxidos de manganeso con estructuras con túneles y capas.

Pirolusita (β MnO_2). La pirolusita es el polimorfo del MnO_2 más estable termodinámicamente y más abundante en la naturaleza. Es generalmente sintetizada a partir de la descomposición térmica de $Mn(NO_3)_2$ a 180°C durante 48 horas [1]. Posee una red tetragonal, tipo rutilo, formada por cadenas infinitas de octaedros de MnO_6 unidos por los vértices. Los túneles que se forman son demasiado pequeños como para acomodar otras especies químicas, por lo que la composición es muy cercana a MnO_2 , como lo demuestran análisis químicos [2].

Teniendo en cuenta la simbología explicada anteriormente para clasificar los óxidos de manganeso, la pirolusita se representa como T(1,1), debido a que como se observa en la Figura 1 (c), un octaedro de una capa se une por los vértices a octaedros de otras capas, generando túneles de dimensión 1 x 1.

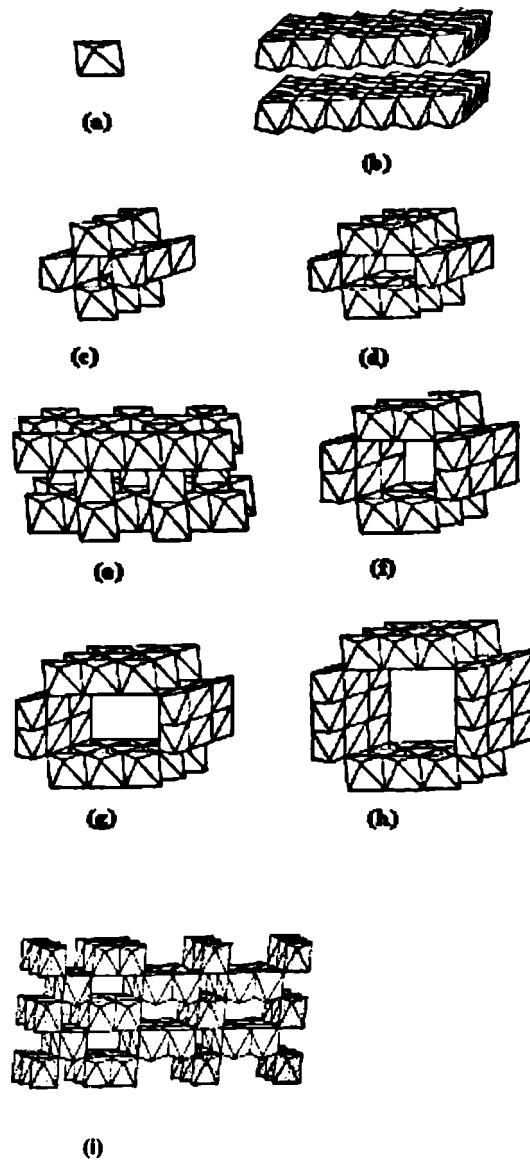


Figura 1. Estructura de óxidos de manganeso: (a) octaedro de MnO_6 , (b) birnesita, capas ($1 \times \infty$); (c) pirolusita $T(1,1)$; (d) ramsdelita $T(1,2)$; (e) espinela MnO_2 ; (f) criptomelano $T(2,2)$; (g) romancita $T(2,3)$; (h) todorokita $T(3,3)$ e (i) nsutita $T(1,1)$ - $T(1,2)$.

Ramsdelita ($R MnO_2$). En este óxido, los octaedros se hallan unidos de a dos por los lados y estos unidos a otros dos octaedros por el vértice, por lo que es simbolizada como $T(1,2)$ (Figura 1 (d)). Los túneles generalmente se encuentran vacíos pero en algunas ocasiones pueden contener pequeñas cantidades de moléculas de H_2O . La ramsdelita es un mineral relativamente raro, que naturalmente se encuentra generalmente asociado o impurificado con pirolusita [3].

La ramsdelita puede ser preparada a partir de la hidrólisis ácida a 90°C de las espinelas LiMn_2O_4 y $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ obteniéndosela generalmente impurificada con pirolusita [4].

Tabla 2.1. Resumen de la estructura cristalina de los diferentes óxidos de manganeso.

Mineral	Designación	Fórmula Química	Características	Estructura	Ref.
Pirolusita	$\beta\text{-MnO}_2$	MnO_2	T (1, 1)	Tetragonal	[2]
Ramsdelita	R- MnO_2	MnO_2	T (1, 2)	Ortorrónica	[3]
Espinela	$\lambda\text{-MnO}_2$	MnO_2	T (1, 1)	Cúbica	[4]
Nsutita	$\gamma\text{-MnO}_2$	Mn(O,OH)_2	T (1, 1) (1, 2)	Hexagonal	[5]
Holandita	$\alpha\text{-MnO}_2$	$\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$	T (2, 2)	Tetragonal	[12]
Cryptomelano		$\text{K}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$	T (2, 2)	Tetragonal	[12]
Romanchita		$\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	T (2, 3)	Monoclínica	[18]
Todorokita		$(\text{Na, K})_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12}$	T (3, 3)	Monoclínica	[13]
Birnesita		$(\text{Na, Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Capas (1 x □)	Hexagonal	[20]
Bixbyita	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	Mn_2O_3	Tipo C	Cúbica	[25]
$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$	Mn_2O_3		Tetragonal	[25]
Hausmanita	Mn_3O_4	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$	Espinela	Tetragonal	[25]
Manganosita	MnO	MnO	NaCl	Cúbica	[31]

Nsutita. La Nsutita o $\gamma\text{-MnO}_2$ es ampliamente utilizada como contraelectrodo de pilas. Su nombre proviene de los grandes depósitos del mineral encontrado en Nsuta, Ghana. De acuerdo a la técnica de preparación se los suele identificar como DMN (Dióxido de manganeso natural), DME (MnO_2 electroquímico) y DMQ (MnO_2 químico).

De Wolf [5], basándose en sus estudios de difracción de rayos X de diferentes óxidos de manganeso, propuso que la nsutita esta formada por una matriz de ramsdellita donde hay distribuidas estadísticamente unidades de pirolusita, como se observa en la Figura 1 (i). De esta manera, utilizando la simbología anteriormente mencionada, la nsutita se representaría como T(1,1)-T(1,2).

La nsutita se caracteriza por poseer ciertos defectos estructurales como: a) desorden de De Wolf, que es la cantidad de distribución de unidades de pirolusita en la matriz de ramsdelita con respecto a la ramsdelita normal y b) defectos puntuales como

vacancias de Mn^{4+} , cationes Mn^{3+} reemplazando especies Mn^{4+} y OH^- reemplazando aniones O^{2-} [1].

La nsutita contiene considerables cantidades de agua e hidroxilos en su estructura, presentes en tres formas diferentes: (a) oxidrilos compensando las vacancias de Mn^{4+} (se asume que cuatro átomos de oxígeno de un octaedro rodeando una vacancia de Mn^{4+} son convertidos en oxidrilos), (b) oxidrilos compensando cada catión Mn^{3+} y (c) agua molecular adsorbida.

Por lo tanto, la composición global de nsutita puede ser representada como:



donde x es el número de vacancias de Mn^{4+} , y es el número de especies Mn^{3+} y z es el grado de hidratación [6].

Esta fase es utilizada como contraelectrodo en pilas debido a su alta conductividad eléctrica originada por estas vacancias de Mn^{4+} [7,8]. Como se mencionó en el final de la introducción estas propiedades le confieren a este óxido características interesantes desde el punto de vista de la catálisis de acuerdo con la Teoría Electrónica de la Catálisis de Volkstein.

Industrialmente este óxido es preparado por electrólisis de soluciones ácidas de MnSO_4 [1]. En el laboratorio se puede preparar a partir de la descomposición térmica de MnCO_3 en flujo de gases (H_2O , aire y O_2), [9], por oxidación de MnSO_4 con distintos oxidantes como: flujo de O_2 [10], $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [11] o KMnO_4 en presencia de KNO_3 [11].

Espinela $\lambda\text{-MnO}_2$. Este óxido se obtiene extrayendo Li^+ de la espinela LiMn_2O_4 . Retiene la estructura de espinela del precursor, y presenta un empaquetamiento cúbico compacto de aniones oxígeno donde el Mn(IV) ocupa sitios octaédricos [4].

Grupo de holanditas. La holandita *propriamente dicha* (αMnO_2) y los criptomelanos, representada en la Figura 1 (f), pertenecen a este grupo de óxidos con estructuras con túneles y presentan una composición general $\text{A}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O},\text{OH})_{16}$ donde A generalmente es Ba^{2+} (hollandita) o K^+ (criptomelanos), y su concentración depende de la cantidad de Mn^{3+}

Presentan una estructura formada por dobles cadenas de octaedros de MnO_6 unidas por los vértices formando túneles de $[2 \times 2]$, con un tamaño de $4,7 \text{ \AA} \times 4,7 \text{ \AA}$

[12]. Esta estructura es simbolizada como T(2,2). Los túneles se encuentran parcialmente ocupados por grandes cationes mono y divalentes, y en algunas ocasiones por moléculas de agua. Las cargas de los cationes en los túneles son compensadas por la sustitución de especies Mn^{4+} por cationes de menor valencia como Mn^{3+} , Fe^{3+} o Al^{3+} [13]. Debido a su particular estructura estos óxidos son comúnmente denominados tamices moleculares octaédricos u OMS-2 (de octahedral molecular sieves en inglés).

Debido a su estructura en túneles, estos óxidos de manganeso son usados como cátodos en baterías de litio, catalizadores y tamices moleculares, y para inmovilizar cationes radiactivos.

Los criptomelanos pueden ser sintetizados mediante la reducción de $KMnO_4$ con HCl y luego la digestión con HNO_3 ; mediante técnicas de sol-gel a partir de $KMnO_4$ glicerol y agua; a partir de oxidación de nitratos de Mn^{2+} y K^+ con ácido cítrico; por oxidación de sales de Mn^{2+} con $KMnO_4$ [14, 15, 16] o a partir de reacción hidrotérmica de Li_2MnO_3 con solución de H_2SO_4 [17].

Romancita. Este óxido posee una estructura de túnel parecida a la holandita, pero con túneles más grandes formados por dobles y triples cadenas de octaedros, como se observa en la Figura 1 (g), por lo que es representada como T(2,3) [18].

Dentro de los túneles se encuentran cationes Ba^{2+} y moléculas de agua y la carga es balanceada por la sustitución de Mn^{3+} por algunos de los cationes Mn^{4+} . Estudios de difracción de rayos X de cristal simple indicaron que el Mn^{3+} se concentra en los sitios octaédricos que están en las aristas de las triples cadenas. Al ser calentado por encima de $550^\circ C$ este óxido se transforma en holandita.

Todorokita. Posee una estructura tipo túnel T(3,3) construida por triples cadenas de octaedros MnO_6 unidos por los vértices (Figura 1 (h)). Dentro de estos túneles se encuentran cationes como Na^+ , Ca^{2+} y K^+ y moléculas de agua [13]. La todorokita posee propiedades interesantes como intercambio catiónico y adsorción molecular similares a las que presentan las zeolitas y las arcillas por lo que está siendo empleada como tamices moleculares. Generalmente esta fase es denominada OMS-1, de manera similar a lo que ocurriría con el grupo de holanditas. La todorokita puede ser preparada oxidando $MnCl_2$ con $KMnO_4$ e $NaOH$ [19].

Filomanganatos. Son óxidos con estructura en capas. Poseen una estructura laminar construida a partir de láminas de octaedros de MnO_6 , las cuales son separados por moléculas de agua u hidroxilos, como se observa en la Figura 1 (b). Dentro de este grupo, el mineral más conocido es la *birnesita*, la cual presenta un espaciado entre

láminas de generalmente 7 Å [20]. Por intercambio iónico a partir de la birnesita de sodio, $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se pueden lograr diferentes composiciones. La birnesita de sodio se puede preparar mediante oxidación con aire de MnCl_2 en NaOH [21]; a partir de H_2O_2 , NaOH y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ o mediante la técnica de Sol-gel utilizando KMnO_4 y sustancias orgánicas como glucosa [22] o tetrabutilamonio y tetraetilamonio [16]. La reacción entre KNO_3 y $\gamma\text{-MnOOH}$ conduce a la obtención de criptomelanos a temperaturas moderadas y a birnesita a altas temperaturas [23]. Este tipo de óxidos se conocen con el símbolo OL-1 (por octahedral layers en inglés). Cuando la birnesita de sodio es preparada sintéticamente, se obtiene con un espaciado entre láminas de 10 Å que al ser calentado colapsa irreversiblemente para formar el típico espaciado de 7 Å. Al mineral que es análogo a esta fase sintética se lo conoce como *buserita* [24].

Dentro de este grupo existen otros minerales los cuales entre las láminas de octaedros de MnO_6 contienen octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6$ y cationes Li^+ (Litioforitas) u octaedros de ZnO_6 (Calcofanita) [25].

Oxihidróxidos de manganeso (MnOOH). Existen tres polimorfos naturales de MnOOH ; manganita, que es el más estable y abundante, grutita y feiticnequita. La Manganita ($\gamma\text{-MnOOH}$) posee una estructura cristalina similar a la pirolusita, pero en este caso todos los cationes de manganeso se encuentran en el estado trivalente, y la mitad y medio de los aniones oxígeno son reemplazos por especies OH^- [26]. El octaedro de Mn^{3+} está bastante distorsionado debido al efecto Jahn-Teller. La Grutita ($\alpha\text{-MnOOH}$) es isoestructural con la ramsdellita, pero, como en la manganita, todos los cationes Mn^{4+} son sustituidos por Mn^{3+} , y la mitad y media de los aniones oxígeno son sustituidos por aniones OH^- [27]. Por último, la Feiticnequita ($\beta\text{-MnOOH}$) es un oxihidróxido de manganeso que posee un diagrama de difracción de rayos X similar al óxido Mn_3O_4 . Su estructura cristalina no ha sido muy bien determinada [28].

Nódulos oceánicos de manganeso. Los depósitos naturales más extensos de óxidos de manganeso se encuentran en los mares como nódulos. Los óxidos de manganeso predominantes en estos nódulos son todorokita y birnesita [25]. Además de manganeso estos nódulos contienen grandes cantidades de óxido de Fe, Si y Al, además de óxidos de Cu, Ni y Co en menor proporción [29].

2.2. Otros óxidos de manganeso.

Pirocrita [$\text{Mn}(\text{OH})_2$]. Consiste en láminas de octaedros de $\text{Mn}^{2+}(\text{OH})_6$ compartiendo aristas. Su estructura es topológicamente idéntica a los filomanganatos [30].

Manganosita (MnO): Es el óxido de manganeso con estado de oxidación (II). Presenta la estructura cristalina cúbica de NaCl. Se obtiene generalmente a partir de la reducción de óxidos superiores, o por descomposición térmica de carbonato u oxalato de manganeso. Obtenido de esta manera, este óxido es un polvo de color gris [31].

Hausmanita (Mn_3O_4). Todos los óxidos e hidróxidos de manganeso al ser calentados en aire a 1000°C forman Mn_3O_4 . La forma correcta de representar este óxido es $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$. Se obtiene tanto como cristales de color negro, o como un polvo de color púrpura cuando está finamente dividido [30]. Este óxido presenta una estructura de espinela distorsionada, donde los cationes Mn^{2+} ocupan sitios tetraédricos y los cationes Mn^{3+} sitios octaédricos. A altas temperaturas cambia a la forma cúbica de espinela.

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Este óxido posee una estructura cristalina semejante al mineral *bixbyta* [$(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3$]. Los átomos de manganeso se encuentran en dos diferentes sitios octaédricos, y se encuentran cuatro enlaces manganeso-oxígeno cortos, y dos más largos. La distorsión es consecuencia probablemente del efecto Jahn-Teller provocado por el alto spin d^4 del Mn(III). El $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ puede ser preparado a partir de la descomposición de MnO_2 comercial a 800°C o por la descomposición de nitrato, carbonato, oxalato o cloruro de manganeso (II) en aire entre 600 y 800°C .

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Este óxido puede ser preparado calentando el $\gamma\text{-MnO}_2$ en vacío a 500°C o por deshidratación de $\gamma\text{-MnOOH}$. Presenta una celda unidad tetragonal, y los diagramas de difracción de rayos X del Mn_3O_4 y del $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ son casi idénticos entre sí.

Mn_2O_5 y Mn_2O_7 . Estos dos óxidos son poco frecuentes y no han sido muy bien caracterizados.

Óxidos mixtos. El Mn puede formar óxidos mixtos del tipo AMnO_3 , denominados *Perovskitas*, en donde A es un catión de gran tamaño, generalmente un metal de las tierras raras (lantano) o alcalino terreo. El Mn se encuentra coordinado octaédricamente por seis oxígenos, mientras que el catión A se encuentra en las cavidades formadas por los octaedros de MnO_6 .

2.3. Caracterización de los óxidos de manganeso.

Aun hoy la identificación de las diferentes fases de los óxidos de manganeso no es una tarea sencilla. En general, la técnica de difracción de rayos X en polvo es un buen diagnóstico para identificar fases bien cristalizadas. Desafortunadamente, la estructura cristalina, y por ende, los diagramas de difracción de rayos X son similares para muchos de los óxidos de manganeso (además en muchas ocasiones los óxidos preparados presentan una baja cristalinidad, lo cual hace mucho más dificultoso la identificación a partir de los diagramas de DRX). Por lo tanto es necesario el uso de otras técnicas de caracterización, como la espectroscopía infrarroja (IR), XPS, XANES y técnicas como RTP y ATG.

En la Tabla 2.2 se presentan los ángulos de los principales picos y su intensidad relativa en DRX de las fases cristalinas de algunos de los más importantes óxidos de manganeso obtenidos de la base de datos JCPDS [32] utilizando anticátodo de Cu.

Tabla 2.2. Principales picos en DRX para los óxidos de manganeso.

Fase	Ref.	Ángulos (Intensidad Relativa)					
Pirolusita	24-0735	28,7° (100)	37,4° (55)	42,8° (16)	56,7° (55)		
Ramsdelita	44-0142	22,0° (100)	35,0° (46)	36,9° (49)	42,1° (34)	55,8° (57)	68,4° (25)
Nsutita	17-0510	22,9° (95)	37,1° (65)	38,6° (70)	42,4° (45)	56,3° (100)	68,7° (40)
Criptomelano	29-1020	28,7° (68)	37,6° (100)	42,0° (18)	49,9° (12)	56,2° (12)	
α -MnO ₂	44-0141	28,8° (82)	36,7° (24)	37,5° (100)	42,0° (28)	49,9° (50)	56,4° (29) 60,3° (58)
α -Mn ₂ O ₃	41-1442	23,1° (16)	33,0° (100)	55,2° (28)	65,8° (13)		
Mn ₃ O ₄	24-0734	18,0° (30)	28,9° (40)	32,3° (85)	36,1° (100)	59,8° (50)	
MnO	07-0230	34,9° (60)	40,5° (100)	58,7° (60)			
MnCO ₃	44-1472	24,2° (29)	31,4° (100)	51,5° (23)	51,7° (29)		

La espectroscopía infrarroja, especialmente en valores pequeños de números de onda, es sensible a la polimerización de los octaedros de MnO₆ [33]. Por medio de esta técnica en principio es posible diferenciar entre las distintas fases que presenta el MnO₂.

Las principales bandas obtenidas en el espectro infrarrojo de los óxidos de manganeso se resumen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Principales bandas encontradas en IR para los óxidos de manganeso.

Oxido	Bandas Características en IR (cm ⁻¹)	Referencias
Pirolusita	545 615-618 626	[34,35]
Ramsdelita	515 740	[33,35]
Nsutita	476 535 570 712-715 800 1068 1633 3500	[33,35,36]
Criptomelano	380 470 520 535 600 700 1150 3100-3600	[33,36]
Romancita	400 432 461 520 577 716 748	[35]
Todorokita	419 493 530 620 748 3000-3500	[33,35]
Birnesita	423 477 513 583 635 1630 3200-3500	[33,35]
α-Mn ₂ O ₃	490-501 525 580-574 599-605 665 676	[37,38,39]
Mn ₃ O ₄	356 475 527 594-600 655 843 975	[35,39]
MnO	258 329 473	[35]
MnCO ₃	725 862 1440	[37]

En cuanto a la caracterización mediante XPS, las características espectroscópicas de los óxidos de manganeso han sido ampliamente discutidas en la bibliografía [40-45]. La región Mn 2p, caracterizada por una diferencia de energía entre los niveles 2p_{3/2}-2p_{1/2} de 11,4 – 11,6 eV con relación de intensidad de 2:1, es ensanchada debido a múltiples splitting y a estructuras satélites. El MnO presenta picos a una distancia de aproximadamente 5 eV de los dos picos Mn 2p. Por otro lado, tanto los espectros del Mn₂O₃ como del MnO₂ muestran claramente la presencia de satélites asociados al pico 2p_{1/2}. Los compuestos que no tienen electrones desapareados, como el KMnO₄, dan picos simétricos. Otra característica del espectro de XPS de los óxidos de manganeso, es la diferencia de energía entre los picos del nivel del Mn 3s, conocido como splitting múltiple del Mn 3s. Esta diferencia de energía varía con el estado de oxidación del manganeso: a mayor número de oxidación, menor el valor del splitting del Mn 3s [40, 41, 47,48].

Aunque existe en bibliografía un acuerdo general en los valores de energía de enlace (EE) asociados a los diferentes estados de oxidación del manganeso, la identificación de las diferentes especies superficiales es bastante complicada debido al pequeño cambio de EE entre los diferentes estados de oxidación y el normal ensanchamiento de los picos. En la Tabla 2.4 se muestran los datos más relevantes para los óxidos de manganeso puros.

De acuerdo con la bibliografía, para la identificación de los diferentes estados de oxidación del manganeso se tienen en consideración tres parámetros: (a) la energía del pico de Mn 2p_{3/2}, (la cual aumenta progresivamente a medida que aumenta el estado de oxidación del manganeso); (b) la diferencia de energía de enlace Mn 2p_{3/2} - O1s y (c) el valor del splitting del Mn 3s [45-48].

Tabla 2.4. Características del espectro de XPS de óxidos de manganeso.

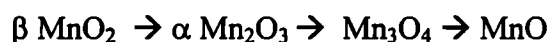
Compuesto	Mn 2p _{3/2} EE (eV)	FWHM (eV)	Mn3s (eV) ^a Splitting Múltiple
MnO	640,5 ^b	3	5,8
α-Mn ₂ O ₃	641,4	3,3	5,4
γ-Mn ₂ O ₃	641,7	3,4	5,4
Mn ₃ O ₄	641,4	3,3	5,5
α-MnOOH	641,7	3	5,4
β-MnO ₂	642,3	3,4	4,7

^a Los valores de EE y de splitting múltiple poseen un error de ± 0.2 eV

^b Pico satélite a 5.0 eV de EE más grande

El pico correspondiente a Mn 2p_{3/2} generalmente es ancho y asimétrico, por lo algunos autores para la identificación de los diferentes estados de oxidación utilizan el método de la deconvolución del pico [47-49]. Cuando se realiza esto se encuentran tres componentes, una debido a Mn⁴⁺, otra a Mn³⁺ y la tercera se atribuye a un pico satélite. Sin embargo, otros autores [50,51] sugieren que este método presenta inconvenientes y no resulta preciso para calcular estados de oxidación, y utilizan el splitting del Mn 3s como método para obtener el estado de oxidación del manganeso.

En cuanto a la estabilidad térmica de los óxidos de manganeso, se encuentra que en atmósfera de aire, el aumento de la temperatura produce las siguientes transformaciones termodinámicas:



El MnO₂ es estable hasta los 550°C, donde se reduce a Mn₂O₃. A 900°C el Mn₂O₃ se transforma en α Mn₃O₄, el cual es estable hasta los 1700°C, temperatura a la cual este óxido se reduce a MnO [52].

Antes de la transformación de MnO_2 a Mn_2O_3 son reportados dos efectos diferentes: a) pérdida de agua adsorbida físicamente en el intervalo de 100-200°C y b) pérdida de agua químicamente enlazada y cambio de fase cristalina entre 200 y 400°C [53].

2.4. Óxidos de manganeso como catalizadores.

Algunas de las propiedades de los óxidos de manganeso tales como formar sólidos con iones Mn en más de un estado de oxidación, generar estructuras sólidas amorfas o poco cristalinas y en algunos de ellos formar vacancias (familias de la Nsutita, Holandita, por ejemplo) permiten pensar que estos óxidos presentan una estructura que en principio los hace atractivos desde el punto de vista de sus propiedades como catalizadores.

Óxidos de manganeso tales como $\beta\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 y en especial del tipo de OMS-1, OMS-2 y OL-1 son utilizados en distintas reacciones; oxidación parcial a sus respectivas cetonas y quinonas de alcoholes tales como butanol, ciclohexanol, alcohol bencílico y fenoles [53-59]; reacción de hidrogenación de etileno [60,61], reacciones de deshidrogenación oxidativa como conversión de etilbenceno a estireno [62], propano a propileno [46,57] y 1-buteno a 1-3-butadieno [56].

Sin embargo, debido al creciente interés por el medio ambiente, los óxidos y oxihidróxidos de manganeso comenzaron a ser utilizados como catalizadores de oxidación total en diversas reacciones medioambientales.

Una de las primeras reacciones en las cuales fueron y aun siguen siendo empleados los óxidos de manganeso son la descomposición de H_2O_2 [63-67] y la oxidación de CO [63, 65, 67, 68]. Kanungo [62] estudió esta reacción empleando como catalizador MnO_2 . Sus conclusiones fueron que es necesaria la presencia de especies OH en el MnO_2 , puesto que el dióxido de manganeso completamente dehidroxilado no demostró ser un catalizador activo para la eliminación de CO. La misma reacción fue estudiada por Parida y col. [69] utilizando catalizadores formados por diferentes fases del dióxido de manganeso ($\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-MnO}_2$, y $\gamma\text{-MnO}_2$). Sus conclusiones fueron que la actividad estaba relacionada con la presencia del par $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ encontrando un orden de actividad decreciente $\gamma > \alpha > \beta$.

Sobre un sistema MnO_x/Al_2O_3 Deraz y col. [70] analizaron la oxidación del H_2O_2 . Estos autores concluyeron que la actividad de los catalizadores aumentaba al aumentar la proporción de Mn y decrecía tanto al aumentar la concentración de Mn_2O_3 como así también al formarse una espinela superficial del tipo $MnAl_2O_4$. Recientemente, este mismo autor [71] empleó óxidos de manganeso soportados sobre MgO utilizando la misma reacción test. El tratamiento térmico efectuado a los sólidos señalaron que al calcinar a $400^\circ C$ la fase que se formaba era óxido de manganeso tipo nsutita ($\gamma-MnO_2$), el cual se convertía en Mn_2O_3 al calcinar a $600^\circ C$, originando este cambio de fase una importante caída en la actividad catalítica.

Hoflund y col. [65] estudiaron un catalizador de $AuMnO_x$ preparado por coprecipitación de H_2AuCl_4 , $Mn(NO_3)_2$ y Na_2CO_3 en las reacciones de oxidación de CO y H_2O_2 . El oro en estos catalizadores se encontraba en una forma no metálica. Al comparar este sistema frente a un catalizador de Pt/SnO_x , encontraron que la actividad era mayor en el $AuMnO_x$ que en el Pt/SnO_x . Por otro lado efectuar la síntesis de los catalizadores de Au con Li_2CO_3 en lugar de Na_2CO_3 mejoraba considerablemente la actividad, sin embargo los autores no especificaban cual era el rol de Li en estos catalizadores. Más recientemente Radwan [64] estudió las reacciones mencionadas utilizando catalizadores de Mn_2O_3/Al_2O_3 y NiO/Al_2O_3 puros y dopados con La. Por un lado, el óxido de manganeso puro resultó más activo que el de níquel, y por el otro lado, la adición de La provocaba un aumento de la superficie específica de los óxidos y una mayor dispersión del manganeso sobre la alúmina. Asimismo, la actividad del óxido de manganeso fue explicada debida a la presencia de distintos sitios activos formados por iones manganeso en diferentes estados de oxidación.

Autores como Ferrandom y col. [72] y Carno y col. [67] estudiaron la oxidación de CO, metano y naftaleno sobre diferentes óxidos de manganeso puros y dopados con Pt y Pd los cuales fueron comparados con un catalizador de óxido de Cu. En las tres reacciones analizadas, un sólido compuesto por las fases MnO_2 y Mn_2O_3 resultó más activo que el Mn_2O_3 puro y que el CuO_x pero la adición de los metales preciosos a ambos óxidos daba lugar a un incremento en la actividad de los óxidos de Cu por encima de los de Mn. En los catalizadores dopados, los metales preciosos se encontraban en la forma de sus respectivos óxidos y no en forma metálica.

Sobre óxidos de manganeso del tipo de criptomelanos, todorokita y birnesita Luo y col. [14] estudiaron la oxidación de benceno. Los primeros, también llamados OMS-2, presentaron mejores actividad que los otros dos. Los autores han atribuido esta

diferencia en la actividad catalítica a la estructura especial de túneles que presentan los criptomelanos junto a la presencia de manganeso en diferentes estados de oxidación. Sobre perovskitas del tipo LaMnO_3 y $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ fue estudiada por Alifanti y col. [73] la oxidación de metano. Estos óxidos mixtos presentaron una gran actividad en la reacción de oxidación, especialmente en comparación con LaCoO_3 . Los autores señalan que la gran actividad de los óxidos mixtos es consecuencia de la estructura de la perovskita por un lado pero la reacción está fuertemente influenciada por las propiedades redox del manganeso.

La oxidación de hidrocarburos y compuestos oxigenados conteniendo 3 átomos de C fue estudiada por Baldi sobre Mn_3O_4 puro [74] y por Finocchio sobre un catalizador de MnO_x coprecipitado con aluminio [75], encontrando que la actividad del óxido de manganeso puro fue superior. Este resultado ha sido explicado como un fenómeno relacionado a la difusión de oxígenos del bulk cuando el manganeso es mezclado con aluminio, postulando un mecanismo del tipo Mars-van Krevelen en el proceso de oxidación.

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles tales como aldehídos y cetonas fue ampliamente estudiada por distintos autores como Sekine [76], Gandía y col. [77,78], Gil y col. [78], Paulis y col [80], Álvarez-Galván y col. [81] y Spinicci y col. [82], empleando diferentes fases de MnO_x u óxidos mixtos. En todos los casos los catalizadores de mayor actividad catalítica son aquellos donde es detectada la presencia del par $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, y en aquellos que fueron dopados con cationes como Pd y Cs.

Entre las diferentes modificaciones cristalinas del MnO_2 que han sido utilizadas como catalizadores se puede enumerar a la nsutita y los OMS-2.

Respecto del primero de los MnO_x mencionados Lahousse y col [83] analizaron el comportamiento catalítico de tres modificaciones cristalinas del MnO_2 (pirolusita, ramsdelita y nsutita) en las reacciones de oxidación completa del n-hexano y acetato de etilo. El orden de actividad encontrado fue nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$) > ramsdelita (R-MnO_2) > pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$). Los autores atribuyeron la distinta actividad catalítica a la diferencia de coordinación de los aniones oxígenos y a la presencia de vacancias que modifican la conductividad electrónica de estos óxidos. En un trabajo posterior [84] estos mismos autores encontraron que el óxido llamado $\gamma\text{-MnO}_2$ resultó más activo para la eliminación de acetato de etilo y n-hexano que un catalizador de Pt/TiO_2 , aunque este último presentó mejor actividad en la reacción de destrucción de benceno.

Por su parte Parida y col. [85] utilizaron nódulos oceánicos de manganeso para eliminar COVs oxigenados como metanol, 2-propanol y acetona. Los resultados hallados señalan que la actividad de los sólidos estaba relacionada solo con el contenido de manganeso y de oxígeno superficial. La presencia de hierro no mejoraba la actividad.

Los óxidos de manganeso también son usados como catalizadores para la reacción de la reducción selectiva de NO_x [86-91] y la oxidación de compuestos aromáticos clorados [92-94].

La mayoría de los trabajos comentados en este inciso comparan actividades de diferentes especies o fases de óxidos de manganeso sin profundizar demasiado sobre cual/cuales son las especies activas o hacen alguna referencia a sitio activo en particular, por lo que la comparación de los diferentes catalizadores lo hacen desde un punto de vista fenomenológica.

2.5. Referencias del Capítulo.

- [1]. J. Fernandez, B. Desai, K. Dalal, *J. Power Sources* **15** (1985) 209.
- [2]. W. Baur, *Acta Crystallogr. B* **32** (1976) 2200.
- [3]. A. Bystrom, *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 163.
- [4]. M. Thackeray, M. Rossouw, R. Gummow, D. Liles, K. Pearce, A. De Kock, W. David, S. Hull, *Electrochim. Acta* **38** (1993) 1259.
- [5]. P.M. De Wolf, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 341.
- [6]. Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid St. Chem.* **23** (1995) 1.
- [7]. P. Ruetschi, R. Giovanoli, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2663.
- [8]. Kh. El-Sherbini, *J. Solid State Chem.* **166** (2002) 375.
- [9]. F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **3** (1994) 173.
- [10]. S. Netto, R. Hypolito, J. Valarelli, Giovanoli, R. Shultz-Gutler, *An. Acad. Bras. Ci.* **70** (3) (1998) 563.
- [11]. T. Moore, M. Ellys, P. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 856.
- [12]. J. Post, R. Von Dreele, P. Buseck, *Acta Crystallogr. B* **38** (1982) 1056.
- [13]. J. Post, D. Bish, *Am. Mineral.* **73** (1988) 861.
- [14]. J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, S. Suib, *Microporous and Mesoporous Mat.* **35-36** (2000) 209.
- [15]. X. Chen, Y. Shen, S. Suib, C. O'Young, *J. Catal.* **197** (2001) 292.
- [16]. S. Ching, E. Welch, S. Hughes, A. Bahadoor, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1292.

- [17]. Z. Wang, S. Tezuka, H. Kanoh, *Chem. Mater.* **13** (2001) 530.
- [18]. S. Turner, J. Post, *Am. Mineral* **73** (1988) 1155.
- [19]. E. Vileno, H. Zhou, Q. Zhang, S. Suib, D. Corbin, T. Koch, *J. Catal.* **187** (1999) 285.
- [20]. R. Giovanoli, E. Stahli, *Chimia* **24** (1970) 49.
- [21]. J. Cai, J. Liu, S. Suib, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2071.
- [22]. S. Bakardjieva, P. Bezdicka, T. Grygar, P. Vorm, *J. Solid State Electrochem.* **4** (2000) 306.
- [23]. X. Yang, W. Tang, Q. Feng, K. Ooi, *Crystal Growth & Design* **3** (3) (2003) 409.
- [24]. R. Giovanoli, *Chimia* **29** (1975) 517.
- [25]. J. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96** (1999) 3447.
- [26]. H. Dachs, *Zeit. Kristall.* **118** (1963) 303.
- [27]. L. Glasser, L- Ingram, *Acta Crystallogr. B* **24** (1968) 1233.
- [28]. W. Feitknecht, P. Brunner, H. Oswald, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **316** (1962) 154.
- [29]. K. Parida, P. Satapathy, N. Das, A. Sahoo, *J. Colloid Interface Sci.* **173** (1995) 112.
- [30]. A. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1765.
- [31]. T. Moore, M. Ellis, P. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 856.
- [32]. Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS Files, International Centre of Diffraction Data, 2000.
- [33]. R. Potter, G. Rosmann, *Am. Mineral.* **64** (1979) 1199.
- [34]. J. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, New York, (1971).
- [35]. C. Julien, M. Massot, C. Poinignon, *Spect. Acta A* **60** (2004) 689.
- [36]. J. Fernandes, B. Desai, V. K. Dalal, *Electrochim. Acta* **28** (3) (1983) 309.
- [37]. J. Boyero Macstre, E. Lopez, J. G. Amores, R. Casero, V. Escribano, E. Bernal, *International J. Inorg. Mat.* **3** (2001) 889.
- [38]. A. Nohman, M. Zaki, S. Mansour, R. Fahim, C. Kappenstein, *Termochim. Acta* **210** (1992) 10.
- [39]. E. Finocchio, G. Busca, *Catal. Today* **70** (2001) 213.
- [40]. M. Oku, K. Hirokawa and S Ikeda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7** (1975) 465.
- [41]. L.L.Zhao and V. Young, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **34** (1984) 45.

- [42]. V. Di Castro and G. Polzonetti, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **48** (1989) 117.
- [43]. T. Uozumi, K. Okada, A. Kotami, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hüfner, Y. Tezuka, S. Shin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **83** (1997) 9.
- [44]. M. Oku, K. Wagatsuma, T. Konishi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **98-99** (1999) 277.
- [45]. S. Ardizzone, C.L. Bianchi, D. Tirelli, *Colloids Sur. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **134** (1998) 305.
- [46]. L. E. Cadus, O. Ferretti, *Appl. Catal. A.* **233** (2002) 239.
- [47]. Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers, A. Bliet, *Appl. Catal. A* **235** (2002) 79.
- [48]. Y.N. Lee, R.M. Lago, J.L.G. Fierro, V. Cortés, F. Sapiña, E. Martínez, *Appl. Catal. A* **207** (2001) 17.
- [49]. S. Ponce, M. Peña, J. Fierro, *Appl. Catal. B* **24** (2000) 193.
- [50]. M. Chigane, M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.* **147** (6) (2000) 2246.
- [51]. M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3946.
- [52]. D. Van de Klett, "On the preparation and properties of manganese oxides based combustion catalysts" Tesis Doctoral, Universidad de Utrecht, Holanda (1994).
- [53]. S. Kanungo, Parida, Sant, *Electrochim. Acta* **26** (8) (1981) 1147.
- [54]. R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T. Varadarajan, *Catal. Comm.* **6** (2005) 41.
- [55]. I. M. Goldman, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1979.
- [56]. V. Krishnan, S. Suib, *J. Catal.* **184** (1999) 305.
- [57]. T. Katranas, A. Godelitsas, A. Vlessidis, N. Evmiridis, *Microporous and Mesoporous Materials* **69** (2004) 165.
- [58]. V. Makwana, L. Garces, L. Lui, J. Cai, Y. Son, S. Suib, *Catal. Today* **85** (2003) 225.
- [59]. M. McBride, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **51** (1987) 1466.
- [60]. M. Baltanas, A. Stiles, R. Katzer, *Appl. Catal.* **28** (1986) 13.
- [61]. A. Chen, H. Xu, Y. Yue, W. Hua, W. Shen, Z. Gao, *J. Molec. Catal. A* **203** (2003) 299.
- [62]. R. Cracium, N. Dulamita, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1357.
- [63]. S. Kanungo, *J. Catal.* **58** (1979) 419.
- [64]. N. Radwan, *Appl. Catal. A* **257** (2004) 177.

- [65]. G. Hoflund, S. Gardner, D. Schryer, B. Upchurch, E. Kielin, *Appl. Catal. B* **6** (1995) 117.
- [66]. M. Hasan, M. Zaki, L. Pasupulety, K. Kumasi, *Appl. Catal. A* **181** (1999) 171.
- [67]. J. Carnö, M. Ferrandom, E. Bjornbom, S. Jarás, *Appl. Catal. A* **155** (1997) 265.
- [68]. A. Cimino, V. Indovina, *J. Catal.* **33** (1974) 493.
- [69]. K. Parida, S. Kanungo, *Thermochim. Acta* **64** (1983) 131.
- [70]. N. Deraz, M. El-Sayed, A. El-Aal, *Adsorption Sc. Techn.* **19** (2001) 541.
- [71]. N. Deraz, *Thermochim. Acta* **421** (2004) 171.
- [72]. M. Ferrandom, J. Carno, S. Jarás, E. Bjornbom, *Appl. Catal. A* **180** (1999) 153.
- [73]. M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Appl. Catal. A* **245** (2003) 231.
- [74]. M. Baldi, E. Finocchio, F. Milela, G. Busca, *Appl. Catal. B* **16** (1998) 43.
- [75]. E. Finocchio, G. Busca, *Catal. Today* **70** (2001) 213.
- [76]. Y. Sekine, *Atmosph. Environm.* **36** (2002) 5543.
- [77]. L. Gandía, A. Gil, S. Korili, *Appl. Catal. B* **33** (2001) 1.
- [78]. L. Gandía, M. Vicente, A. Gil, *Appl. Catal. B* **38** (2002) 295.
- [79]. A. Gil, L. Gandía, S. Korili, *Appl. Catal. A* **274** (2004) 229.
- [80]. M. Paulis, L. Gandia , A. Gil, J. Sambeth, J. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal B* **26** (2000) 37.
- [81]. M. Alvarez-Galván, V. O'Shea, J. Fierro, P. Arias, *Cat. Comm.* **4** (2003) 223.
- [82]. R. Spinicci, M. Faticani, P. Marini, S. De Rossi, P. Porta, *J. Molec. Catal. A* **197** (2003) 147.
- [83]. C. Lahousse, A. Bernier, E. Gaigneaux, P. Ruiz, P. Grange, B. Delmon. 3rd World Congress on Oxidation Catalysis (Ed. Graselli R., Oyama T., Gaffney A., Lyon J.) Elsevier Science, 1997 (Netherland).
- [84]. C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ionnides, X. Verykios, *J. Catal.* **178** (1998) 214.
- [85]. K. Parida, A. Samal, *Appl. Catal. A* **182** (1999) 249.
- [86]. M. Lo Jacono, M. Schiavello, D. Cordischi, G. Mercati, *Grazz. Chim. Ital.* **105** (1975) 1165.
- [87]. A. Wollner, F. Lange, H. Schmelz, H. Knozinger, *Appl. Catal. A* **94** (1993) 181.
- [88]. W. Kijlstra, E. Poels, A. Blick, B. Weckhuysen, R. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 309.
- [89]. V. Bentrup, A. Bruickner, M. Ritcher, R. Fricke, *Appl. Catal. B* **32** (2001) 229.

- [90]. G. Qi, R. Yang, R. Chang, *Appl. Catal. B* **51** (2004) 93.
- [91]. G. Qy, R. Yang, *J. Catal.* **217** (2003) 434.
- [92]. Y. Liu, Z. Wei, Z. Feng, M. Luo, P. Ying, C. Li, *J. Catal.* **202** (2001) 200.
- [93]. Y. Liu, M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, C. Li, *Appl. Catal. B* **29** (2001) 61.
- [94]. D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz, G. Wendt, *Appl. Catal. B* **52** (2004) 135.

Capítulo 3.
Preparación y Caracterización de Catalizadores.

3.1. Preparación de catalizadores.

Tal como se mencionó en el capítulo 1, empleando diferentes técnicas y distintos precursores se prepararon tres tipos de catalizadores de óxidos de manganeso, másicos, soportados sobre gamma alúmina y sobre monolitos metálicos. Se describirán, a continuación, la preparación de cada una de ellos, como así también las técnicas empleadas para su caracterización.

3.1.1 Catalizadores másicos.

Teniendo en consideración los distintos métodos mencionados en el capítulo anterior para obtener la fase γ - MnO_2 , los óxidos de manganeso másicos utilizados en esta tesis fueron preparados mediante tres métodos diferentes, a saber: 1) descomposición térmica de $MnCO_3$; 2) oxidación en medio acuoso y electroquímica de $MnSO_4$ y 3) reducción de $KMnO_4$.

3.1.1.1. Descomposición de $MnCO_3$.

El primer método elegido para sintetizar el óxido de manganeso fue la descomposición térmica de $MnCO_3$. Con este objetivo se colocaron 500 mg de $MnCO_3 \cdot xH_2O$ comercial (Riedel-de Haen RG) en un reactor de vidrio en forma de U y se calcinaron a la temperatura de 430°C durante 3 horas con un flujo de O_2 99,9% de 50 $ml\ min^{-1}$. Se formó un sólido de color negro. Este catalizador se denominó MnO_x-430 .

Para ver la influencia del H_2O en la etapa de descomposición térmica, se sintetizó otra muestra en corriente de O_2 saturada con H_2O . Para tal cometido se calcinaron 500 mg de $MnCO_3$ en un flujo de 50 $ml\ min^{-1}$ de O_2/H_2O durante 1 hora a 350°C, siendo la Pv del H_2O de 24,5 mm Hg a 25°C. Este catalizador se denominó MnO_x-H350 .

3.1.1.2. Oxidación de $MnSO_4$.

Se desarrollaron dos métodos para la oxidación de $MnSO_4$.

3.1.1.2.1. Oxidación en solución acuosa del ion Mn^{2+}

Para la obtención por oxidación en medio acuoso se colocaron en un erlenmeyer 7,5 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ disuelto en solución de ácido sulfúrico (150 ml de H_2SO_4 1:8 en 350 ml de H_2O). Se agregó luego NaOH 1 M con el objetivo de llevar el pH de la solución en un valor próximo a 3. Para realizar la oxidación del ion Mn^{2+} la solución fue saturada en O_2 con un burbujeo de 30 ml min^{-1} durante 170 horas. El pH fue medido cada 2 horas al comienzo y luego cada 6 horas para mantenerlo próximo a 3, adicionándose NaOH cuando el mismo disminuía. Se obtuvo un sólido marrón el cual fue filtrado y posteriormente secado en estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante. Este catalizador se denominó *DMQ*.

3.1.1.2.2. Oxidación electroquímica.

Uno de los métodos más usados por la industria de baterías para obtener la fase $\gamma\text{-MnO}_2$ es mediante electrólisis de una sal de manganeso en estado de oxidación 2+. En el mismo, el manganeso se deposita como óxido en el electrodo que actúa como ánodo [1,2,3], el cual suele ser de carbono grafito, titanio, plomo [3,4] o platino [5,6]. El electrolito que generalmente se utiliza es una solución de sulfato de manganeso disuelto en ácido sulfúrico de concentración entre 1 y 2 molar.

La fase de óxido de manganeso obtenida es función de la temperatura de trabajo y de la densidad de corriente. A temperatura ambiente se reporta la formación de un óxido amorfo, mientras que a 90°C el óxido encontrado es $\gamma\text{-MnO}_2$ o nsutita cristalina [4]. A temperaturas cercanas a los 150°C es posible la formación de $\beta\text{-MnO}_2$. Variando la densidad de corriente eléctrica se puede obtener la fase $\alpha\text{-MnO}_2$ [7]. En general, al óxido de manganeso obtenido por vía electrolítica se lo clasifica como $\epsilon\text{-MnO}_2$, aunque los estudios de Chabre y Pannetier [8] establecieron que el $\gamma\text{-MnO}_2$ y el $\epsilon\text{-MnO}_2$ son materiales similares y pertenecen al grupo de óxidos denominado “nsutita”.

Para la obtención de los óxidos mediante electrólisis se empleó una fuente Digital DC Power Supply TES 6210. En todos los ensayos se empleó como cuba electrolítica un vaso de precipitado con 200 ml de solución, con las siguientes condiciones:

Electrolito: MnSO_4 0,5 molar disuelto en H_2SO_4 0,5 molar.

Ánodo utilizado: titanio.

Densidad de corriente: 1 A dm^{-2} .

Tiempo de electrolizado: 1 hora.

Temperatura: 80°C

Contra-electrodo: acero inoxidable y aluminio.

El voltaje variaba entre 2 y 20 V, dependiendo del valor de la temperatura.

Una vez finalizado el proceso de electrólisis, el óxido de manganeso quedó depositado sobre la superficie del electrodo de titanio y fue raspado con una espátula de plástico. Posteriormente el sólido fue lavado con agua destilada, secado en estufa a 100°C durante 12 horas, y calcinado a 350°C durante 1 hora. El catalizador obtenido de esta manera utilizando cátodo de Al se denominó *DME Al* y al sintetizado utilizando cátodo de acero *DME ac*.

3.1.1.3. Reducción de KMnO_4 .

Los óxidos preparados de esta manera fueron sintetizados a partir de la siguiente reacción:



Por tal motivo, se prepararon cuatro catalizadores másicos mediante reducción de una solución acuosa de KMnO_4 con solución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Por un lado se agregaron desde bureta 50 ml de solución acuosa al 0,8 % de KMnO_4 (Anedra) sobre un erlenmeyer conteniendo 50 ml de solución acuosa 0,05 M de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Anedra, Reactivo Analítico) con agitación continua. Por otro lado, se utilizaron los mismos reactivos en las mismas concentraciones, pero invirtiendo el orden de agregado de los mismos. En ambos casos, los sólidos obtenidos fueron filtrados, lavados con abundante agua destilada, secados a 100°C por 24 horas y posteriormente calcinados a dos temperaturas diferentes, a saber, 350 y 500°C durante 2 horas. En base al orden de agregado de las sales y a la temperatura de calcinación, estos catalizadores fueron llamados *MK1-350*, *MK1-500*, *MK2-350* y *MK2-500*.

3.1.1.4. Óxidos de referencia.

Los óxidos usados como referencia fueron:

MnCO₃ comercial, Riedhel de Haen.

β-MnO₂ comercial, Baker 99%.

β-MnO₂ sintético, preparado en la Universidad del País Vasco, España, a partir de la descomposición térmica de Mn(NO₃)₂.

R-MnO₂ sintético, preparado a partir de la hidrólisis a reflujo de Li₂MnO₄ en H₂SO₄ 2,5 M a 96°C durante 24 horas. La espinela fue sintetizada mezclando MnCO₃ y Li₂CO₃ en relación 4 a 1 en moles, y el sólido obtenido fue calcinando a 700°C durante 2 horas.

α-Mn₂O₃ sintético, preparado a partir de la descomposición térmica de MnCO₃ a 700°C en flujo de aire.

3.1.2. Catalizadores soportados sobre alúmina en polvo.

La primera etapa en la preparación de catalizadores soportados es la *impregnación* del soporte. El objetivo es obtener un compuesto activo altamente disperso sobre la superficie interna de un soporte poroso. El componente activo no se introduce en el soporte bajo la forma definitiva, sino por intermedio de un precursor, el que luego debe conducir al compuesto deseado. Los precursores elegidos deben ser solubles en el solvente de impregnación, descomponibles, de manera de eliminar los iones o constituyentes inútiles por calcinación, y no deben ser venenos para el catalizador. Durante la etapa de mojado se puede establecer una unión entre el soluto y la superficie del soporte (impregnación con interacción) y puede conducir a una dispersión casi atómica de la especie por adsorción física o química. La impregnación sin interacción ocurre cuando el soporte solo aporta su textura y resistencia mecánica al catalizador.

La solución ingresa en los poros del soporte debido a fuerzas capilares. Estas dependen de la tensión superficial de la solución, del ángulo de mojado y del tamaño de poros. Cuando se impregna un soporte hay básicamente dos posibilidades extremas: la *impregnación a volumen de poro* o *impregnación a humedad incipiente* y la *impregnación húmeda* o *impregnación en exceso de solución*. En la primera se usa el volumen de solución justo para llenar el volumen de los poros del soporte. En la

segunda se usa un volumen de solución mayor que el volumen de los poros del soporte. Sin embargo, si el soporte se contacta con solución en exceso pero durante el tiempo necesario para llenar los poros, también se está efectuando una impregnación a volumen de poro, por lo que el tiempo de contacto es una variable importante. En el caso de tener exceso de solución, existe la posibilidad de entrada de soluto por mecanismo difusivo. Pero el aporte difusivo es despreciable en el corto tiempo de llenado, debido a que los coeficientes de difusión en fase líquida son bajos.

Existe otro método de impregnación denominado *precipitación-depósito*, el cual consiste en transformar el precursor que se encuentra disuelto en la solución, en una forma insoluble del mismo de una manera homogénea. Se intenta precipitar la fase activa en la superficie del catalizador y no en el seno de la solución. Esto se logra debido a que la energía requerida para la deposición sobre una estructura ya formada es menor que aquella para crear nuevos gérmenes de cristalización [9]. Una manera de lograr esto es añadir un agente precipitante a la suspensión que contiene al soporte y al precursor.

La segunda etapa de la preparación de los catalizadores es el secado y calcinación. En el caso de los óxido de manganeso soportados, la fase final formada depende tanto del precursor utilizado como de la temperatura de calcinación. La impregnación con nitrato de Mn y posterior calcinación a alrededor de 500°C, generalmente conduce a la formación de β -MnO₂, mientras que la utilización de acetato de Mn calcinado a la misma temperatura, produce principalmente Mn₂O₃ [10]. A medida que se aumenta la temperatura de calcinación la fase que comienza a predominar es Mn₃O₄, independientemente del precursor utilizado.

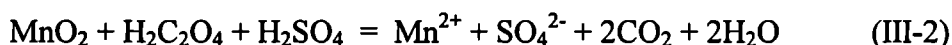
Óxidos de manganeso soportados se pueden obtener utilizando la técnica de precipitación depósito mediante la reducción de soluciones de KMnO₄, tanto con sales de manganeso Mn²⁺ [10-13] como por medio de la acción de H₂O₂ o algún compuesto orgánico [14].

Para la síntesis de los catalizadores soportados se utilizó como soporte γ -Al₂O₃ en polvo de 200 m² g⁻¹ y 0,36 ml g⁻¹ de volumen de poro. Primeramente se impregnaron 5 gramos de Al₂O₃ con 1,6 ml de solución al 50% de Mn(NO₃)₂·4H₂O para obtener un 3% de manganeso y luego se secó en estufa. Una vez seco se volvió a impregnar pero con 1,6 ml de solución de KMnO₄ al 6,2 % con el objeto de precipitar MnO₂ en los poros de la alúmina. Una vez vuelto a secar, se calcinó a dos diferentes temperaturas 350 y 500°C. Estos óxidos fueron denominados *MK1A-350* y *MK1A-500*, dependiendo

de la temperatura de calcinación. Este mismo procedimiento se realizó invirtiendo el orden de impregnación de las sales de manganeso. A los catalizadores así preparados se los denominó *MK2A-350* y *MK2A-500*.

Una etapa aparte, e importante, fue la determinación de MnO_2 en catalizadores soportados.

La concentración de Mn expresada como MnO_2 en los catalizadores soportados puede ser determinada tratando una cantidad pesada de muestra con un volumen conocido, en exceso, de una solución valorada de ácido oxálico [15]:



El exceso del ácido oxálico se determina titulándolo con una solución valorada de permanganato de potasio.

Para tal fin, se agregaron 100 mg del catalizador soportado previamente molido sobre 50 ml de una solución de ácido oxálico 0,1 N y 50 ml de ácido sulfúrico 4 N. El sistema se calentó con un embudo en la boca del erlenmeyer para evitar que hubiera evaporación, y se dejó hervir hasta la desaparición de partículas de color negro, indicativo de la reacción completa entre el MnO_2 y el ácido oxálico. Se dejó enfriar el sistema y se tituló el exceso de ácido oxálico que no reaccionó con el catalizador, con solución valorada de KMnO_4 . Por último, se calculó cuanto MnO_2 había en la muestra de catalizador.

La solución valorada de KMnO_4 utilizada para titular el exceso de ácido, fue previamente preparada y luego titulada con una solución patrón de ácido oxálico 0,1 N, de acuerdo a la técnica descrita por Vogel [15].

3.1.3. Catalizadores soportados sobre estructuras monolíticas.

La preparación de los soportes monolíticos empleados está descrita por Burgos [16]. Se utilizaron monolitos de aluminio, los cuales fueron preparados en el laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco, San Sebastián, España. Para depositar la fase activa de interés (en nuestro caso óxidos de manganeso) sobre los monolitos de aluminio, estos deben ser impregnados con sales precursoras adecuadas. Las condiciones de impregnado se eligieron realizando ensayos previos sobre placas de aluminio previamente anodizadas.

A continuación se detalla brevemente la preparación y con más detalle la impregnación de dichas placas de aluminio.

3.1.3.1. Electrólisis de placas de aluminio.

Se realizaron electrólisis de dos placas de Al con el objetivo de formar una capa de Al_2O_3 sobre la superficie y de esta manera soportar los óxidos de manganeso. Se prepararon dos placas de aluminio de 22 cm x 3 cm. Las placas se lavaron con agua y detergente, luego con acetona y se secaron para eliminar las impurezas de la superficie. Antes del proceso de electrólisis, una de las placas se corruga utilizando un dispositivo mecánico diseñado para tal fin.

Para la electrólisis se empleó una fuente Digital DC Power Supply TES 6210. En todos los ensayos se empleó como cuba electrolítica un vaso de precipitado con 200 ml de solución, con las siguientes condiciones:

Electrolito: ácido sulfúrico 2,55 molar.

Temperatura: 30°C.

Tiempo: 50 minutos.

Densidad de corriente: 2 A dm^{-2} .

Agitación continua con aire.

Luego del anodizado, las placas se lavaron con agua, se secaron con aire comprimido y fueron calcinadas a 500°C por 2 horas.

Luego de realizar la electrólisis a las placas de aluminio, se construye el monolito a partir de una placa lisa y una corrugada. Para ello se colocan ambas placas entre dos varillas de acero unidas en uno de los lados y se enrolla la placa corrugada alrededor de la placa lisa, y para sujetar se utiliza un alambre hilo Kantal.

3.1.3.2. Impregnación de monolitos de aluminio.

Luego de ser armado, se procede a la impregnación del monolito con las sales de manganeso. Para eso se coloca el monolito en un vaso de precipitado en posición vertical, sujetado por un separador que impide que se mueva. Se añade la disolución precursora (75 ml) y se burbujea aire con el fin de agitar la disolución y se deja 70

minutos [16]. Una vez transcurrido dicho tiempo se escurren los monolitos para evitar taponamiento de los canales y se secan en estufa a 100°C por una hora. Una vez secos los monolitos, se vuelven a impregnar de la misma manera pero con la segunda sal precursora (75 ml). Luego de la segunda impregnación, los monolitos se escurren, se secan a 100°C por una hora y se calcinan 2 horas a 350 y 500°C. Como sales precursoras se utilizaron soluciones acuosas de KMnO_4 y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Cuando se utilizó como primera sal precursora $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ el monolito así obtenido fue denominado MK1M, mientras que en el caso de utilizar como primera sal precursora KMnO_4 , el monolito fue designado como MK2M.

La razón de la utilización de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ como fuente de Mn^{2+} fue debido a que previamente se realizaron ensayos con placas de aluminio anodizado de $3 \times 1 \text{ cm}^2$ probando tres sales distintas de Mn^{2+} , a saber $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, y MnSO_4 . Luego de la impregnación las placas se secaron con aire y se impregnaron con solución de permanganato de potasio. Una vez impregnadas, las placas se calcinaron a 500°C. Donde se obtuvo la mayor relación mg de óxido de manganeso cm^{-2} de Al_2O_3 fue utilizando el nitrato de manganeso como sal de Mn^{2+} precursora.

Previamente a la impregnación del monolito, se intentó depositar el óxido de manganeso sobre el aluminio por electrólisis de MnSO_4 . La electrólisis utilizando placas de aluminio anodizado provocaba la disolución de la alúmina, y sobre aluminio sin anodizar la capa de óxido de manganeso formada sobre el metal no poseía buena adherencia, razón por la cual este método se abandonó.

3.1.4. Nomenclatura de catalizadores.

A continuación se detalla la nomenclatura utilizada en esta tesis para denominar los diferentes catalizadores preparados a partir de los diferentes métodos elegidos. En la Tabla 3.1 se presentan los nombres utilizados, así como también un resumen de los precursores utilizados y la temperatura a la que fueron calcinados u obtenidos los catalizadores preparados a partir de MnCO_3 y MnSO_4 . En la Tabla 3.2 se muestran los nombres utilizados para denominar los catalizadores preparados a partir de la reducción de KMnO_4 . Por último, en la Tabla 3.3 se indican la nomenclatura y las sales utilizadas para la impregnación de los monolitos, así como la temperatura a la cual fueron calcinados.

Tabla 3.1. Nomenclatura utilizada de los óxidos de referencia y de los catalizadores obtenidos a partir de $MnCO_3$ y $MnSO_4$.

Nombre	Método de Preparación	Temp. de calcinación (°C)
MnCO₃	MnCO ₃ comercial	
MnO₂ com	MnO ₂ comercial	
MnO₂ sint	Descomposición Mn(NO ₃) ₂	
R-MnO₂	Hidrólisis ácida de LiMnO ₄	
Mn₂O₃	Descomposición de MnCO ₃ con O ₂	700
MnO_x-430	Descomposición de MnCO ₃ con O ₂	430
MnO_x-H350	Descomposición de MnCO ₃ con O ₂ y H ₂ O	350
DMQ	Oxidación de MnSO ₄ con O ₂	200
DME ac	Electrólisis de MnSO ₄ ánodo Ti, cát. acero	350
DME Al	Electrólisis de MnSO ₄ ánodo Ti, cát. Al	350

Tabla 3.2. Nomenclatura de catalizadores obtenidos a partir de $KMnO_4$ y $Mn(NO_3)_2$.

Nombre	Método de Preparación	Temp. de calcinación (°C)
MK1-350	Agregado de $KMnO_4$ sobre $Mn(NO_3)_2$	350
MK1-500	Ídem anterior	500
MK2-350	Agregado de $Mn(NO_3)_2$ sobre $KMnO_4$	350
MK2-500	Ídem anterior	500
MK1A-350	Impregnación de Al_2O_3 1 ^{ro} con $Mn(NO_3)_2$ y 2 ^{do} con $KMnO_4$	350
MK1A-500	Ídem anterior	500
MK2A-350	Impregnación de Al_2O_3 1 ^{ro} con $KMnO_4$ y 2 ^{do} con $Mn(NO_3)_2$	350
MK2A-500	Ídem anterior	500

Tabla 3.3. Denominación y métodos de síntesis de óxidos de manganeso soportados sobre monolitos de aluminio.

Nombre	1 ^{ra} sal precursora	2 ^{da} sal precursora	T de calc.
MK1M-350	Mn(NO ₃) ₂ 1M	KMnO ₄ 0,66M	350°C
MK2M-350	KMnO ₄ 0,66M	Mn(NO ₃) ₂ 1M	350°C

3.2. Caracterización Fisicoquímica de los Catalizadores.

3.2.1. Determinación de Superficie Específica.

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie sólida. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una monocapa. Este es el principio del método Brunauer - Emmett - Teller (B. E. T.) [17].

El método clásico para determinar áreas superficiales se basa en admitir cantidades crecientes de un gas, generalmente nitrógeno, que se adsorbe sobre el material sólido que ha sido previamente secado, pesado y librado de gases y vapores adsorbidos por calentamiento haciendo vacío, midiendo el volumen de N₂ adsorbido y la presión de equilibrio. El equipo opera a presiones que pueden variarse desde 10⁻³ torr hasta la presión atmosférica. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal del nitrógeno (77 K). Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones de equilibrio en la cámara de adsorción. Graficando volúmenes vs. presión se obtiene la isoterma de adsorción. Aplicando la ecuación BET a dicha isoterma se obtiene la cantidad de moléculas de gas adsorbido en la monocapa. Conociendo la superficie efectiva por molécula (n_m) en la monocapa, se calcula la superficie específica multiplicando la cantidad de moléculas adsorbidas por n_m .

3.2.1.1. Procedimiento experimental.

Las superficies específicas de los catalizadores estudiados en esta tesis fueron determinadas a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K por el método BET. Las medidas se llevaron a cabo en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 D. Los gases empleados fueron N₂ y He.

Las medidas de superficie específica del monolito antes y después de ser impregnado se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2000 equipado con un portamuestra especialmente adaptado para la medida de un monolito. Las muestras se pusieron a degasificar a 120°C hasta alcanzar una presión residual de 10^{-3} torr.

3.2.2. Difracción de Rayos X.

Muchas veces los catalizadores utilizados son sólidos cristalinos, aunque puede ocurrir que en ocasiones esa estructura cristalina sea pobre, especialmente cuando los métodos de preparación producen sólidos formados por partículas pequeñas. Sin embargo, la técnica de difracción de rayos X (DRX) es un método estándar para la caracterización de catalizadores y es generalmente utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en un sólido, así como también como una medida del tamaño de partícula. También es posible seguir los cambios estructurales que ocurren en un sólido al ser calentado, mediante DRX “in situ”.

3.2.2.1. Teoría.

La difracción de rayos X (DRX) se refiere a la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. Los diagramas de difracción se utilizan para deducir el arreglo de las partículas en el retículo de un sólido.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comparables con la magnitud de las distancias interatómicas en un cristal, por lo que una red cristalina es capaz de difractar los rayos X. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

Cuando rayos X inciden sobre dos planos paralelos, cada plano dispersa ondas (Figura 3.1). La onda superior es dispersada por un átomo del primer plano, mientras que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estos dos rayos vuelvan a entrar en fase después de la difracción, o sea, que ocurra un máximo en el patrón de difracción a cualquier ángulo de incidencia θ (respecto a los planos cristalinos hkl) debe de satisfacerse la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{III-3})$$

conocida como ecuación de Bragg, donde:

d_{hkl} = distancia entre los planos (hkl).

n = orden de la difracción.

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes.

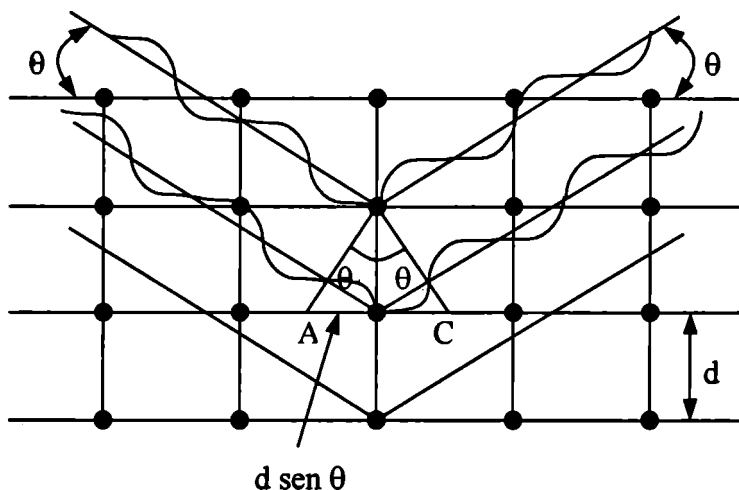


Figura 3.1. Reflexión de rayos X de planos de átomos. La onda inferior viaja a una distancia $2d \sin \theta$ mayor que la onda superior. Para que las ondas entren en fase se debe satisfacer la ecuación de Bragg.

Mediante la difracción de rayos X es posible identificar los óxidos de manganeso cristalinos tales como β - Mn_2O_3 , α - Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO . Sin embargo, esta técnica no es apta para detectar fases amorfas, ni aquellas fases que se encuentren en forma microcristalina (cristales menores a 40 Å). Como se mencionó en la introducción, el MnO_2 presenta varias variedades polimórficas (se han reportado hasta 14 para la fase γ - MnO_2 [8]), esto sumado a una baja cristalinidad conlleva a una difícil caracterización solo por medidas de difracción de rayos X. Asimismo, en catalizadores soportados no siempre es posible ver todas las líneas de difracción y por lo tanto encontrar la fase de óxido de manganeso mediante esta técnica.

3.2.2.2. Procedimiento experimental.

El análisis de difracción de rayos X se realizó en un equipo Philips PW 1390, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.540589 \text{ \AA}$) con filtro de níquel. Se realizó un barrido de difracción en el intervalo de ángulos 2θ entre 5° y 70° con incrementos de 2°min^{-1} .

Las fases cristalinas fueron identificadas con referencia a los datos estándares de difracción de polvos JCPDS – ICDD [18] empleando un software específico provisto con el difractor.

Para el análisis de los monolitos mediante esta técnica, se utilizaron placas de aluminio anodizadas e impregnadas con sales de manganeso, de un tamaño tal que entraran en el portamuestra utilizado para las medidas de difracción de rayos X.

3.2.3. Espectroscopía de absorción de rayos X (XANES y EXAFS).

La espectroscopía XANES (absorción de rayos X en el borde de la estructura) es capaz de ofrecer información cuantitativa acerca de la estructura del material cuando este no es ordenado cristalográficamente. Las características del borde de absorción en el espectro de absorción de rayos X en sólidos o superficies también ofrecen información sobre la estructura.

Los picos en el borde de absorción son indicadores del tipo de estructura y del estado electrónico. Para los metales de transición son generalmente picos débiles pero poseen características distinguibles justo en el principio de la absorción (por ejemplo en el borde K- o L-). Estas características han sido atribuidas a transiciones electrónicas desde el estado $1s$ a estados vacíos del tipo d-, s- y p- (dipolo permitido). La naturaleza del pre-pico en el borde de absorción es bastante diferente para coordinación octaédrica que para tetraédrica.

La técnica de EXAFS (estructura fina de absorción de rayos X extendida) es una herramienta poderosa porque al contrario que DRX puede ser aplicada tanto a sólidos estructuralmente ordenados como desordenados. Esta técnica permite obtener distancias entre un átomo seleccionado como central y otros átomos en la primera y sucesivas capas vecinas. Además permite obtener números de coordinación y da una medida de la rigidez atómica en esas capas.

3.2.3.1. Procedimiento experimental.

Los espectros de absorción de rayos X fueron medidos en la línea XAS1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo, Brasil. Los espectros XANES en el borde K del Mn (6539 eV) fueron obtenidos al aire, a temperatura ambiente, utilizando el modo transmisión. Una lámina de Mn metálico fue usada para calibrar la escala de energía absoluta, posicionando el primer punto de inflexión en la energía del borde K del Mn. El monocromador empleado fue Si (111). La apertura vertical de las rendijas del haz fue de 0.3 mm, para proveer una resolución cercana a 2.5 eV para el borde K del Mn. Los espectros de absorción de rayos X (XANES y EXAFS) fueron analizados con procedimientos estándar [19]. Para obtener el estado de oxidación promedio del Mn, el corrimiento en energía relativo al compuesto de referencia del Mn metálico fue determinado por integración de los espectros hasta una energía que permitiera obtener la misma área para todas las muestras, i.e. por integración de los estados desocupados debajo del nivel de Fermi. Este método, propuesto por Capehart [20] es independiente de la estructura fina del espectro, esto es, a la ocurrencia de ciertos picos u hombros previos al borde, contrariamente a lo que sucede con la simple determinación de los puntos de inflexión. Además de la obtención del estado de oxidación promedio, la región cercana al borde de absorción (XANES) puede ser utilizada para extraer, cualitativa y cuantitativamente, información sobre la presencia de diferentes entornos químicos de un mismo elemento en un conjunto de muestras. Con la finalidad de identificar los diferentes sitios de Mn presentes, se utilizó el método de Análisis de Componentes Principales (PCA). El método de PCA se vale de las características específicas (huella digital) de la región XANES de sistemas con mezclas de fases, permitiendo reproducir cada espectro con un cierto número de componentes abstractas (sin un sentido necesariamente físico) obtenidas a partir de combinaciones lineales de los espectros originales. El número mínimo de componentes abstractas necesario para reproducir los espectros originales está directamente correlacionado con el número de componentes reales (número de diferentes entornos químicos) que se encuentran en el conjunto de datos analizados. Por otra parte, dado que la estructura de los espectros XANES está relacionada fundamentalmente con el orden local del elemento absorbente (Mn en el presente caso), el análisis de los espectros XANES permite obtener información en sistemas desordenados o de baja concentración, que en general no pueden ser analizados

mediante DRX. En términos del método de PCA, dado un conjunto de espectros de referencia apropiados, es posible determinar si los sitios de Mn presentes en estos compuestos se hallan también en el conjunto de datos analizados inicialmente (“target transformation”). Los detalles sobre el análisis PCA y los procedimientos numéricos empleados se hayan publicados [21,22]. Los datos EXAFS fueron utilizados para determinar cualitativamente la distribución radial de átomos en el entorno del Mn a partir de su transformada de Fourier.

Así, como conclusión, el análisis combinado de ambas espectroscopias permite determinar: el número de oxidación promedio del átomo central; números de coordinación, y el número de vecinos más cercanos para muestras sin importar su cristalinidad.

3.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X o XPS (de X-Ray Photoelectron Spectroscopy) es ampliamente usada para la caracterización de superficies de catalizadores. Esta técnica permite obtener información acerca de las energías de enlace, el estado de oxidación de los elementos y la composición de las capas superficiales de espesor del orden de 1-3 nm.

3.2.4.1. Teoría.

Cuando una especie A es irradiada con rayos X monocromáticos, se produce una emisión de electrones, en un proceso denominado fotoemisión, el cual puede ser representado mediante la siguiente ecuación:



donde una especie A es ionizada a una especie excitada A^{+*} por medio de un fotón de energía $h\nu$.

Si $h\nu$ es la energía del fotón incidente, la relación entre la energía cinética del electrón liberado E_k y la energía de enlace E_b del electrón, es la siguiente:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (\text{III-5})$$

En XPS, las emisiones de electrones son de los niveles electrónicos internos del sólido. La radiación incidente es producida por una fuente de rayos X que tiene generalmente un anticátodo de Al K_α ($h\nu = 1486,6$ eV) o Mg K_α ($h\nu = 1253,6$ eV). La vacancia generada en un nivel interno luego de una fotoemisión puede ser reocupada por uno o dos procesos distintos: por una reorganización, en donde cuando un electrón “cae” desde un nivel mayor para ocupar esa vacancia hay una concomitante emisión de radiación que puede expulsar un electrón de un nivel más externo; o alternativamente, un fotón de rayos X es emitido cuando un electrón desciende desde el nivel de mayor energía para ocupar la vacancia. El primer evento es el proceso Auger y el segundo la fluorescencia de rayos X.

3.2.4.2. Experimental.

Los análisis de XPS fueron realizados en el laboratorio del Departamento de Química de la Universidad de Roma “La Sapienza”, Italia. El equipo utilizado fue un Leybold Heraeus LHS10 Spectrometer, operando en modo FAT, con radiación de Al (1486,6 eV) y Mg (1253,6 eV). Los valores de BE fueron referidos al C1s a 280,0 eV y medidas con un error de $\pm 0,2$. Para las muestras soportadas sobre Al_2O_3 la radiación Al2p a 74,2 eV fue usada como referencia debido a los efectos de carga y los espectros fueron secuencialmente adquiridos por una computadora.

Para el estudio de la superficie de los monolitos metálicos se realizaron análisis sobre placas de aluminio anodizadas e impregnadas de 2 cm x 3 cm.

Los análisis de datos incluyeron remoción de las señales de rayos X satélites, substracción del fondo y deconvolución usando una función mixta Gaussiana-Lorentziana. (Esca Tools 4.2 software, Surface Interface Inc., Mountain View, California). La descomposición de la forma del espectro por deconvolución fue realizada manteniendo fijos parámetros espectroscópicos, la posición, la intensidad y siendo el valor FWHMH optimizado por la computadora.

3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido.

El microscopio electrónico de barrido o SEM (de Scanning Electron Microscopy) es un instrumento de gran utilidad para examinar y analizar características morfológicas de muestras sólidas. Las razones de esta utilidad son la alta resolución, la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional y la fácil preparación de las muestras e interpretación de los resultados. La información que se obtiene corresponde a una profundidad de hasta 1-3 micrones.

3.2.5.1. Teoría.

Cuando un haz de electrones focalizados incide sobre una muestra se producen distintos fenómenos, siendo los más comunes las dispersiones elásticas. Si la interacción es elástica con los electrones más externos del material analizado, estos electrones pueden ser eyectados fuera de la muestra como “electrones secundarios”. Debido a su baja energía estos electrones escapan de zonas poco profundas, lo que los hace sensibles a la topografía de la muestra. Si la interacción se produce cerca del núcleo la dirección del haz de electrones sufre una gran deflexión. La fracción de electrones que salen en la dirección contraria a la de incidencia se conoce como “electrones retrodispersados”, y depende del número atómico de la muestra.

Cuando la interacción es inelástica con los núcleos, ésta provoca en el electrón incidente un cambio en su dirección inicial, y en algunos casos se emiten fotones de rayos X, perdiendo el electrón una cantidad equivalente de energía. Esto da lugar al “espectro continuo de rayos X”.

Si la interacción es inelástica con los electrones de las capas más internas del átomo de la muestra se produce el “espectro de rayos X de líneas características” de los elementos de las muestras. Esto se origina cuando electrones de una capa interna son arrancados, dejando una vacancia, la cual es llenada por otro electrón de otra capa más externa y así sucesivamente. Cada transición implica una pérdida de energía que aparece como un fotón característico o fluorescente.

Algunas veces la energía disponible de una transición es utilizada para eyectar otro electrón en lugar de emitir un fotón fluorescente. Este efecto se denomina “efecto Auger”, y también puede ser utilizado para el análisis espectrométrico, debido a que la energía de los mismos depende de los niveles de energía del átomo en cuestión.

3.2.5.2. Principio de funcionamiento.

En la Figura 3.2 se esquematiza el principio del funcionamiento del SEM.

Como fuente de electrones o cátodo se utiliza un filamento de tungsteno de 100 μm de diámetro, en forma de V, el cual es calentado en vacío por medio de una corriente eléctrica. Este haz de electrones se acelera a través de un potencial de hasta 30kv entre el cátodo y el ánodo. Simultáneamente un cilindro polarizado negativamente respecto al cátodo obliga al haz a converger en una sección eficaz de 10-50 μm de diámetro. Un sistema de lentes demagnifican esta sección eficaz para obtener una sonda de electrones cuyo diámetro puede variarse entre 10 y 500 μm .

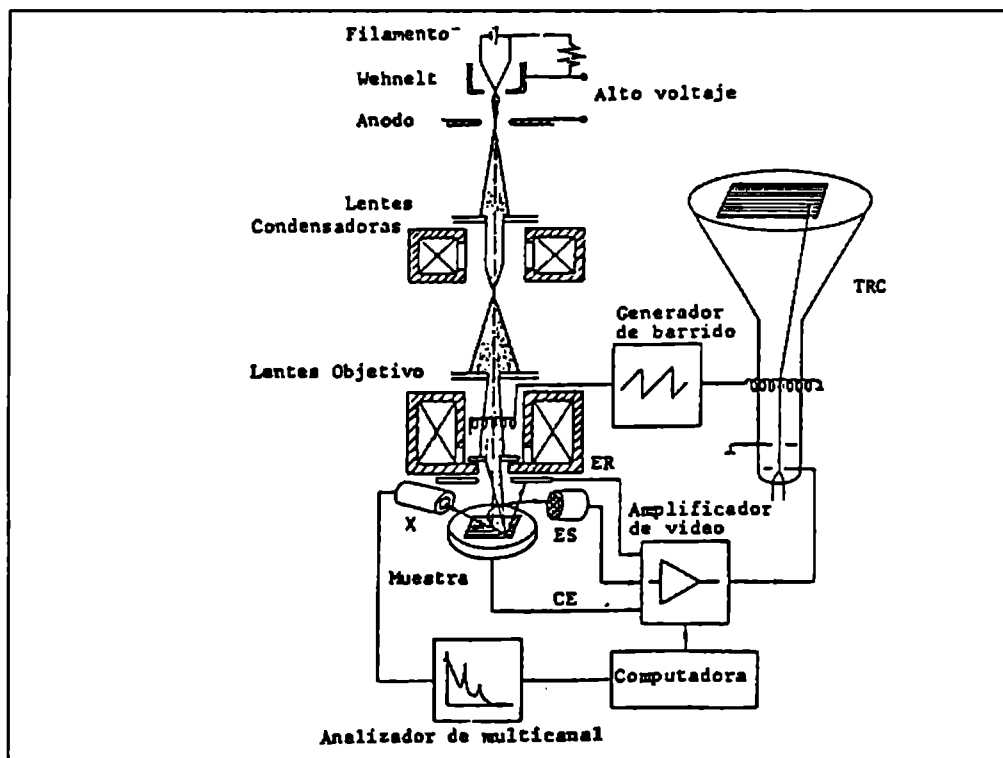


Figura 3.2. Diagrama esquemático del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido combinado con un microanalizador por sonda de electrones. ER=electrones retrodispersados (backscatter), ES=electrones secundarios, CE=corriente de espécimen, X=rayos X, TRC=tubo de rayos catódicos.

La señal más comúnmente utilizada es la provocada por los electrones secundarios debido a su alta resolución espacial. El detector utilizado para estos

electrones es el de centelleo-fotomultiplicador, el cual contiene un material centellador que emite luz al ser alcanzado por electrones de alta energía. Estos fotones son llevados hasta la ventana de un fotomultiplicador a través de una guía. Allí se produce una cascada de electrones que luego generan una señal eléctrica en el sistema de video que posibilita la formación de la imagen.

El sistema de visualización de imágenes del microscopio cuenta con dos tubos de rayos catódicos, uno destinado a la observación directa de la imagen y el otro al registro fotográfico.

3.2.5.3. Experimental.

El equipo utilizado es un Microscopio Philips SEM 505. Las muestras en polvo antes de ser utilizadas se las cubre con una capa muy delgada de un material conductor, en nuestro caso de oro. Esto se realiza para evitar una distorsión de la imagen, debido a que cuando un haz de electrones incide sobre un material aislante, se produce una acumulación de electrones en la superficie de la muestra generando una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos.

Para el estudio de la capa de óxido de manganeso depositada sobre la alúmina en los monolitos metálicos, se procedió a desarmar un monolito y analizar una pequeña parte del mismo, de un tamaño acorde al portamuestra.

3.2.6. Espectroscopías de Reflectancia Difusa.

El fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa es comúnmente utilizado en las regiones UV-Vis e infrarrojo del espectro para obtener información espectroscópica molecular. Es usual su empleo para obtener espectros de muestras en polvo con una mínima preparación previa de las mismas. El espectro de reflectancia es obtenido colectando y analizando radiación electromagnética reflejada por una superficie como función de la frecuencia (ν , generalmente como número de onda, cm^{-1}) o longitudes de onda (λ , generalmente en nanómetros, nm).

3.2.6.1. Teoría.

Cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre una superficie, este puede ser reflejado de dos maneras: como reflexión regular o especular, tal como ocurre con la reflexión de superficies lisas como espejos, y como reflexión difusa asociada a la reflexión sobre superficies mate como la de polvos.

La reflexión especular se caracteriza por tener el ángulo de reflexión de la radiación electromagnética igual al ángulo de incidencia. Contrariamente, en la reflexión difusa la radiación incidente es reflejada a distintos ángulos independientes del ángulo de incidencia. La reflexión especular puede ser rigurosamente estudiada teóricamente utilizando la ecuación de Fresnel [23], la cual relaciona la reflectancia con el índice de refracción de la muestra bajo estudio. Por otro lado, los fenómenos ópticos resultantes de la reflexión difusa son varios y muy complejos, por lo que a continuación se explicarán brevemente los conceptos fundamentales de esta técnica.

En la Figura 3.3 se esquematizan algunos fenómenos ópticos que ocurren en un experimento de reflectancia difusa. Consideremos a la muestra como constituida por partículas distribuidas al azar. Estas partículas individuales pueden provocar la reflectancia especular de la radiación incidente. Para el tratamiento teórico se asume que la reflectancia difusa ocurre por reflexiones especulares producidas por espejos elementales de la muestra con planos estadísticamente distribuidos a diferentes ángulos.

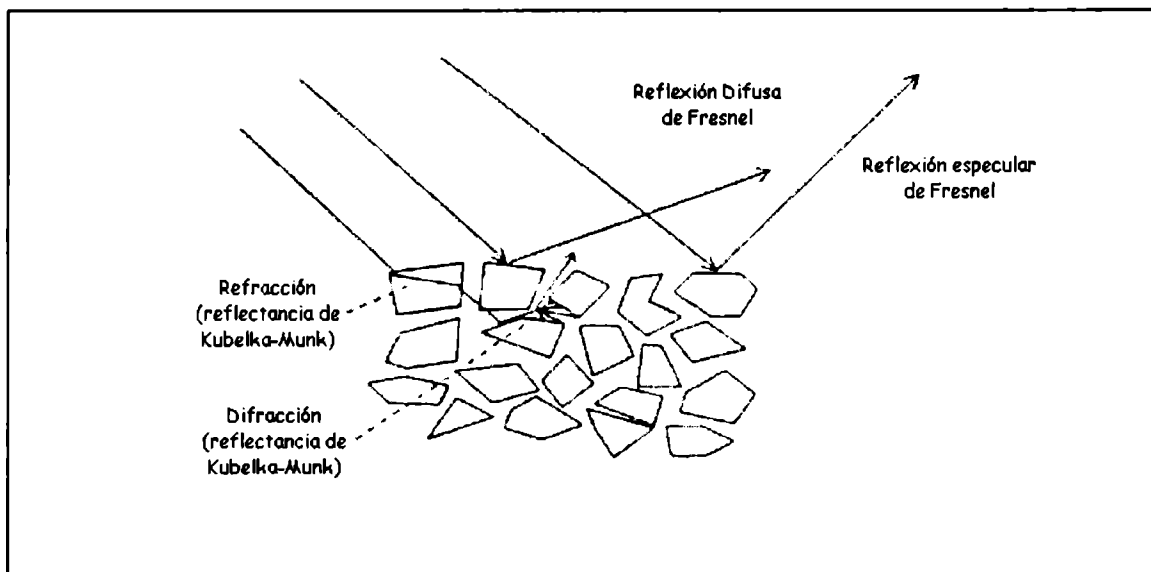


Figura 3.3. Los tipos de reflectancia que ocurren en una muestra sólida.

La reflexión especular puede ser diferenciada como reflexión especular de Fresnel y reflexión difusa de Fresnel. Como las partículas individuales de la superficie de la muestra están distribuidas al azar, la superficie de una partícula no está necesariamente paralela con la superficie macroscópica de la muestra. Por lo tanto, aunque la radiación reflejada por dicha superficie puede conducir a reflexión especular (ángulo de incidencia = ángulo de reflexión) la radiación reflejada aparece como difusa respecto de la superficie macroscópica de la muestra. De ahí el término reflexión difusa de Fresnel. Si la superficie de la partícula es paralela a la superficie macroscópica de la muestra, se tiene la reflexión especular de Fresnel. Como las reflexiones especular y difusa de Fresnel ocurren por el mismo fenómeno, la información espectroscópica que proveen es la misma. El rayo de luz en la reflectancia de Fresnel interactúa solo una vez con la superficie de la muestra. Sin embargo, si la radiación interacciona más íntimamente con la muestra, es decir, si ocurren múltiples reflexiones, más absorción por parte de la muestra va a ocurrir. Este es el caso del fenómeno conocido como reflectancia difusa. El rayo incidente puede refractarse y por lo tanto penetrar dentro de la muestra, y, si no es adsorbido, puede producir múltiples reflexiones y difracciones. Esta radiación se la conoce como reflectancia de Kubelka-Munk. La reflectancia de Fresnel y la de Kubelka-Munk ocurren casi simultáneamente y en mayor o menor medida dependiendo de la naturaleza de la muestra y el método de preparación de la misma [23].

La mezcla de las reflectancias difusa y especular puede causar distorsiones espectrales. Una operación matemática conocida como transformación de Kramers-Kronig [24] puede ser usada para corregir espectros que son dominados por contribuciones de la reflexión especular.

Los instrumentos requeridos para las espectroscopias UV-Vis e infrarroja con reflectancia difusa, varían de una técnica a otra. Una de las mayores diferencias es el detector utilizado. Los espectrómetros de UV-Vis usan tubos fotomultiplicadores que son muy sensibles. Los detectores para infrarrojo son menos sensibles. Por consiguiente, la colección de los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis es diferente a aquella en la región infrarroja del espectro electromagnético.

3.2.6.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Difusa (DRIFTS).

Los accesorios disponibles para usar en reflectancia difusa usan espejos elipsoidales para enfocar y coleccionar la energía infrarroja. La configuración óptica para una de las principales celdas comúnmente utilizadas, la celda Spectra Tech, se diagrama en la Figura 3.4. Dos espejos planos, E1 y E2, son usados para enfocar el rayo hacia un espejo esférico (E3). Este espejo redirecciona el rayo sobre la superficie de la muestra, ubicada en un portamuestra. La posición de la muestra se ajusta para que la superficie quede posicionada en el punto focal. La radiación emitida por la muestra se colecta en un segundo espejo esférico y se pasa a un detector óptico a través de los espejos planos E4 y E5. Este arreglo geométrico es bastante eficiente ya que gran parte de la radiación emitida es colectada y analizada. Sin embargo, no hay discriminación entre las componentes difusa y especular de la radiación emitida. Esto se puede solucionar acumulando más espectros, con un mayor tiempo de obtención del espectro final.

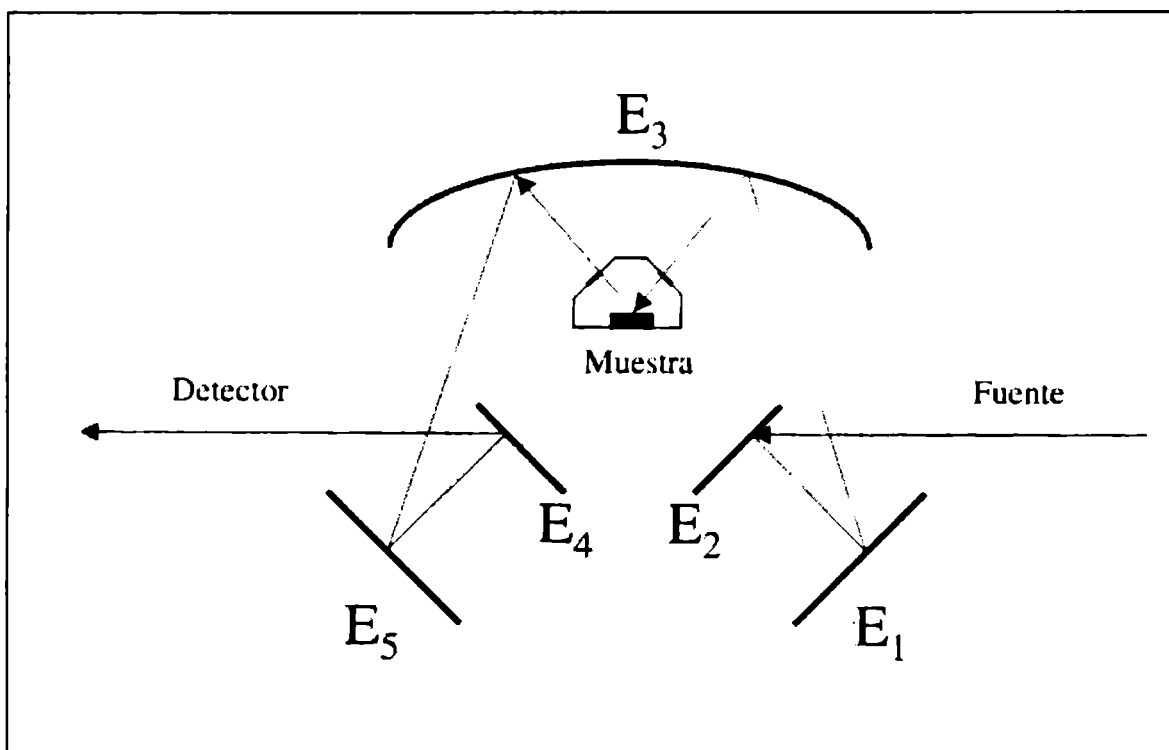


Figura 3.4. Celda de reflectancia. E1, E2, E4 y E5 son espejos planos y E3 es un espejo semiesférico.

La celda que se observa en la Figura 3.5 permite hacer medidas en sistemas sólido gas "in situ". Esta contiene una entrada (4) y una salida (5) de gases. La muestra se coloca en un portamuestra (1) que es calentado por un calefactor (6) y la temperatura es controlada por una termocupla (7). Si se trabaja a altas temperaturas el sistema puede

ser refrigerado mediante una entrada (8) y una salida (9) de agua. Dos ventanas de KBr (2 y 3) dejan pasar el haz incidente y emitido de radiación infrarroja.

3.2.6.2.1. Experimental.

Los espectros DRIFTS fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker IFS66, equipado con ópticas de KBr y detector DTGS. Las medidas fueron realizadas en el intervalo de 600 a 3000 cm^{-1} utilizándose una celda equipada con ventanas de KBr (Spectra Tech 0030-103), que permite estudios sin necesidad de diluir la muestra y trabajos "in situ". Los espectros fueron obtenidos usando 200 scans colectados a 4 cm^{-1}

Para los análisis in situ se trabajó a 1 atm. de presión y hasta 300°C.

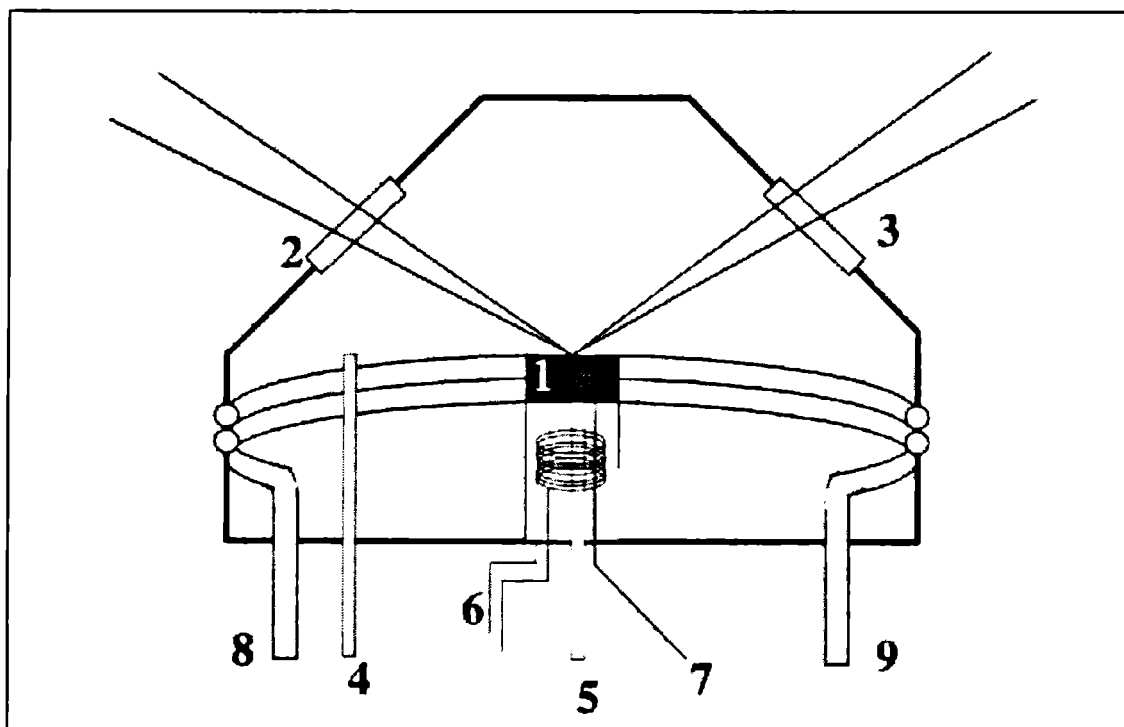


Figura 3.5. Celda catalítica utilizada para las medidas de DRIFTS.

3.2.6.2.2. Estudio de la reacción de oxidación de etanol mediante DRIFTS.

Esta técnica ha sido también utilizada para estudiar los mecanismos de las reacciones catalíticas. Se reproducen las condiciones de reacción catalítica dentro de la

celda de DRIFTS, de manera de estudiar las especies adsorbidas en cada momento sobre el catalizador.

3.2.6.3. Espectroscopia UV Visible con Reflectancia Difusa.

Cuando la reflectancia difusa es colectada usando como haz incidente radiación en la región UV-Visible del espectro, se utiliza un accesorio óptico denominado esfera integradora, la cual es un dispositivo hueco con paredes construidas por un material que refleja todas las longitudes de onda de interés con una gran poder de reflexión (generalmente BaSO_4 o MgCO_3). Un dispositivo comúnmente usado se muestra en la Figura 3.6. La radiación monocromática entra en la esfera desde una fuente externa. Primero se coloca un material de referencia y la radiación es medida en un detector. Luego se reemplaza el estándar por la muestra y se repite el procedimiento.

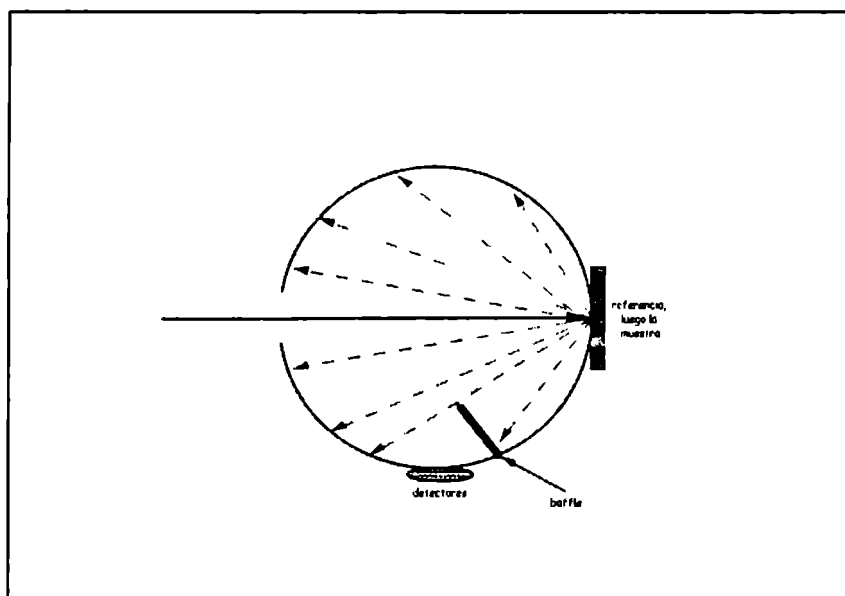


Figura 3.6. Esfera integradora utilizada para obtener espectros de reflectancia difusa.

3.2.6.3.1. Experimental

Los espectros de DRS-UV-Vis fueron obtenidos en el laboratorio del Departamento de Química de la Universidad de Roma "La Sapienza", Italia. Las

medidas se realizaron en un equipo Cary 2300 en el intervalo de medidas de 200-2000 nm.

3.2.7. Espectroscopía Infrarroja de transmisión.

Sobre los catalizadores másicos obtenidos a partir de la reducción de KMnO_4 se realizaron estudios de adsorción de etanol seguidos por espectroscopía infrarroja de transmisión. Las medidas fueron realizadas en el Laboratorio de Química de Superficies y Catálisis Industrial de la Universidad de Génova, Italia, en un espectrómetro FTIR-FTFIR Nicolet Magna 750 y una celda de IR conectada a un aparato convencional de manipulación de gases, el cual permite la introducción de moléculas de prueba y el estudio de su evolución a medida que se aumenta la temperatura. Las muestras fueron previamente tratadas en una corriente de aire a 350°C y luego se aplicó vacío (10^{-4} Torr) dejando que el sistema alcanzara la temperatura ambiente. Posteriormente se adsorbió etanol a temperatura ambiente y se evacuó el sistema a la misma temperatura. Luego se aplicó una rampa de temperatura desde TA hasta 350°C .

3.2.8. Métodos de Temperatura Programada.

Las técnicas de Desorción y Reducción Térmica Programada (DTP y RTP) son herramientas muy utilizadas para la caracterización de catalizadores. En estos experimentos, un gas inerte en el caso de DTP (generalmente helio) y un gas reductor en el caso de RTP (generalmente hidrógeno), es continuamente pasado a través de un lecho catalítico a medida que la temperatura es incrementada.

El perfil de DTP se obtiene monitoreando los gases que son desorbidos de la superficie del catalizador a medida que se aumenta la temperatura. Cuando una sustancia es adsorbida sobre una superficie determinada debido a la interacción entre ambas, la temperatura a la cual ciertas especies son desorbidas de esa superficie al ser calentada, refleja la fuerza del enlace en dicha superficie; a mayor temperatura de desorción, mayor la fuerza del enlace. En este trabajo se realizaron DTP de metanol, etanol y acetaldehído. En estos casos, se puede producir la desorción de fragmentos de moléculas adsorbidas o de productos de reacción entre esas moléculas y la superficie. Estos análisis de DTP se realizaron utilizando como detector un espectrómetro de

masas, colocado "on-line" a la salida del reactor, para detectar las diferentes moléculas originadas a medida que se calienta la muestra.

En el caso de la técnica de RTP se monitorea la señal que produce la corriente de salida al pasar por un detector de conductividad térmica (DCT), en función de la temperatura. Al reducirse parte de la muestra, disminuye la cantidad de H₂ en la corriente de salida, y se genera un pico en el registro de la señal. El área bajo el pico de reducción es proporcional a la cantidad de materia reducida. Sin embargo, la reducibilidad de las sustancias es función del compuesto a analizar y en cada caso factores como el tamaño de partícula, la superficie específica, la cristalinidad, etc., pueden modificar uno de los parámetros fundamentales de esta técnica que es la temperatura de reducción. Finalmente, mediante reducción térmica programada es posible obtener una medida cuantitativa de especies de Mn en óxidos que poseen manganeso en más de un estado de oxidación [25,26].

3.2.8.1. Medidas Experimentales de DTP.

Las sustancias utilizadas para los análisis de DTP fueron etanol absoluto (Dorwill 99,0%), metanol (Merck 99,6%) y acetaldehído (Fluka AG, p.a.).

Las medidas de DTP fueron realizadas en un equipo construido en nuestro laboratorio y ya descrito por Gambaro [27].

Se empleó un reactor en U de vidrio Pyrex donde se colocaron 200 mg de muestra, el cual es calentado mediante una resistencia eléctrica. A la salida del reactor se ubica un sistema de toma de muestra del espectrómetro de masas que permite admitir a éste una parte de las sustancias desorbidas, de tal manera de llevarlos desde la presión atmosférica hasta 10⁻⁵ bar. Previo al análisis de adsorción de los COV bajo estudio, los óxidos de manganeso fueron tratados bajo un flujo de O₂ a 300°C durante 60 minutos. Luego del pretratamiento, el sistema es enfriado hasta la temperatura de trabajo, en este caso 50°C, bajo un flujo de helio (35 ml min⁻¹). Por medio de un septum se aplicaron pulsos sucesivos de 0,5 µl de los diferentes COVs analizados, hasta lograr la saturación de los óxidos de manganeso. El proceso de adsorción es monitoreado a través de dos detectores: una celda catarmétrica (Shimadzu GC-8A) y un espectrómetro de masas Balzers QMG 112A. Luego de la saturación, el sistema se lleva hasta temperatura ambiente y posteriormente se aplica una rampa de temperatura de 10°C min⁻¹ hasta los

300°C en flujo de helio. Las especies resultantes de la reacción de los COVs son detectadas en el espectrómetro de masas.

3.2.8.2. Reducción Térmica Programada: Experimental

El equipo utilizado es un 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. Para la calibración del equipo se utilizó óxido de cobre.

3.2.9. Análisis Termogravimétricos.

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica de análisis usada para medir cambios en la masa de una sustancia como función de la temperatura y/o el tiempo. Es comúnmente utilizada para medir el contenido de humedad, la estabilidad térmica, la composición y la cinética de descomposición de materiales sólidos tanto inorgánicos como orgánicos. Esta técnica provee una medida cuantitativa de los cambios de masa asociados a transformaciones térmicas que ocurren en un material. Son registrados cambios de masa debido a deshidratación, descomposición, reducción y oxidación de la muestra con el tiempo y la temperatura. Un material específico produce curvas termogravimétricas características debido a una secuencia de reacciones fisicoquímicas que ocurren a intervalos de temperaturas y velocidades de calentamiento específicos. Estas características están relacionadas con la estructura molecular de las sustancias.

Una explicación simplificada del funcionamiento de un equipo de ATG se presenta a continuación. Una muestra es colocada en un portamuestra que está solidario a una microbalanza, la cual se encuentra dentro de un horno. El sistema de la balanza mide la masa inicial de la muestra a temperatura ambiente y luego continuamente monitorea cambios en la masa de la muestra a medida que esta es calentada en un flujo de un gas el cual puede ser inerte o no. Los ensayos pueden ser realizados usando una rampa de calentamiento o isotérmicamente. Los perfiles típicos de variación de masa son registrados como porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura.

3.2.9.1. Experimental.

Los estudios termogravimétricos se realizaron en un analizador DTA-TG 50 Shimadzu, usando una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde Temperatura Ambiente hasta 900°C en flujo de aire de $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Se utilizaron pequeñas porciones de muestras (14-16 mg).

3.2.10. Estudios de cinética de adsorción de etanol.

Con el objetivo de estudiar la naturaleza de los sitios de adsorción en los catalizadores, se realizó una cinética de adsorción de etanol. Estas medidas fueron realizadas solo sobre los catalizadores MK1-350 y MK2-350.

Las medidas de la cinética de adsorción de etanol fueron realizadas en un equipo volumétrico convencional de vidrio pirex, utilizando un reactor de vidrio de sílice donde se colocaron 200 mg de muestra. La estabilización superficial de óxidos de metales de transición es muy importante en los experimentos de adsorción. De ahí que resulte conveniente estandarizar las muestras antes de cada determinación [28]. Para tal fin, las muestras fueron tratadas en flujo de O_2 a 100°C y posteriormente a una presión de 10^{-6} mm Hg durante 3 horas. Posterior al pretratamiento, se llevó el sistema a la temperatura de trabajo, 50°C , y se dejó a que el mismo alcanzara la presión de equilibrio. Luego de suministrar al reactor una presión de 200 micrones de etanol, la velocidad de adsorción fue medida continuamente registrando los cambios de presión del sistema mientras el gas era adsorbido por el catalizador. Las medidas fueron realizadas durante las primeras 2 o 3 horas cada 15 minutos, realizándose luego en forma más espaciada. Se repitió el procedimiento pero agregando pulsos mayores de etanol, hasta que no se observó mas adsorción del alcohol.

3.3. Actividad Catalítica.**3.3.1. Descripción del equipo.**

En la Figura 3.7 se muestra el diagrama de flujo del equipo utilizado en los estudios de actividad catalítica de eliminación de COVs.

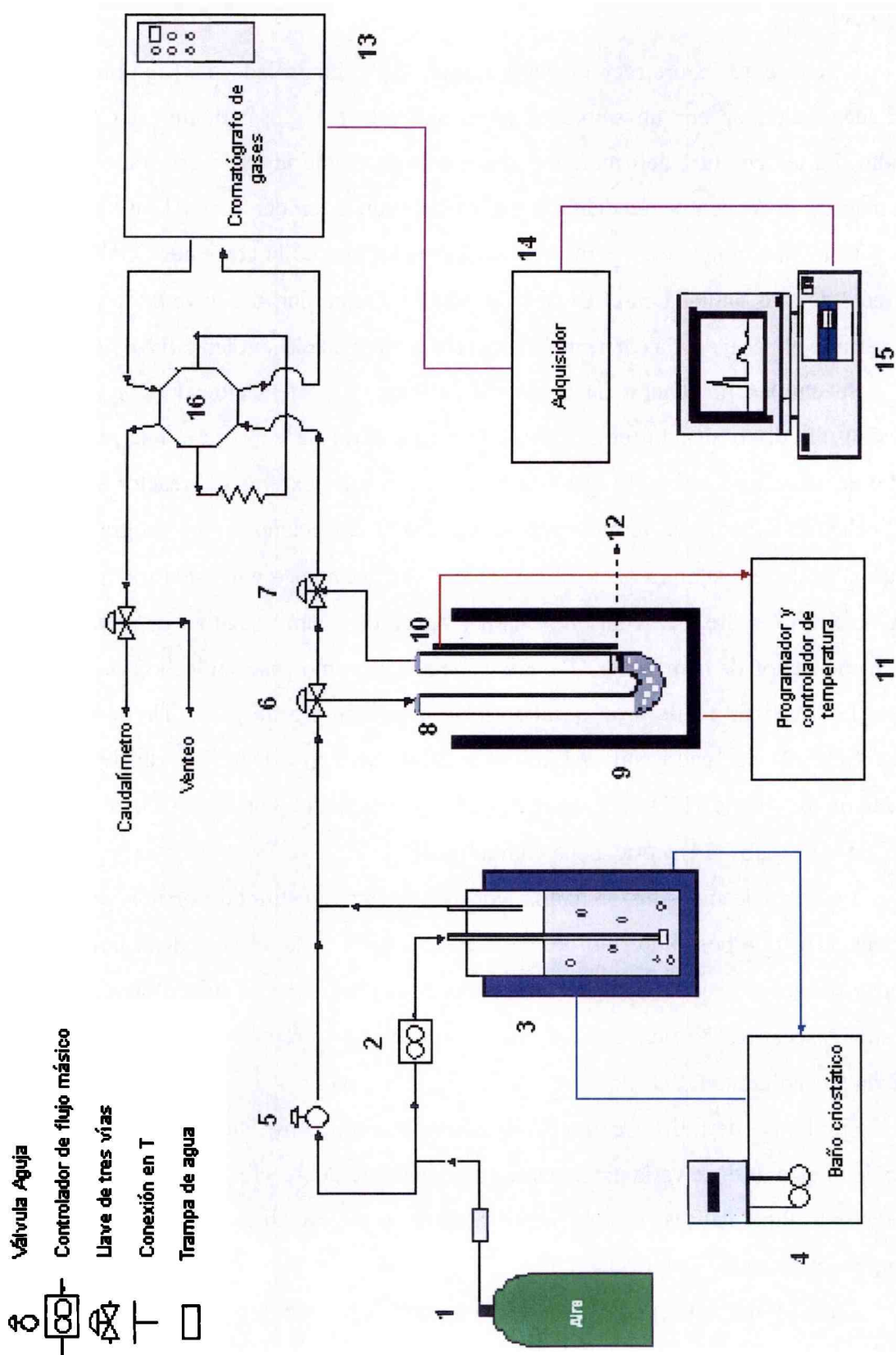


Figura 3.7. Diagrama de flujo del equipo utilizado en las medidas de actividad catalítica.

Como reactivo se utilizó aire sintético (21% O₂ en N₂, calidad analítica). Las sustancias utilizadas como COV fueron etanol absoluto (Dorwill 99,0%) y ácido acético (Raudo 99,7%)

La corriente de aire seco (1) pasa a través de un controlador de flujo másico (2), para luego circular por un saturador termostatzado (3) que contiene el COV bajo estudio. La temperatura del saturador se controla mediante un baño criostático (4). De esta manera, la concentración del COV se controla con la temperatura del saturador.

Una válvula aguja (5) permite la dilución con aire de la corriente COV/aire. La corriente de aire saturada en el COV bajo estudio circula por una llave de tres vías (6) que permite el pasaje de la corriente hacia el reactor o hacia la siguiente llave (7).

Se empleó un reactor en U de vidrio Pirex (8) calefaccionado por un horno eléctrico cilíndrico aislado térmicamente (9). El control de temperatura se realiza por medio de una termocupla (10) que está adosada a la parte externa del reactor a la altura del lecho catalítico. La termocupla se encuentra conectada a un programador y controlador de temperatura (11). El catalizador (12) se coloca entre dos fragmentos de lana de vidrio sobre partículas de cuarzo, agregadas para asegurar la premezcla y homogeneización de la mezcla COV/aire y que actúan como base del lecho catalítico.

Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases Thermofinnigan Trace GC (13) equipado con una columna J&W Scientific DB-17 y un detector de ionización de llama (FID). El cromatógrafo se encuentra conectado en serie a un adquisidor de datos (14) y éste a una computadora (15).

La toma de muestras se realizó con un sistema constituido por una válvula de seis vías (16) que posee un rulo de volumen conocido. A la válvula llega la corriente gaseosa (desde el reactor o desde el saturador) la cual llena el rulo o se ventea. La muestra gaseosa es barrida por el helio procedente del cromatógrafo de gases, y es enviada a la columna DB-17.

En el caso de utilizar como catalizadores monolitos metálicos impregnados con sales de manganeso, se varía únicamente en el diámetro del reactor. Se utiliza un reactor con distintas dimensiones, especialmente diseñado para el análisis de monolitos, el cual se esquematiza en la Figura 3.8.

En la Figura 3.9 se muestra la relación entre la presión de vapor de cada COV en función de la temperatura. Basándose en estas curvas se eligieron las condiciones de temperatura del termostato para cada COV.

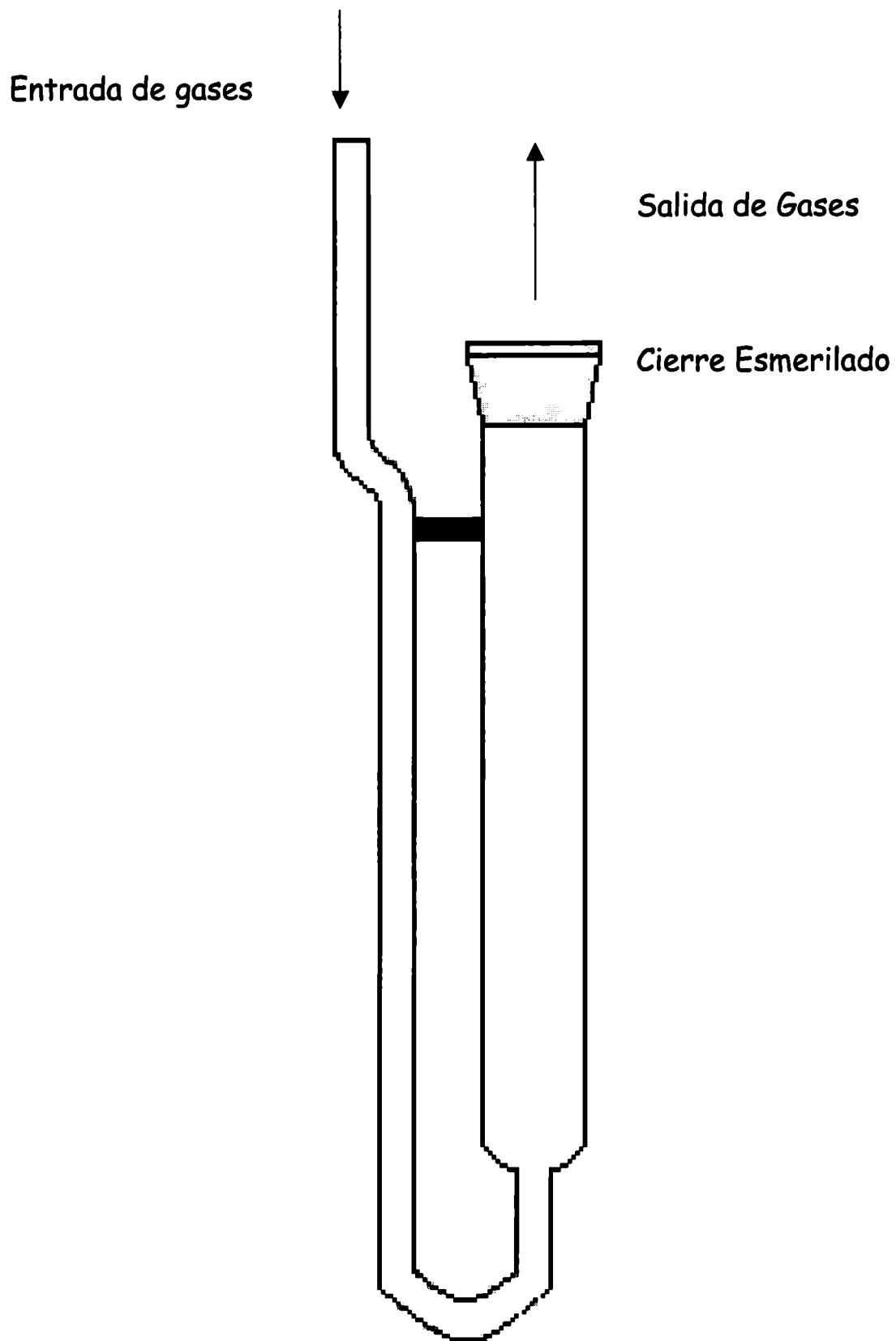


Figura 3.8. Diagrama del reactor utilizado para las medidas de actividad utilizando como catalizadores monolitos metálicos.

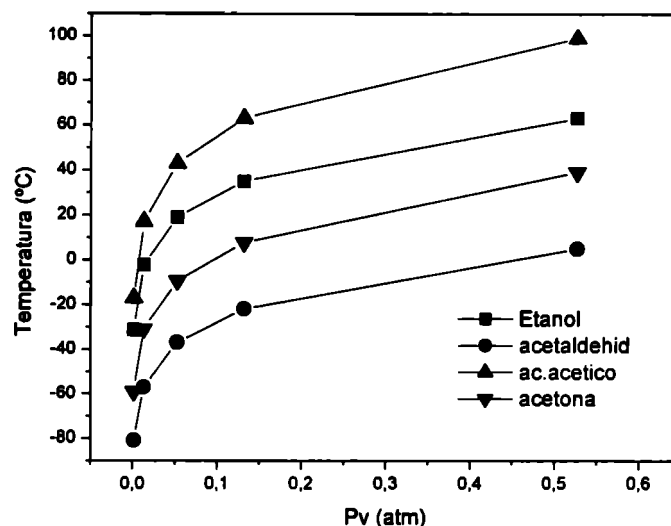


Figura 3.9. Presión de vapor de diferentes COVs en función de la temperatura.

Medidas preliminares de actividad catalítica sobre los óxidos másicos fueron realizadas en un equipo ya existente en el laboratorio [29], el cual poseía un cromatógrafo con detector de conductividad térmica en el cual se medía CO_2 , etanol, y acetaldehído. Debido a la baja sensibilidad del detector para algunos de los compuestos a analizar se decidió construir el equipo descrito más arriba el cual fue utilizado en el resto del trabajo de tesis.

Para la eliminación de acetato de etilo se empleó un equipo muy similar, como se informa en la sección 3.3.2.1.

3.3.2. Curvas de actividad catalítica.

3.3.2.1. Procedimiento experimental.

Se introduce en el reactor cuarzo y una pequeña cantidad de lana de vidrio. A continuación se agregan 200 mg de catalizador en forma de polvo, o bien el monolito impregnado, fijados entre dos fragmentos de lana de vidrio. La corriente de alimentación contenía una concentración de 900 ppm de etanol en aire.

Cuando se utiliza ácido acético, la corriente de reacción está constituida por una concentración de ácido acético (Raudo 99,7%) de 2 % en moles.

Se trabajó en el intervalo de temperatura de 100 a 300°C, a presión atmosférica y a un caudal de la corriente de etanol/aire de 20 ml min⁻¹ para el caso de las muestras en polvo y de 60 ml min⁻¹ para el caso de los monolitos metálicos.

Las curvas que se obtienen de estos ensayos de actividad catalítica, en los que se representa la conversión del COV frente a la temperatura, se denominan curvas de ignición. Un punto característico de estas curvas es la T₅₀, que es la temperatura a la cual se alcanza el 50% de conversión. También se utiliza otro punto característico que es la T₉₀, o temperatura a la que se alcanza el 90% de conversión, debido a que a veces un proceso resulta eficiente sin llegar al 100% de conversión.

La conversión la definimos como el número de moles de COV iniciales menos el número de moles de COV que reaccionan, dividido el número de moles de COV iniciales. Se desprecia cualquier variación del caudal por la reacción de oxidación.

Los puntos de las curvas de ignición se midieron dejando el sistema estabilizar por 120 minutos a una temperatura dada. Luego de la medida se incrementó la temperatura y se volvió a dejar ese tiempo para obtener un nuevo punto de la curva de ignición.

Para el estudio de la actividad catalítica en la reacción de oxidación total de acetato de etilo, se utilizó un equipo similar al descrito, instalado en la Facultad de Ingeniería de la Universidad del País Vasco, San Sebastián, España.

Se trabajó en el rango de 100 a 400°C, con una rampa de 2,5°C/min. Se estudió la reacción con concentración de acetato de etilo de 1000 mgC m⁻³ y caudal total de 1000 ml min⁻¹. Se realizó un pretratamiento con aire a 400°C durante 1 hora. La diferencia entre ambos equipos es que el dispositivo empleado en España posee un detector que mide en forma continua la concentración de CO₂ en los gases de salida.

Las curvas de ignición en este caso se construyeron midiendo la señal de CO₂ en función de la temperatura. Como se aplica una rampa de temperatura, esta medida es continua, con lo que la curva de ignición presenta un trazo continuo, y no puntos como en el caso de la reacción efectuada con etanol y ácido acético descrita en los párrafos anteriores. A su vez, las medidas se realizaron continuamente con aumento y con descenso de temperatura, tomándose como valor de medida la curva correspondiente al descenso de temperatura, ya que en el ascenso el valor de CO₂ determinado puede no ser correcto debido a fenómenos de adsorción del mismo sobre el catalizador.

3.3.3. Curvas de calibración cromatográficas.

Se buscaron las mejores condiciones (temperatura de la columna, caudal del gas portador, características de la columna, sensibilidad del detector) para obtener una buena separación en el cromatograma de las sustancias a estudiar.

Para el análisis cromatográfico cualitativo se establecieron los tiempos de retención de las sustancias involucradas en la reacción, las cuales son Etanol, Acetaldehído, y Acido Acético.

Para el análisis cuantitativo de las diferentes especies involucradas en la reacción, se empleó el método de calibración absoluta [30]. Las curvas de calibrado se expresaron como micromoles de la sustancia en función del área de la señal cromatográfica.

Se realizaron curvas de calibración de etanol, ácido acético. Para ello se emplearon etanol absoluto (Dorwill 99,0%) y ácido acético (Raudo 99,7%).

Para estas sustancias se prepararon soluciones de distinta concentración utilizando como solvente iso-octano (Merck 99,8%). En todos los casos se inyectaron 1 μ l de muestra. Los valores de área son un promedio de más de seis medidas. Las curvas de calibración para el etanol y el ácido acético se muestran en las Figuras 3.10 y 3.11 respectivamente.

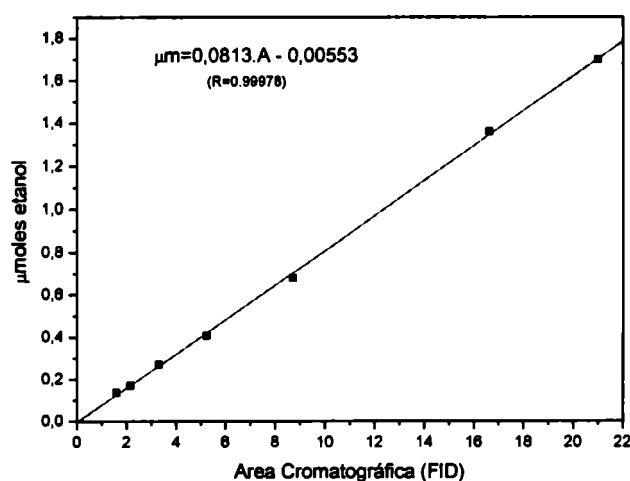


Figura 3.10. Curva de calibración de etanol.

Una vez construidas las curvas de calibración de los productos, se prosiguió a medir la actividad catalítica de los catalizadores.

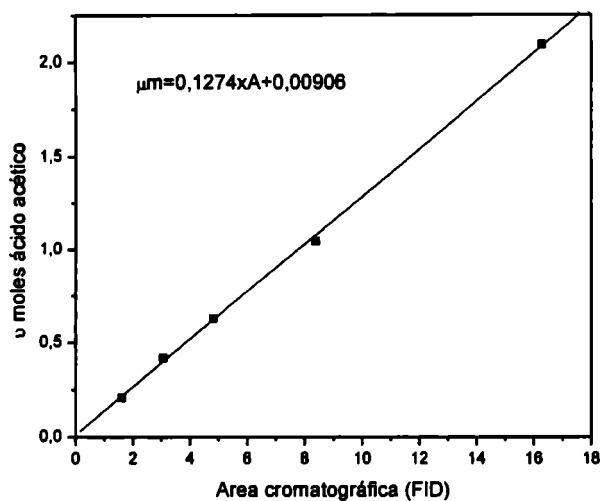


Figura 3.11. Curva de calibración de ácido acético.

3.3.4. Test de estabilidad.

El test de estabilidad consiste en mantener el catalizador bajo unas condiciones en las que la conversión del COV está determinada. El estudio de los cambios sufridos en la conversión en función del tiempo transcurrido es lo que determinará la estabilidad del catalizador.

3.3.4.1. Procedimiento experimental.

Las medidas de la estabilidad de los catalizadores fueron realizadas en el mismo equipo que el empleado para la medida de la actividad catalítica.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: se utilizan 200 mg de catalizador en forma de polvo. La corriente de alimentación tenía una concentración de etanol del 1,2 % en moles.

Se trabajó a la temperatura en la cual la conversión fue de 80- 90%, a presión atmosférica y a un caudal de la corriente de etanol/aire de entre 20 y 60 ml min⁻¹. Los ensayos se realizaron durante 50 o 100 horas.

3.4. Referencias del Capítulo.

- [1]. S. Kanungo, Parida, Sant, *Electrochim. Acta* **26** (8) (1981) 1147.
- [2]. S. Donne, F. Feddrix, R. Glockner, S. Marion, T. Norby, *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 695.
- [3]. K. Takahashi, *Electrochim. Acta* **26** (10) (1981) 1467.
- [4]. M. Ghaeni, Z. Biglari, L. Binder, *J. Power Sources* **102** (2001) 29.
- [5]. S. Bodoardo, J. Brenet, M. Maja, P. Spineli, *Electrochim. Acta* **39** (13) (1994) 1999.
- [6]. Petitpierre, Comminellis, Plattner, *Electrochim. Acta* **35** (1) (1990) 281.
- [7]. L. Hill, A. Verbaere, D. Guymard, *J. Power Sources* **119-121** (2003) 226.
- [8]. Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid St. Chem.* **23** (1995) 1.
- [9]. J. Geus, A. Dillen, "Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation" en "Preparation of solid catalysts" G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (eds) Wiley-VCH (1999) Germany.
- [10]. C. Kappenstein, L. Pirault, M. Guérin, T. Wahdan, A. Ali, F. Al-Sagheer, M. Zaki, *Appl. Catal. A* **234** (2002) 145.
- [11]. I. M. Goldman, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1979.
- [12]. O. Glemser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **72** (1939) 1879.
- [13]. R. Agladze, T. Lezhava, *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR* **101** (1981) 69.
- [14]. P. Dubois, *Ann. Chim.* **5** (1936) 411.
- [15]. A. Vogel, "Química Analítica Cuantitativa Vol. 1", Ed. Kapeluzs (1960) p 401.
- [16]. N. Burgos, "Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) con monolitos metálicos" Tesis doctoral, UPV-EHU, España (2000).
- [17]. J. Thomas, W. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", (VCH, Alemania, 1997).
- [18]. Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS Files, International Centre of Diffraction Data, 2000.
- [19]. Boon K. Teo, "EXAFS: Basic principles and Data Analysis", edited by C. K. Jorgensen et al., Inorganic Chemistry Concepts Vol.9 (Springer, New York, 1986).
- [20]. T. Capehart, J. Herbst, F. Pinkerton, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 7907.
- [21]. E. Malinowski, D. Howery, "Factor Analysis in Chemistry", Wiley, Nueva York, (1980).

- [22]. T. Ressler, J. Wong, J. Roos, I. Smith, *Environ. Sci. Tech.* **34** (2000) 5122.
- [23]. M. Fuller, "Diffuse Reflectance Infrared Analysis" en "Nicolet FT-IR Spectral Lines" (1990) p.15.
- [24]. J. Blitz, "Diffuse Reflectance Spectroscopy" en "Modern Technique in Applied Molecular Spectroscopy", J. Wiley & Sons, Inc. (1998) p.185.
- [25]. P. Tsyrlnikov, *Kinet. Catal.* **32** (2) (1991) 387.
- [26]. D. Van de Klett, "On the preparation and properties of manganese oxides based combustion catalysts" Tesis Doctoral, Universidad de Utrecht, Holanda (1994).
- [27]. L. Gambaro, *J. Molec. Catal. A* **214** (2004) 287.
- [28]. N. Quaranta, L. Gambaro, H. Thomas, *J. Catal.* **107** (1987) 503.
- [29]. L. Briand, "Estudio de la actividad de catalizadores vanadio-titanio en la oxidación selectiva de metanol" Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (1993).
- [30]. H. Mc. Nair, "Cromatografía de Gases", Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Estados Unidos (1981).

Capítulo 4.
Catalizadores con Estructura de γ -MnO₂.
Resultados y Discusión.

4.1. Introducción.

Uno de los objetivos de los estudios en catálisis es el de correlacionar las propiedades estructurales de los catalizadores con la actividad catalítica en una dada reacción. Por esta razón, la caracterización fisicoquímica de los catalizadores es de fundamental importancia en el campo de la catálisis. En este trabajo se han empleado varias técnicas de caracterización con el objetivo de dilucidar la estructura de los sólidos.

Como se mencionó en el Capítulo 2, los óxidos de manganeso, en especial la fase nsutita o $\gamma\text{-MnO}_2$, presenta propiedades fisicoquímicas interesantes desde el punto de vista catalítico. Los métodos de síntesis utilizados en esta tesis para preparar dicha fase de óxido de manganeso incluyeron la descomposición de MnCO_3 con flujo de O_2 , puro o saturado con vapores de H_2O , y la oxidación de MnSO_4 con O_2 o por vía electrolítica.

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores máxicos preparados mediante los métodos descritos en el párrafo anterior, por diferentes técnicas como medida de superficie específica, DRX, XPS, XANES-EXAFS, DRIFTS, DRS-UV-Vis, y TGA. Estos resultados se comparan con los distintos óxidos de manganeso utilizados como referencias, como $\beta\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 y R-MnO_2 .

En la segunda parte de este capítulo se estudia la actividad catalítica de estos catalizadores en la reacción de oxidación total de etanol, y además se realiza un estudio de la reacción de adsorción de etanol mediante DRIFTS “in situ” con el objeto de determinar un posible mecanismo de adsorción-oxidación de etanol sobre la superficie de los catalizadores.

4.2. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

4.2.1 Superficie Específica.

En la Tabla 4.1 se presentan los resultados de la medida de la superficie específica por el método BET, para los óxidos de manganeso obtenidos a partir de la descomposición térmica de MnCO_3 y de la oxidación de MnSO_4 , así como también de los óxidos usados como referencia.

Los resultados señalan que los óxidos sintetizados poseen una superficie específica por lo menos 5 veces superior a los óxidos de referencia. Entre los dos catalizadores obtenidos a partir de MnCO₃, se observa (Tabla 4.1) que la descomposición del carbonato en una corriente gaseosa de O₂ saturada en agua favorece a la formación de un óxido con una elevada superficie específica.

Los sólidos obtenidos por oxidación de MnSO₄ con O₂ (DMQ) y electroquímicamente (DME) son los que mayor área superficial presentan. Este hecho puede ser debido al método de síntesis de dichos óxidos [1] y como se verá más adelante a la estructura de estos sólidos.

Tabla 4.1. Superficie Específica de los catalizadores.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
β -MnO ₂ comercial	0,1	DMQ	101,1
β -MnO ₂ sintético	5,6	DME	176,6
R-MnO ₂	12,2	MnO _x -430	60,5
Mn ₂ O ₃	11,6	MnO _x -H350	85,0

4.2.2. Difracción de Rayos X.

En la Figura 4.1 se muestran los diagramas de difracción del dióxido de manganeso comercial y el óxido obtenido a partir de nitrato de manganeso, cuyos espectros de difracción de rayos X son típicos de la fase β -MnO₂ pirolusita (JCPDS 24-0735). Por otro lado, el óxido denominado R-MnO₂ presentó un diagrama de difracción de rayos X que coincide con el de la fase ramsdelita (JCPDS 44-0142), aunque se aprecian dos picos correspondientes a pirolusita. Este resultado es coincidente con los reportados por Chabre y Pannetier [2], quienes afirman que no es posible obtener ramsdelita pura, y que siempre se obtiene impurificada con pirolusita.

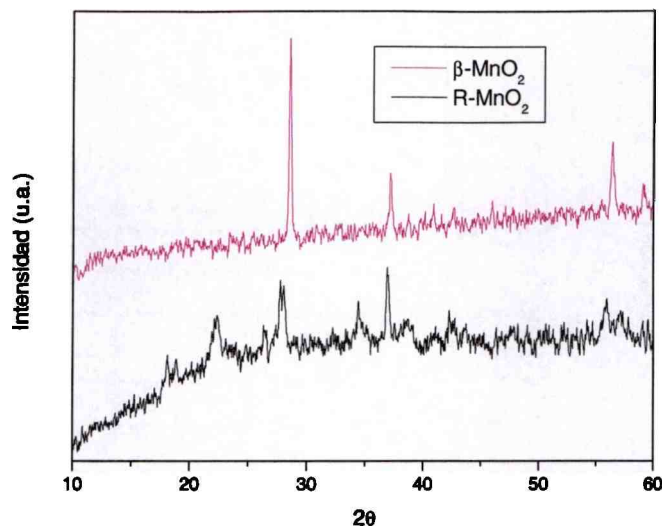
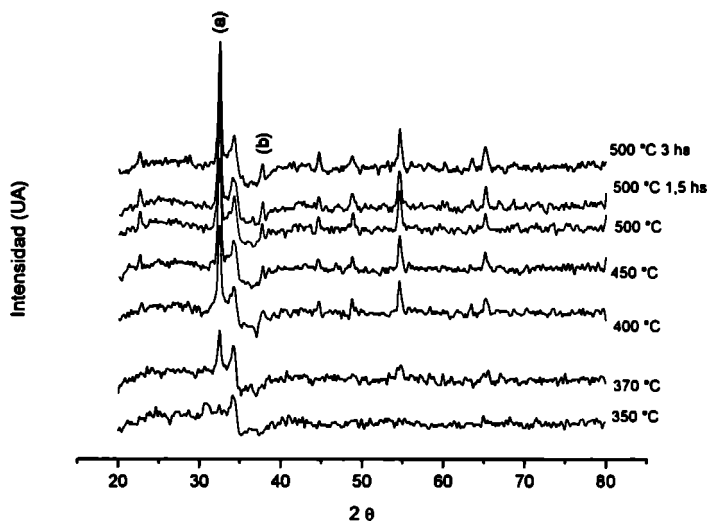


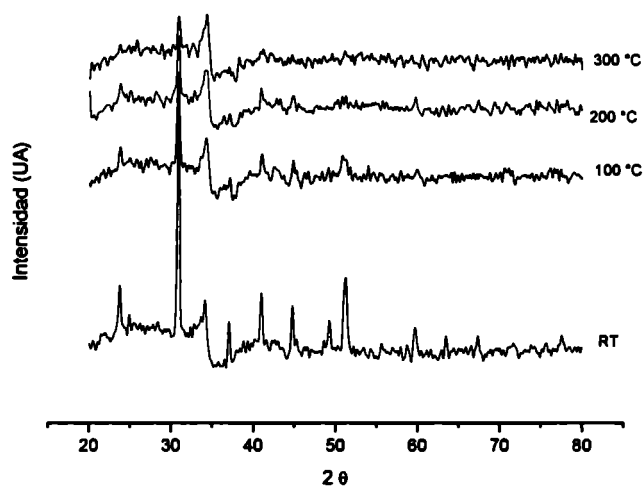
Figura 4.1. Diagramas de DRX de pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) y ramsdelita.

En la Figura 4.2 se presenta el análisis de la descomposición en aire del MnCO_3 por medio de la DRX “in situ”, desde temperatura ambiente hasta 500°C . Se ve en la Figura 4.2 (a) que a medida que se calienta la muestra va perdiendo cristalinidad, sin embargo se observa la presencia de MnCO_3 hasta aproximadamente los 300°C . A 350°C (Figura 4.2 (b)) el carbonato no es detectado y una nueva fase comienza a crecer y por encima de los 470°C se transforma en Mn_2O_3 (bixbyita) que es la fase cristalina mayoritaria. Entre los 350 y 400°C alguna líneas de pequeña intensidad son detectadas a 32.4° y 37.6° . De acuerdo con Arena y col. [3] estos dos picos pueden indicar la presencia de una mezcla de óxidos de Mn con estados de oxidación $3+$ y $4+$.

En la Figura 4.3 se muestran los diagramas de difracción de RX del Mn_2O_3 preparado en nuestro laboratorio y de la muestra $\text{MnO}_x\text{-430}$, la cual fue obtenida a partir de la descomposición a 430°C de MnCO_3 . A modo de comparación también se incluye en el gráfico el diagrama de difracción del carbonato utilizado como precursor. El Mn_2O_3 , el cual fue obtenido calcinado MnCO_3 a 700°C presentó un diagrama de rayos X el cual es coincidente con el óxido $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ o Bixbyita (JCPDS 41-1442). El catalizador $\text{MnO}_x\text{-430}$ presenta un espectro de DRX muy pobre, indicando la presencia de una fase amorfa o no cristalina.



(b)



(a)

Figura 4.2. DRX "in situ" de la descomposición en aire de MnCO_3 : a) desde TA hasta 300 °C y b) desde 350 hasta 500°C.

En la Figura 4.4 se presentan los diagramas de difracción de rayos X del óxido obtenido por descomposición de MnCO_3 en presencia de H_2O ($\text{MnO}_x\text{-H350}$), como así también de los sólidos DMQ y DME. En primer lugar, se puede observar que el catalizador denominado $\text{MnO}_x\text{-H350}$ no presenta picos correspondientes al precursor

MnCO_3 , cuyo diagrama de DRX se presentó en la Figura 4.3. Por otro lado, en los óxidos obtenidos mediante oxidación de MnSO_4 tampoco se encontraron picos pertenecientes al precursor.

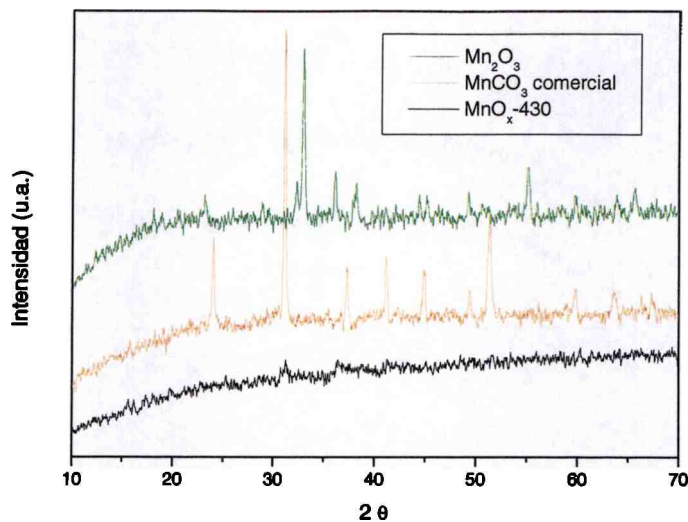


Figura 4.3. Diagramas de DRX del MnCO_3 comercial, Mn_2O_3 y del catalizador obtenido a partir de la descomposición de MnCO_3 con O_2 (MnO_x -430).

De la Figura 4.4 se observa que estos óxidos presentan un diagrama de DRX de pobre calidad, indicando que estos óxidos no poseen una cristalinidad apreciable. Sin embargo, a pesar de la baja intensidad, se ha determinado que los picos detectados en la muestra DMQ coinciden con el reportado en bibliografía para la fase $\gamma\text{-MnO}_2$ o nsutita, (JCPDS 17-0510). Las muestras DMEac y DMEAl presentan diagramas similares al de la muestra DMQ, excepto que en ellos falta el pico en $2\theta = 22^\circ$. Sin embargo, aunque esté ausente la línea en 22° estos óxidos podrían pertenecer a la familia de nsutitas pero con mayores defectos cristalinos [1,2].

A su vez, estos resultados concuerdan con los resultados de Chabre y Pannetier [2] quienes afirman que los óxidos de manganeso pertenecientes a la familia de nsutitas o $\gamma\text{-MnO}_2$, obtenidos por electrólisis, o por medio de diferentes síntesis químicas, tienen un espectro de difracción muy pobres en calidad y consisten en el mejor de los casos, en un pequeño número de picos, anchos y angostos, sobre la cima de un fondo difuso.

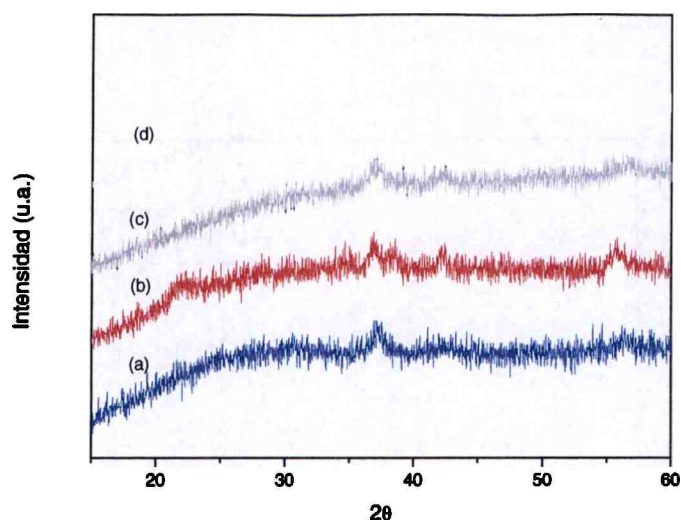


Figura 4.4. Diagramas de DRX de óxidos de manganeso. (a) $\text{MnO}_x\text{-H350}$, (b) DMQ (c) DME ac y (d) DME Al.

4.2.3. Espectroscopía XANES-EXAFS.

Dado el carácter nanocrystalino, puesto de manifiesto en los resultados de DRX, resulta necesario analizar el orden local del entorno del Mn para estudiar más detalladamente las diferencias estructurales. Con este propósito se realizaron estudios XANES y EXAFS en cada una de las muestras.

La Figura 4.5 muestra los espectros XANES en el borde K del Mn en cada una de las muestras. Los mismos fueron empleados para los análisis posteriores sobre el estado de oxidación promedio del Mn en cada caso y para determinar la naturaleza de los sitios presentes en ellas. Como se mencionará más adelante, para llevar a cabo dichos análisis se utiliza un método denominado PCA, el cual incluye el estudio de varios espectros de diferentes muestras. Por tal motivo, el estudio XANES de los sólidos MK1-350 y MK2-350 se realiza en este capítulo, aunque la caracterización detallada de dichos óxidos se realiza en el Capítulo 5 de esta tesis.

Una simple inspección de la Figura 4.5 indica que el compuesto MnCO_3 no estaría presente en el espectro correspondiente a la muestra $\text{MnO}_x\text{-H350}$. También se

observa que los procedimientos seguidos para obtener las muestras designadas como MK1-350 y MK2-350 poseen en principio los mismos sitios para el Mn.

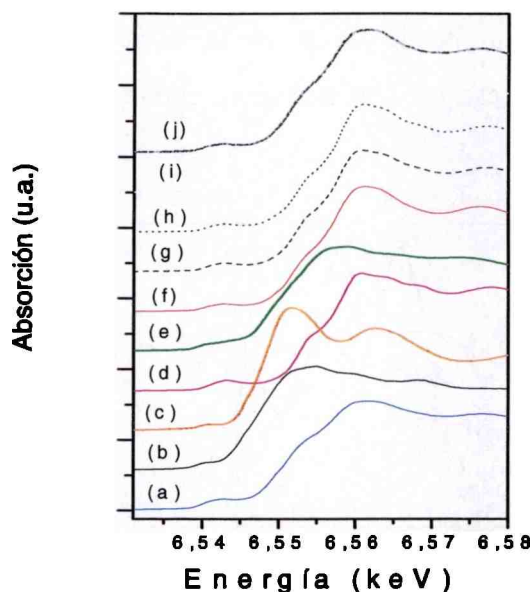


Figura 4.5. Espectros XANES: (a) $\text{MnO}_x\text{-H350}$, (b) $\text{MnO}_x\text{-430}$, (c) MnCO_3 , (d) βMnO_2 , (e) Mn_2O_3 , (f) DMQ, (g) MK2-350, (h) MK1-350, (i) DME ac. y (j) DME Al.

Los espectros correspondientes a las muestras DMQ y DME tienen la misma estructura, esto es, contendrían el mismo tipo y concentración de sitios de Mn. Las características electrónicas de los átomos de Mn en cada una de las muestras, como se indicó en la sección experimental, puede ser determinada mediante el análisis de los espectros XANES. En principio es posible obtener una respuesta cuantitativa promediada sobre todos los sitios de Mn. Las diferentes especies químicas de Mn presentes en cada muestra contribuyen al espectro medido con el peso específico de su concentración relativa en el compuesto. Los corrimientos de energía del borde de absorción están directamente relacionados con el estado de oxidación del átomo absorbente. Más aún, la forma del espectro XANES resulta característica del tipo de simetría del entorno del Mn, lo que a su vez está determinado por su estado de oxidación [4]. Muchas veces resulta más sencillo analizar la estructura del espectro tomando la derivada segunda del mismo. En la Figura 4.6 puede observarse la derivada segunda de los espectros XANES correspondientes a compuestos de Mn en donde todos

los átomos de Mn poseen estado de oxidación 4+ ó 3+ ($\beta\text{-MnO}_2$ y Mn_2O_3 respectivamente). Los compuestos con un estado de oxidación intermedio (debido a la superposición de sitios de Mn^{3+} y Mn^{4+}) tendrán un espectro resultante de una superposición lineal (en primera aproximación) entre ambos espectros representados en la Figura 4.6. En dicha figura puede observarse la variación en la posición en energías del borde de absorción (indicado por las flechas en el interior de la figura).

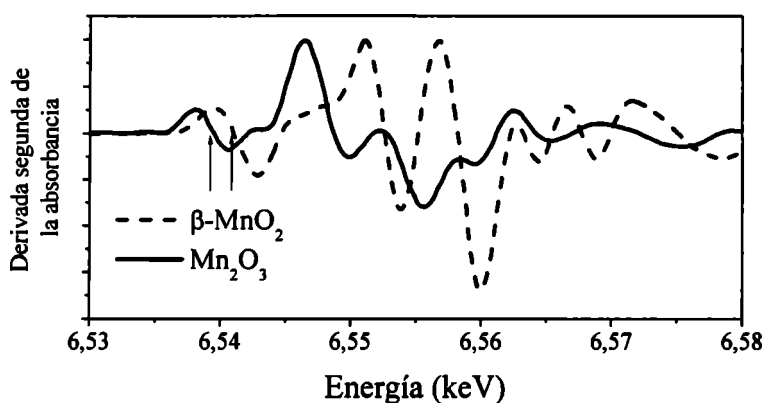


Figura 4.6. Derivada segunda de los espectros XANES en compuestos con Mn^{4+} y Mn^{3+} . Las flechas indican el corrimiento del borde de absorción debido al cambio del estado de oxidación.

El borde de absorción correspondiente al Mn^{3+} aparece a energías menores que el correspondiente al Mn^{4+} . El origen de este corrimiento está dado por el diferente efecto de apantallamiento que producen electrones de valencia sobre los niveles electrónicos profundos. Cuando un electrón de valencia es eliminado, el electrón ligado al nivel profundo del átomo permanece más fuertemente ligado y de ahí la mayor energía necesaria para removerlo (en nuestro caso la mayor energía requerida para el fotón incidente en el experimento de absorción de rayos X). Con el propósito de efectuar una determinación cuantitativa (aunque promediada sobre todos los sitios de Mn), se utilizó el método descrito por Capehart [5] para determinar el estado de oxidación promedio en cada muestra.

Se emplearon compuestos de referencia para determinar el corrimiento en energía del borde de absorción en el borde K del Mn correspondiente al Mn con diferentes estados de oxidación (Mn metálico, Mn_2O_3 y $\beta\text{-MnO}_2$ a los cuales se le

asignaron las valencias 0, 3 y 4 respectivamente). Los valores obtenidos se ilustran en la Figura 4.7 y aparecen reportados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Estado de oxidación promedio para el Mn en cada muestra.

Muestra	Corriamiento en la energía $E-E_0$ (eV) ^a	Estado de Oxidación promedio
Mn Metálico	0	0
MnO	5.85	2
MnO _x -H350	11.61	3.5 ^b
DMQ	12.85	3.8 ^b
Mn ₂ O ₃	9.19	3
□-MnO ₂	13.78	4
MK1-350	13.26	3.9 ^b
MK2-350	13.34	3.9 ^b
DMEac	12.93	3.8 ^b
DMEAl	12.6	3.8 ^b

^a E₀ es la energía de ionización correspondiente al nivel s del Ti.

^b los valores poseen un error de $\pm 0,5$.

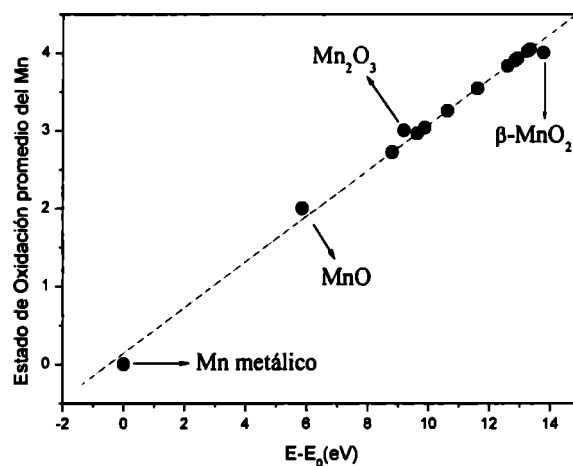


Figura 4.7. Estado de oxidación promedio del manganeso en cada uno de los óxidos.

Se observa que en los catalizadores sintetizados el manganeso posee un estado de oxidación promedio que está entre 3+ y 4+.

Para determinar la naturaleza de los sitios de Mn presentes en las muestras se realizó un análisis de las componentes principales (PCA) empleando para ello el programa FORTRAN desarrollado por M. Fernández-García [6]. Un análisis de las componentes principales en el conjunto total de los espectros XANES, excluyendo los compuestos de referencia (Mn₂O₃, β -MnO₂ y MnCO₃) indica que sólo existen tres componentes principales.

Así, es posible reproducir, dentro del acuerdo fijado por el método de análisis, la totalidad de los espectros XANES por la superposición de sólo tres espectros (componentes abstractas). El resto de las componentes obtenidas están por debajo del nivel del ruido experimental. Esto se puede visualizar claramente a través de la amplitud de las componentes que aparecen en la Figura 4.8. Esto quiere decir, en términos de la composición del material, que resulta válida la aproximación de considerar que en el conjunto de muestras analizadas solamente existen tres entornos químicos diferenciables de Mn.

De acuerdo con la bibliografía [7,8], resulta pertinente en principio considerar que estos tres entornos químicos diferentes corresponderían a tres sitios octaédricos de Mn. Cuando se utiliza el compuesto α -MnO₂ para determinar por PCA si los sitios octaédricos de Mn en este compuesto están presentes en el conjunto de las muestras analizadas, se encuentra que efectivamente uno de los sitios octaédricos en dichas muestras tendría una naturaleza semejante a la que posee en el compuesto β -MnO₂.

Así mismo, se encuentra que el DMQ también puede ser reproducido por el conjunto de componentes principales. Teniendo en cuenta la estructura del γ -MnO₂ se podría pensar que uno de los sitios encontrados por el método de PCA se correspondería con un sitio de ramsdelita. Este análisis es posible mediante la rutina de "Target Transformation", contenida en el mismo programa de análisis PCA, y que permite determinar si un compuesto puede ser reproducido por las componentes principales que reproducen un conjunto dado de datos. En caso de no poder reproducirlo con las mismas componentes principales determinadas anteriormente, para el conjunto original de datos, es posible afirmar entonces que los sitios de este compuesto (todos ellos) no están presentes en el conjunto de datos analizados.

En conclusión, existen tres sitios octaédricos del Mn en las muestras: uno se corresponde con el de la pirolusita (β -MnO₂), el otro con la ramsdelita y suponemos un

tercer sitio sugerido por PCA y por los cálculos de estado de oxidación que corresponde a Mn^{3+} pero que no es similar a Mn_2O_3 .

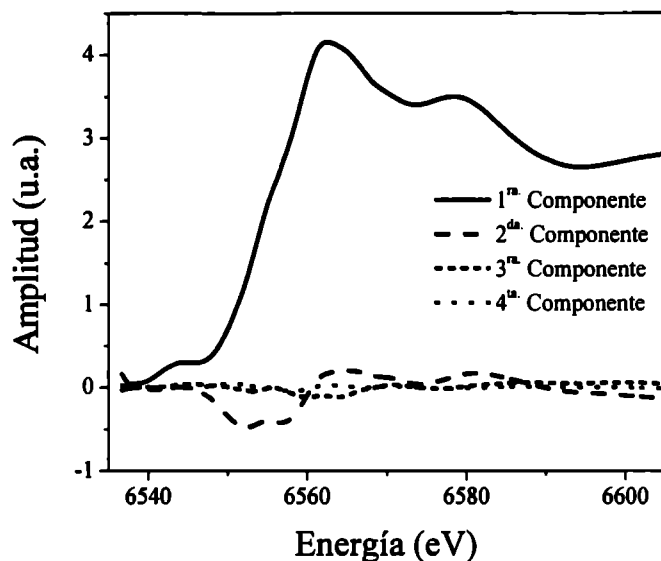


Figura 4.8. Componentes abstractas obtenidas mediante PCA sobre un conjunto de muestras de Mn (ver texto). Las componentes 1 y 2 constituyen las componentes principales, a partir de la tercera componente la intensidad se vuelve comparable al ruido experimental.

En la Figura 4.9 se muestran las transformadas de Fourier de la oscilación EXAFS para la pirolusita, Mn_2O_3 , y las muestras DMQ y $\text{MnO}_x\text{-H350}$. Un análisis cualitativo de la distribución radial de átomos indica claramente la mayor disponibilidad de átomos de oxígeno en el entorno del Mn (segunda esfera de coordinación de oxígenos) para el caso de la pirolusita (ver línea vertical en la misma figura) que en el caso de la de las muestras DMQ y $\text{MnO}_x\text{-H350}$, coincidiendo con los resultados de Petit y col. [9], los cuales estudiaron mediante EXAFS el óxido $\gamma\text{-MnO}_2$. Este fenómeno indicaría la presencia de vacancias en la estructura (mayor distancia entre vecinos). Este resultado, conjuntamente con la presencia de especies Mn^{4+} - Mn^{3+} le proporcionan a estos sólidos, de acuerdo con las conclusiones de Chabre y col. [1], una alta conductividad eléctrica. Por otra parte, la Teoría Electrónica de la Catálisis [10] señala que una alta conductividad eléctrica se asocia a una importante actividad catalítica, es decir que los sólidos mencionados deben ser catalíticamente más activos que el Mn_2O_3 y el $\beta\text{-MnO}_2$.

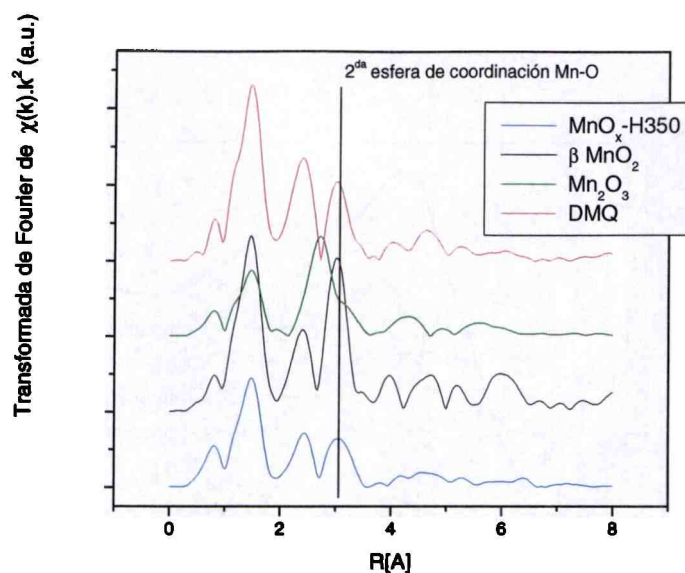


Figura 4.9. Transformada de Fourier de la oscilación EXAFS de la pirolusita, Mn_2O_3 y los catalizadores DMQ y $\text{MnO}_x\text{-H350}$.

4.2.4. XPS.

Para la caracterización de las especies superficiales se realizó un estudio mediante XPS. Asimismo, los espectros de XPS de los óxidos de manganeso fueron empleados para los análisis posteriores sobre el estado de oxidación promedio del Mn en cada muestra, para lo cual se estudian varios espectros de diferentes muestras. Por tal motivo, como ocurrió con la caracterización por XANES, el análisis por XPS de los catalizadores MK1-350 y MK2-350 se realiza en este capítulo, aunque la caracterización detallada de dichos óxidos se presenta en el Capítulo 5 de esta tesis.

En las Figuras 4.10 y 4.11 se muestran los picos correspondientes a Mn 2p y al O 1s, respectivamente, mientras que en la Figura 4.12 se representan los espectros correspondientes al splitting del Mn 3s para los diferentes óxidos de manganeso. Adicionalmente, en la Tabla 4.3 se indican los valores de energía correspondientes a los picos de Mn $2p_{3/2}$, O 1s y al splitting del Mn 3s.

Para la identificación de las diferentes especies de manganeso se utilizó el método de deconvolución del pico de Mn $2p_{3/2}$ descrito por Ponce y col. [11]. La

deconvolución de dicho pico arrojó tres componentes asociadas a Mn^{4+} , Mn^{3+} y un pico satélite.

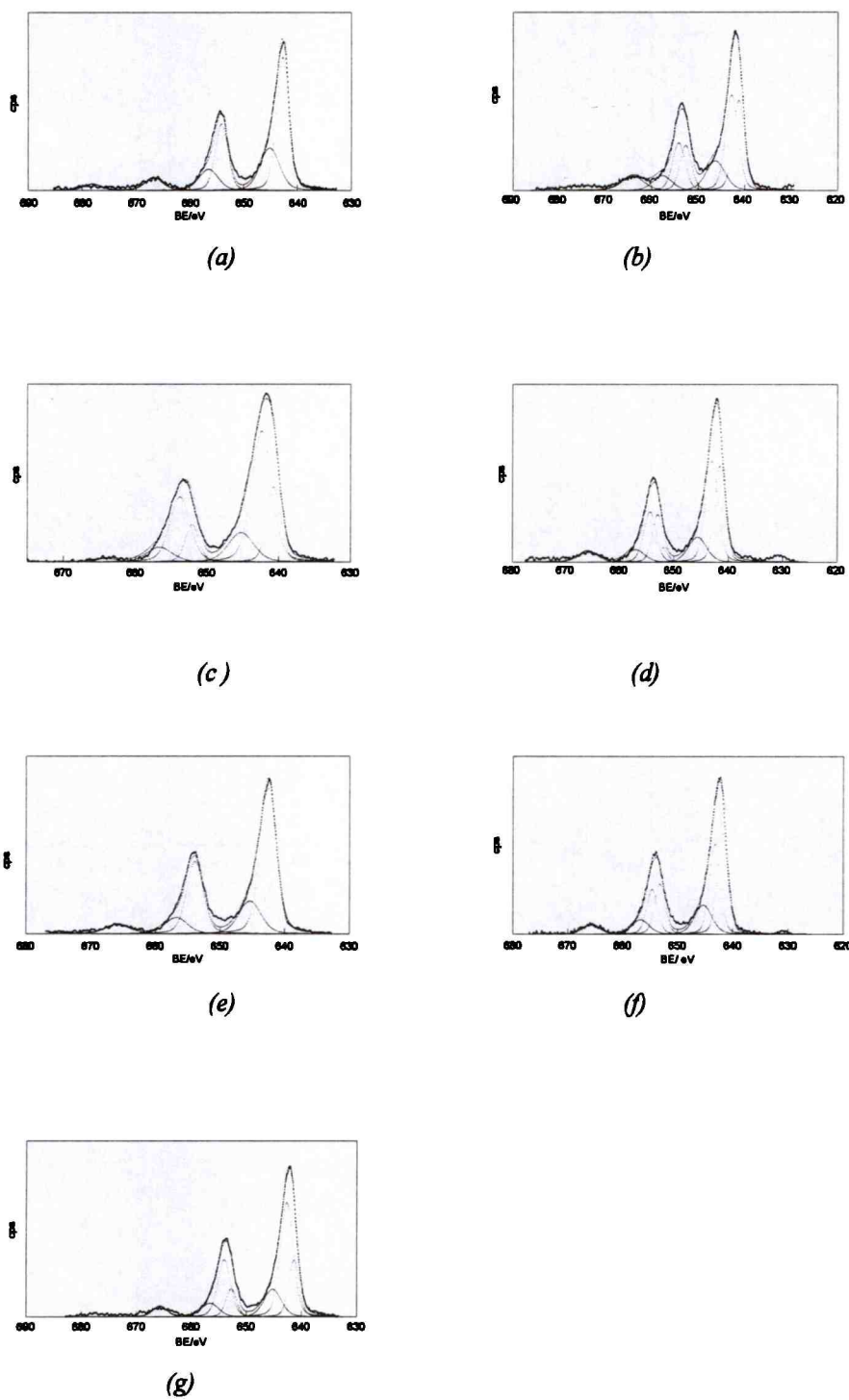


Figura 4.10. Espectros $\text{Mn}2p$ de los óxidos de manganeso: (a) $\beta\text{-MnO}_2$, (b) Mn_2O_3 , (c) $\text{MnO}_x\text{-430}$, (d) $\text{MnO}_x\text{-H350}$, (e) DMQ, (f) MK1-350 y (g) MK2-350.

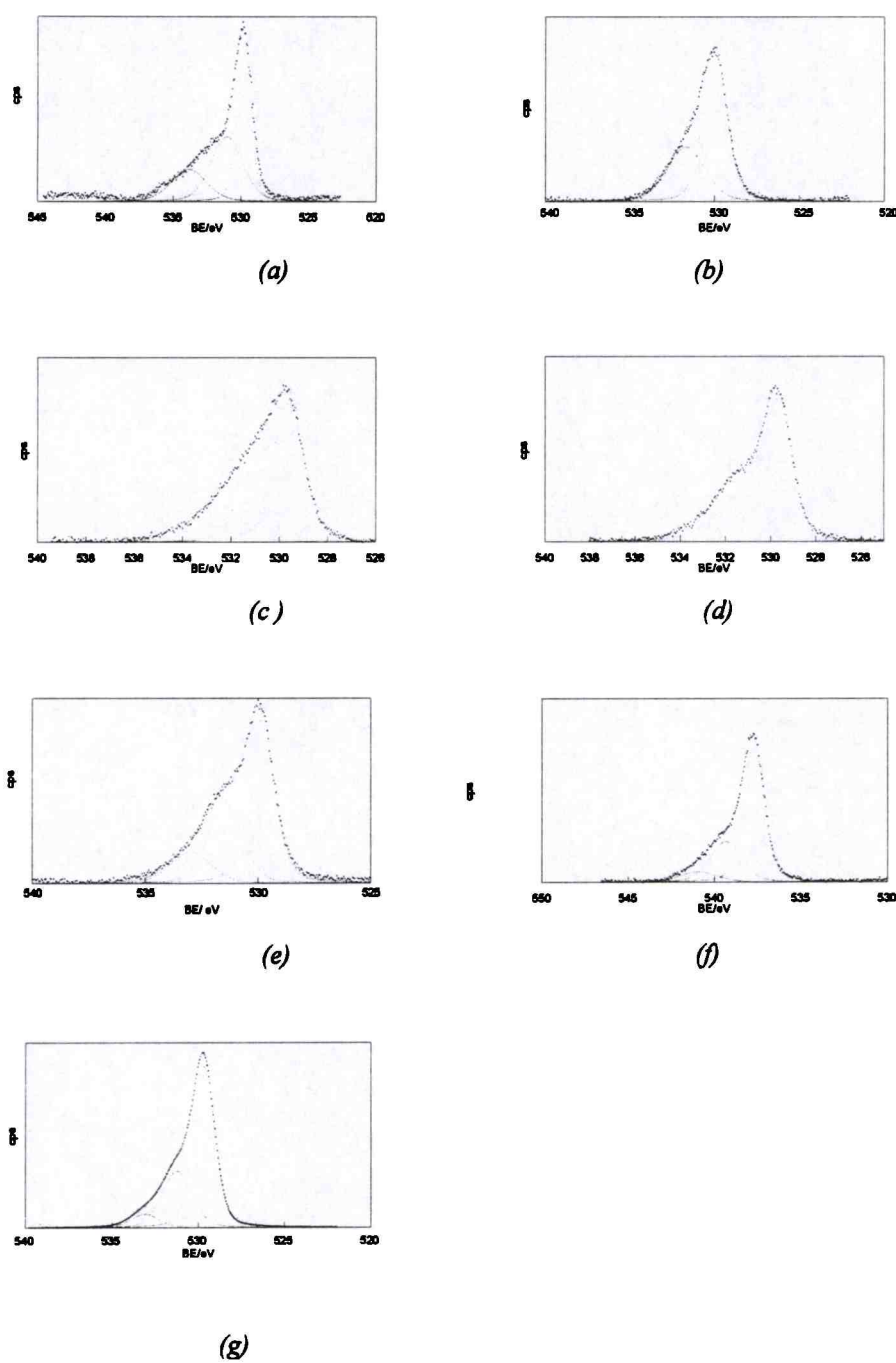


Figura 4.11. Espectros O1s de los óxidos de manganeso: (a) $\beta\text{-MnO}_2$, (b) Mn_2O_3 , (c) $\text{MnO}_x\text{-430}$, (d) $\text{MnO}_x\text{-H350}$, (e) DMQ, (f) MK1-350 y (g) MK2-350.

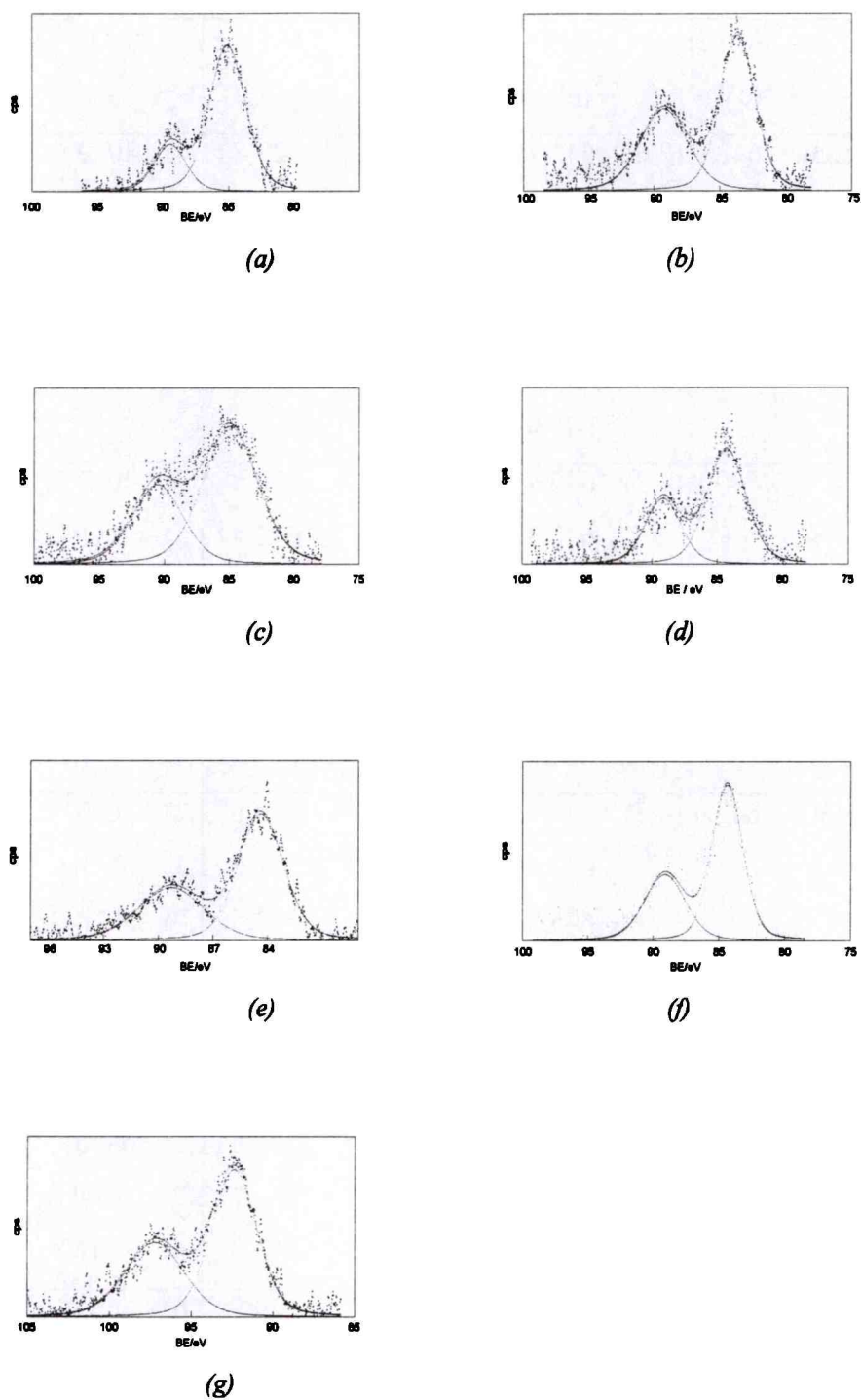


Figura 4.12. Espectros Mn 3s de los óxidos de manganeso: (a) $\beta\text{-MnO}_2$, (b) Mn_2O_3 , (c) $\text{MnO}_x\text{-430}$, (d) $\text{MnO}_x\text{-H350}$, (e) DMQ, (f) MK1-350 y (g) MK2-350.

Tabla 4.3. Resultados de XPS de los óxidos de manganeso.

Muestra	Mn 2p _{3/2} (eV)	Mn2p _{3/2} ^b (eV)	% Mn ^c	O 1s (eV)	% O	ΔE Mn 3s (eV)
MnO ₂ com.	642,9 (2,6) ^a	642,7 (2,6)	100 Mn ⁴⁺	529,8 (1,4)	40 O ²⁻	4,4
		644,4		531,1 (2,8)	38 OH ⁻	
				533,8 (3,0)	22 H ₂ O	
Mn ₂ O ₃	642,3 (3,8)	641,3 (2,8)	Mn ³⁺	530,1 (1,8)	40 O ²⁻	5,7
		642,8 (2,6)		531,8 (2,7)		
		645,6				
MnCO ₃	640,8 (3,2)	640,8 (3,2)	Mn ²⁺	530,0	40 O ²⁻	
		642,3 (2,5)		532,4 (2,5)	60 OH ⁻	
		645,3				
MnO _x -H350	642,5 (3,2)	641,6 (2,2)	40 Mn ³⁺	529,7 (1,6)	62 O ²⁻	4,9
		642,8 (2,9)	60 Mn ⁴⁺	531,7 (2,4)	38 OH ⁻	
		644,6				
MnO _x -430	642,4 (4,3)	640,7 (2,2)	30 Mn ²⁺	529,6 (2,2)	50 O ²⁻	5
		642,4 (3,3)	70 Mn ⁴⁺	531,0 (1,3)	30 OH ⁻	
		645,4		532,5 (2,0)	20 H ₂ O	
DMQ	642,9 (3,8)	642,4 (2,7)	100 Mn ⁴⁺	530,0 (1,5)	53 O ²⁻	4,6
		644,5		531,4 (1,8)	32 OH ⁻	
				533,0	15 H ₂ O	
MK1-350	642,7 (3,5)	641,8 (2,5)	52 Mn ³⁺	529,8 (1,5)	64 O ²⁻	5
		643,2 (2,4)	48 Mn ⁴⁺	531,2 (2,2)	28 OH ⁻	
		645,3		533,0 (2,6)	8 H ₂ O	
MK2-350	642,6 (3,5)	641,4 (2,3)	30 Mn ³⁺	529,7 (1,6)	66 O ²⁻	5
		642,7 (2,8)	70 Mn ⁴⁺	531,3 (2,1)	28 OH ⁻	
		645,1		533,0 (1,6)	6 H ₂ O	

^a Números entre paréntesis representan FWHM en eV.

^b Valores de energía luego de la deconvolución del pico de Mn 2p_{3/2}.

^c Intensidad del pico en % del total del área del pico Mn 2p_{3/2}.

Sin embargo, el método de la deconvolución puede provocar ambigüedades en el reconocimiento de las especies Mn^{4+} y Mn^{3+} debido a la pequeña diferencia en las energías de enlace [12], por lo que también se obtuvo información a partir de los espectros de O 1s y del splitting del pico de Mn 3s, tal como se mencionó en el Capítulo 2 de ésta Tesis.

Con respecto al pico debido al O 1s, cuando éste es deconvolucionado se observan tres componentes a energías cercanas a 530, 531 y 533 eV los cuales son asignados a especies O^{2-} , grupos OH^- y H_2O molecular adsorbida, respectivamente.

En las muestras de referencia (Figura 4.10 (a) y 4.10 (b)) se observa que el espectro del MnO_2 comercial, el cual posee la estructura de pirolusita, muestra el pico correspondiente a Mn^{4+} , resultado que está en concordancia con los valores reportados en bibliografía para este óxido (Tabla 2.4 Capítulo 2). En cuanto al carbonato de manganeso comercial, (cuyo diagrama no se muestra) el pico de $\text{Mn}2p_{3/2}$ tiene un valor de energía característico de manganeso (II). La señal C1s, que es usada como referencia, se correspondería a especies carbonatos superficiales.

Utilizando el método de deconvolución se encontró que las muestras $\text{MnO}_x\text{-H350}$, MK1-350 y MK2-350 presentan en la superficie las especies Mn^{3+} y Mn^{4+} . Para el caso de la muestra $\text{MnO}_x\text{-430}$ se observa la presencia de Mn^{2+} y Mn^{4+} , mientras en el catalizador DMQ se encuentra solamente Mn^{4+} superficial.

El estado de oxidación promedio del manganeso en las muestras también fue estimado a partir del splitting múltiple del nivel Mn 3s. Este splitting es originado por el acoplamiento entre el hueco 3s y los electrones 3d. La magnitud del splitting es proporcional a $(2S + 1)$ donde S es el spin de los electrones 3d en el estado basal [13,14]. Consecuentemente, mientras menor la valencia del manganeso en un compuesto, mayor es el splitting del Mn 3s, como se observa en los datos de la Tabla 2.4 (Capítulo 2) para los óxidos de manganeso de bibliografía.

De acuerdo con diferentes autores [15] es posible correlacionar los valores de splitting del Mn 3s y de la diferencia de la Energía de Enlace (EE) entre el pico correspondiente a Mn $2p_{3/2}$ y O 1s con el estado de valencia del Mn. En la Figura 4.13 se ha graficado la diferencia de energía entre el pico de Mn $2p_{3/2}$ sin deconvolucionar y el pico correspondiente a la especie O^{2-} , obtenido luego de la deconvolución del pico O 1s, en función del valor del splitting para los óxidos patrones βMnO_2 y Mn_2O_3 y para cada uno de los óxidos y criptomelanos sintetizados. Teniendo en cuenta que los óxidos

patrones tienen valencia +3 y +4 podría estimarse, a partir de los valores del splitting del Mn 3s, que el Mn tiene en los catalizadores una valencia promedio entre 3,6 y 3,8.

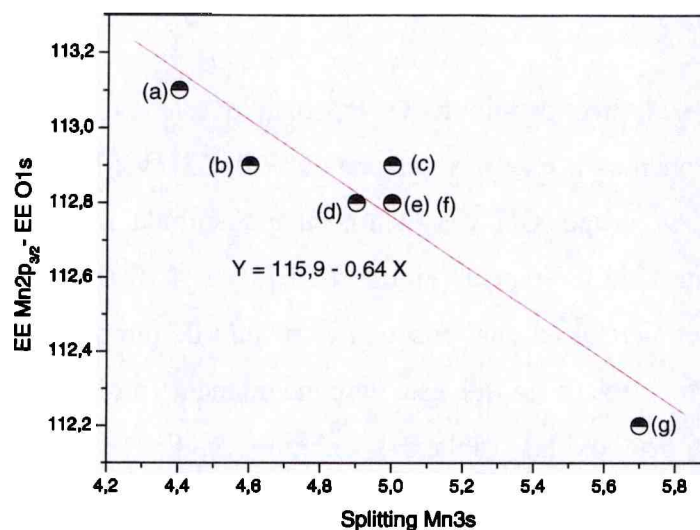


Figura 4.13. Correlación entre el splitting del Mn 3s y la diferencia de energía entre el Mn 2p y O 1s: (a) βMnO_2 , (b) DMQ, (c) MnO_x -430, (d) MnO_x H350, (e) MK1-350, (f) MK2-350 y (g) Mn_2O_3 .

4.2.5. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Difusa.

La espectroscopía infrarroja provee información valiosa para determinar la estructura de los óxidos de manganeso y ha sido muy útil para la identificación de distintas fases de MnO_2 [16], además de ofrecer información más confiable que la técnica de DRX.

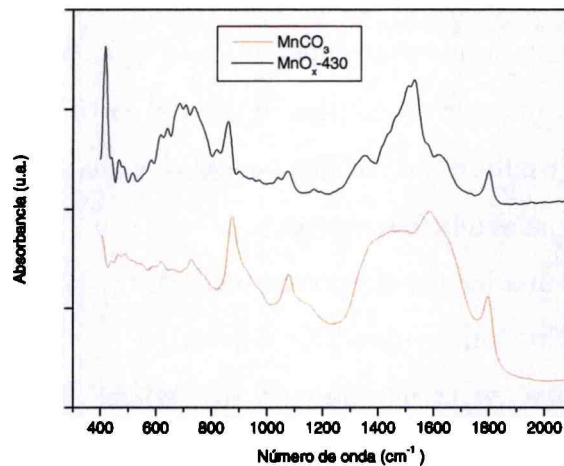
En la zona de $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aparecen las vibraciones debidas a moléculas de H_2O y OH. Entre 1000 y 2000 cm^{-1} las bandas son producto de las vibraciones debidas a las interacciones entre Mn y especies como OH^- , O^{2-} , H^+ . Entre 400 y 1000 cm^{-1} es donde más se diferencian los espectros de los óxidos de manganeso. Esta región da información acerca de la disposición de los octaedros de MnO_6 , con lo cual puede servir para la identificación de las diferentes fases de los óxidos de manganeso.

En la zona de $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, puede observarse en la Figura 4.14 (a) para el carbonato una banda entre $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ y otra en la zona de 1586 cm^{-1} asociadas a carbonato y una 1797 cm^{-1} . En el óxido se detectaron bandas a 1621 y 1797 cm^{-1} . La banda a 1620 cm^{-1} es asociada a agua de cristalización. De acuerdo a la bibliografía [17]

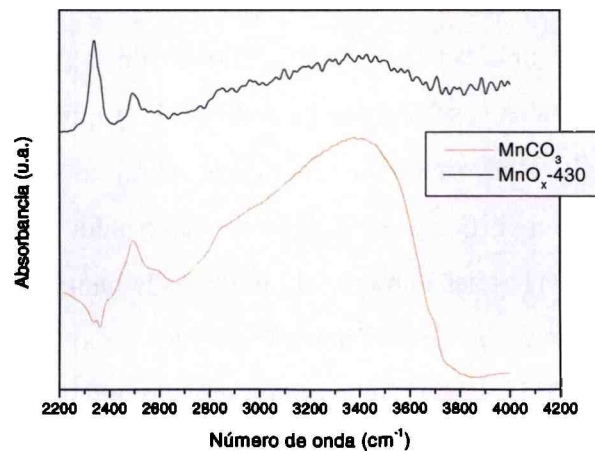
la banda observada en ambos sólidos a 1797 cm^{-1} es asociada a la vibración δ_{OH} combinadas a átomos de manganeso.

Para el carbonato entre 600 y 1000 cm^{-1} se observan bandas a 739 , 887 y 927 cm^{-1} . En el óxido MnO_x -430 las bandas aparecen a 680 cm^{-1} , 737 y 862 cm^{-1} .

En la Figura 4.14 (b) se muestra el espectro DRIFT de la muestra MnO_x -430 junto con la del precursor de dicho óxido, MnCO_3 . Ambas muestras presentan una banda de baja intensidad en 2495 cm^{-1} y una banda ancha en la zona de 3400 cm^{-1} , aunque en el carbonato dicha banda es mucho más intensa, indicando una mayor hidratación del carbonato respecto del óxido. A su vez en esta última muestra aparece una nueva banda en 2345 cm^{-1} .



(a)



(b)

Figura 4.14. DRIFTS de MnO_x -430 y MnCO_3 comercial, en el intervalo a) 400 - 2000 y b) 2000 - 4000 cm^{-1} .

En la Figura 4.15 (a) se muestran los diagramas de DRIFTS entre 400 y 2000 cm^{-1} de las muestras DMQ, DME, en las cuales se utilizó MnSO_4 como precursor, y $\text{MnO}_x\text{-H350}$ (precursor MnCO_3), mientras que en la Figura 4.12.b se muestran los espectros DRIFTS en la región de 2200 a 4000 cm^{-1} para dichas muestras. En esta zona del espectro aparecen bandas debidas a la presencia de H_2O de constitución y a la presencia de OH^- .

Los óxidos obtenidos electroquímicamente (DME) presentan bandas a 1620 y 3500 cm^{-1} asignadas a la presencia de especies OH^- . La señal IR ubicada en 1620 cm^{-1} es reportada por varios autores [18,19,20] como característica del $\gamma\text{-MnO}_2$, ya que se corresponde con la presencia de grupos OH superficiales, los cuales están relacionados a vacancias de Mn^{4+} y a la formación de Mn^{3+} .

La muestra DMQ muestra bandas en la zona entre 400 y 1000 cm^{-1} a 473, 540, 587, 632, 673, 715 y 752 y la muestra $\text{MnO}_x\text{-H350}$ en 458, 544, 585, 638, 700 y 756 cm^{-1} . Estas bandas están de acuerdo con las obtenidas por diferentes autores [16,21] para la especie $\gamma\text{-MnO}_2$ (nsutita). Los óxidos obtenidos por vía electroquímica también presentan las bandas asociadas a la fase nsutita.

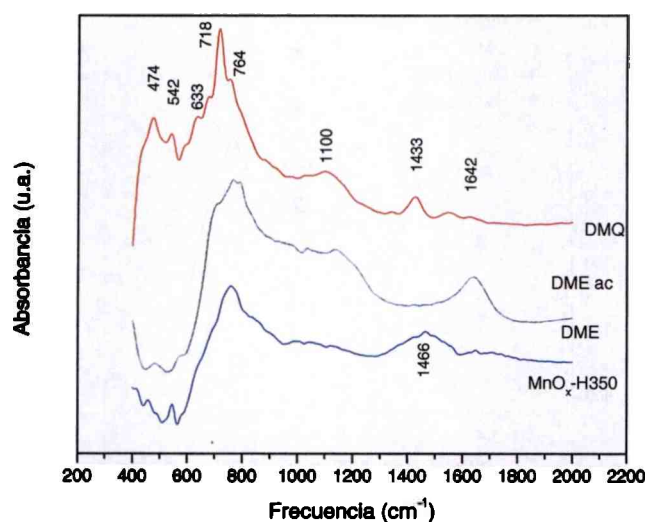
Es de mencionar que las bandas correspondientes a los precursores no fueron detectadas en ninguno de los sólidos (MnCO_3 y MnSO_4).

Como se mencionó en la introducción los óxidos de manganeso presentan estructuras con túneles o canales que permiten el intercambio catiónico y la adsorción de moléculas, estando estos canales formados a partir de la unión de los octaedros de MnO_6 por los vértices y/o aristas. Esta unión es representada por el símbolo T (m, n) donde m y n son la cantidad de octaedros por capa que se unen para formar el túnel. Así por ej. la pirolusita tiene una estructura tipo rutilo donde los octaedros de cada capa están unidos por los vértices y se representa como T(1,1), mientras que la ramsdelita simbolizada como T(1,2) está formada a partir de la unión de un octaedro de una capa unido a otro octaedro por el vértice y este último octaedro unido a otro por las aristas.

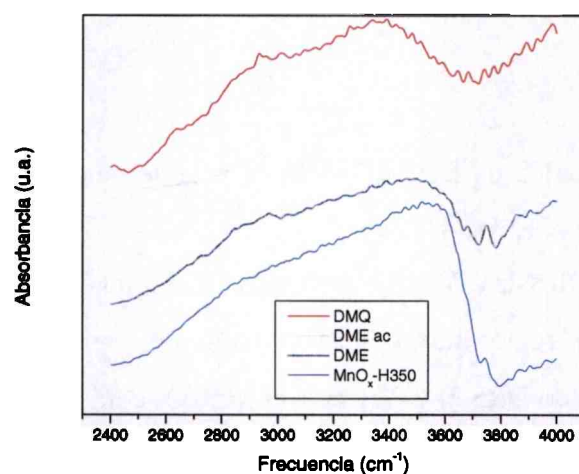
Potter y Rossman [16] señalan que al aumentar la cantidad de octaedros MnO_6 por capa disminuye el promedio de uniones por vértices de los mismos, originando un corrimiento de la banda de IR hacia menores números de ondas, fenómeno que permite determinar las características estructurales de los dióxidos de manganeso. En ese mismo sentido, Julien y col. [19] corroboraron este comportamiento en una serie de pirolusitas y ramsdelitas. Este autor asigna las bandas ubicadas a 545 y 522 cm^{-1} al desplazamiento

de los átomos de oxígeno relativo a los iones de manganeso en la dirección de las cadenas de octaedros, para la pirolusita y la ramsdelita respectivamente.

Con el objetivo de profundizar en la caracterización de los óxidos de manganeso se analizaron la posición de las bandas de pirolusita, nsutita y ramsdelita de acuerdo a lo expresado más arriba respecto de las consideraciones de Potter [16] y Julien [20].



(a)



(b)

Figura 4.15. DRIFTS de las muestras DMQ, DME y MnO_x-H350 en el intervalo a) 400-2000 y b) 2000-4000 cm⁻¹.

Este resultado puede apreciarse en la Figura 4.16 donde se ha graficado la posición de la banda de IR como función de los vértices compartidos. Como puede verse claramente las muestras $\text{MnO}_x\text{-H350}$ y DMQ están ubicadas entre la ramsdelita y la pirolusita, es decir que estos sólidos están formados por una distribución de pirolusita y ramsdelita coincidiendo este resultado con los que han reportado diferentes autores como de Wolff [7], Nohman y col. [18] y Shareen [22].

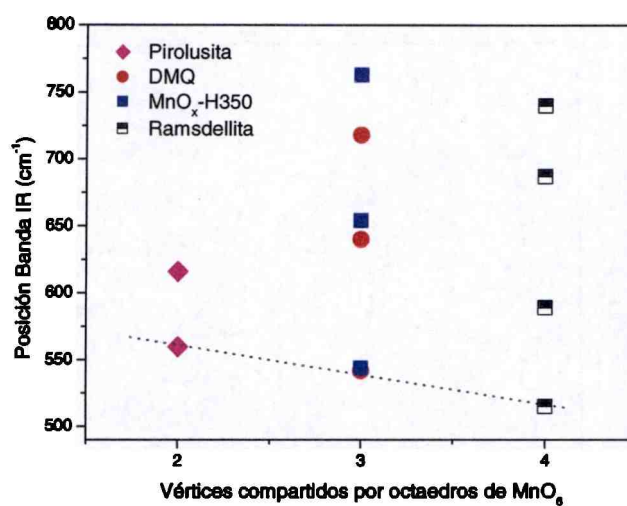


Figura 4.16. Posición de la banda de IR como función del promedio de octaedros MnO_6 unidos por los vértices.

4.2.6. DRS-UV-Vis.

Mediante la técnica de DRS-UV-VIS es posible determinar la presencia de los diferentes iones de Mn ($2+$, $3+$, $4+$, $7+$).

El análisis de DRS-UV-Vis fue realizado en el intervalo de medida de 200 hasta 2000 nm, cubriendo la región ultravioleta y visible del espectro. En la Figura 4.17 se muestran los espectros de DRS-UV-Vis para el MnCO_3 comercial, $\beta\text{-MnO}_2$ y Mn_2O_3 .

Se observa que la muestra $\beta\text{-MnO}_2$ genera una banda con un máximo en 340 nm, coincidiendo con el valor reportado en bibliografía para la especie Mn^{4+} [23]. Por otro lado, el espectro de la muestra Mn_2O_3 presenta una banda ancha en la zona de longitudes de onda entre los 450 y 550 nm. En este óxido el Mn^{3+} ocupa posiciones octaédricas, y la transición d-d permitida por el spin es esperada en 500 nm, tal cual ocurre en la especie $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Sin embargo, la distorsión de la coordinación

octaédrica en el Mn_2O_3 , permite suponer que la transición es debida a transferencias de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ [24].

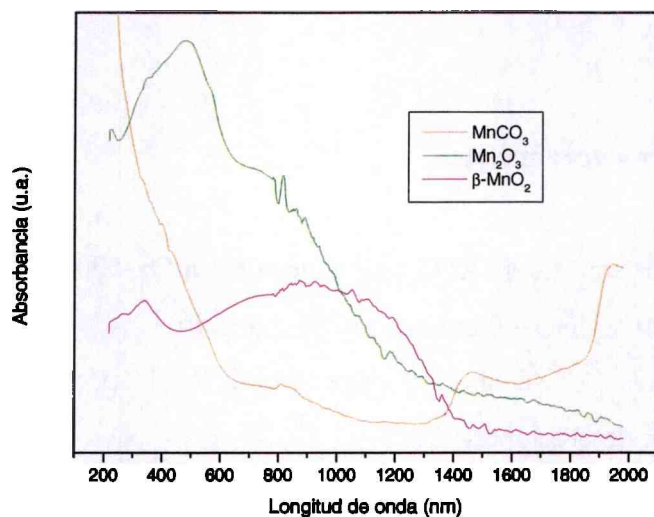


Figura 4.17. Diagramas de DRS-UV-Vis para las muestras MnCO_3 comercial, $\beta\text{-MnO}_2$ y Mn_2O_3 .

Los espectros de DRS-UV-Vis para los catalizadores MnO_x -430, MnO_x -H350, DMQ y DME se muestran en la Figura 4.18.

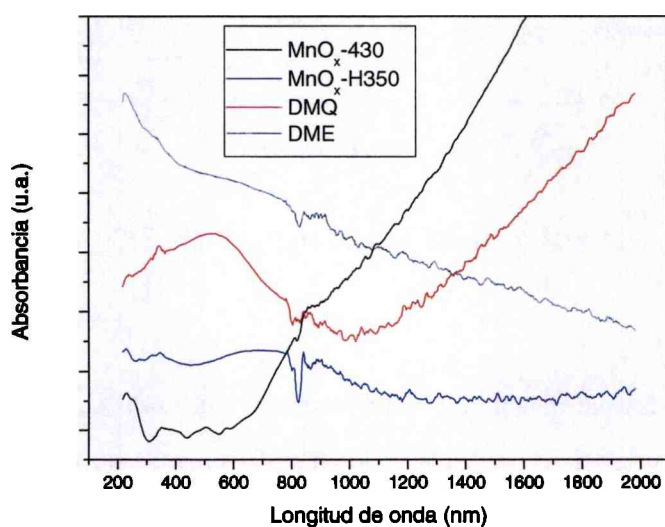


Figura 4.18. Diagramas de DRS-UV-Vis para las muestras MnO_x -H350, MnO_x -430, DMQ y DME.

Las muestras $\text{MnO}_x\text{-H350}$ y DMQ presentan un espectro similar, caracterizado por dos bandas de absorción; una en 343 nm que es asignada a Mn^{4+} [23], y otra banda ancha presente en la zona de longitudes de onda entre los 450 y 550 nm, similares a las detectadas en el Mn_2O_3 , por lo cual son atribuidas a la presencia del ión Mn^{3+} [24], coincidiendo con los resultados más arriba presentados en otras técnicas de caracterización.

4.2.7. Análisis Termogravimétrico.

Se realizó un análisis de ATG a las muestras $\text{MnO}_x\text{-500}$, $\text{MnO}_x\text{-H350}$, $\beta\text{-MnO}_2$ y DMQ con el objetivo de estudiar su estabilidad térmica.

En la Figura 4.19 se observa el porcentaje de la pérdida de peso de dichas muestras en función de la temperatura.

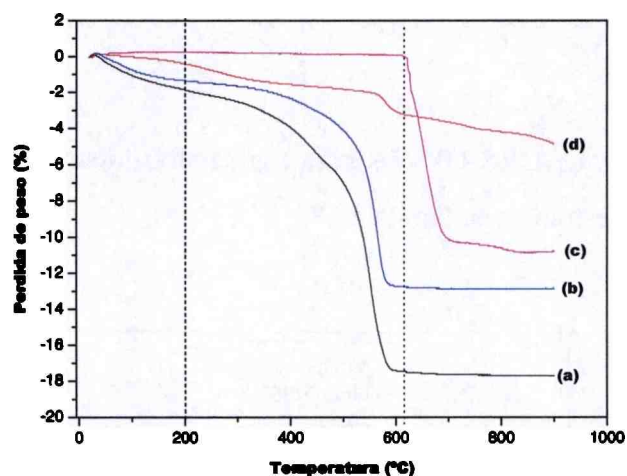


Figura 4.19. TGA: (a) $\text{MnO}_x\text{-500}$, (b) $\text{MnO}_x\text{-H350}$, (c) $\beta\text{-MnO}_2$ y (d) DMQ.

La pirolusita se mantiene estable hasta los 600°C, temperatura en donde comienza la descomposición a Mn_2O_3 . La transformación de fases ocurre con un 10% de pérdida de masa, valor muy cercano al teórico de 9,2 % de la descomposición de MnO_2 a Mn_2O_3 . Es de destacar que esta transformación ocurre a una mayor temperatura en la pirolusita que en los otros sólidos lo cual señalaría que es menos activo catalíticamente, fenómeno que concuerda con lo que reportan González y col. [25].

En los óxidos obtenidos a partir de $MnCO_3$, la transformación a Mn_2O_3 ocurre a $585^\circ C$, pero ya desde el inicio de los ensayos comienza la pérdida de masa. Hasta $200^\circ C$ la pérdida de masa puede estar debida a la presencia de H_2O .

El catalizador DMQ presenta un diagrama de TGA muy diferente a los demás. Como puede verse esta muestra aún a $800^\circ C$ continua perdiendo peso, siendo esta fenomenología coincidente con lo observado por Petit y col. [26]. Estos autores señalan que la pérdida de peso que se registra a tan alta temperatura es debido a que existen grupos OH^- fuertemente enlazados en el bulk del material, motivo por el cual es electroquímicamente activo por encima de los $450^\circ C$. Esta es una propiedad fisicoquímica que lo hace un sólido interesante desde el punto de vista de la catálisis, ya que mientras otros óxidos de Mn a esas temperaturas tienden a una estequiometría definida, en el caso de la nsutita ésta es no estequiométrica y con una alta conductividad eléctrica debido a la movilidad protónica tal como señala Ruetschi [27,28] en sus estudios de conductividad eléctrica en γ - MnO_2 .

4.2.8. Resumen de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

Las conclusiones a las que se llegó con respecto a como están constituidos los diferentes óxidos de manganeso estudiados (fases predominantes, estados de oxidación del Mn), en base a las diversas técnicas de caracterización utilizadas se mostrarán a continuación. Para comodidad en la Tabla 4.4 se resumen dichas estructuras halladas.

El dióxido de manganeso comercial y el preparado a partir de nitrato de manganeso presentan la estructura de pirolusita, mientras que el Mn_2O_3 sintético presenta la estructura de α - Mn_2O_3 . Asimismo, el catalizador R- MnO_2 presenta la estructura de ramsdelita.

El catalizador MnO_x -430 es un óxido amorfo, de moderada superficie específica

Para los catalizadores DMQ y MnO_x -H350 se puede decir que: (i) son sólidos poco cristalinos con una alta superficie específica (ii) pertenecen a la familia de nsutita o γ - MnO_2 , constituidas por un intercrecimiento de unidades de pirolusita y ramsdelita; (iii) contienen además de Mn^{4+} , iones Mn^{3+} en su estructura, los cuales están relacionados a la presencia de grupos OH , y este Mn^{3+} no se encuentra formando cristales de Mn_2O_3 ; (iv) presentan un diferente comportamiento térmico a altas temperaturas, pero hasta los $400^\circ C$ su comportamiento es similar; (iv) contienen grupos OH no solo en la superficie

sino también dentro de la estructura de los sólidos, y además estos OH son estables a altas temperaturas.

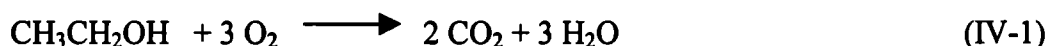
Los DME independientemente del cátodo que se utilizó en la electrólisis, presentan algunas propiedades similares a los dos catalizadores arriba mencionados, como ser sólidos poco cristalinos, pertenecer a la familia de nsutitas y contener grupos OH.

Tabla 4.4. Resumen de las fases encontradas en los óxidos de manganeso estudiados.

Catalizador	Fases encontradas	Composición
MnO ₂ com	Pirolusita β -MnO ₂	Mn ⁴⁺ O ₂
MnO ₂ sint	Pirolusita β -MnO ₂	Mn ⁴⁺ O ₂
R-MnO ₂	Ramsdelita (trazas de β -MnO ₂)	Mn ⁴⁺ O ₂
Mn ₂ O ₃	Bixbyita α -Mn ₂ O ₃	Mn ³⁺ ₂ O ₃
MnO _x -430	Sólido amorfo	Mn ²⁺ Mn ⁴⁺ O _x
MnO _x -H350	Sólido amorfo	Mn ⁴⁺ Mn ³⁺ O(OH)
DMQ	Sólido amorfo Nsutita γ -MnO ₂	Mn ⁴⁺ Mn ³⁺ O(OH)
DME	Sólido amorfo	Mn ⁴⁺ Mn ³⁺ O(OH)

4.3. Actividad catalítica.

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



En nuestros estudios se trabajó con un exceso de O₂, y no con las relaciones estequiométricas de alcohol y O₂.

Como producto de oxidación parcial el etanol puede convertirse en acetaldehído, reacción que es indeseable debido a que el acetaldehído es aún más contaminante que el propio alcohol etílico, tal como se mostró en el Capítulo 1.



Las curvas de ignición en la reacción de oxidación de etanol de los diferentes óxidos de manganeso, serán analizadas a continuación, no sin destacar que en todas las muestras se formó acetaldehído como producto de oxidación parcial.

Como puede verse en la Figura 4.20, todos los catalizadores, a excepción del R-MnO₂ que no mostró actividad catalítica en el rango ensayado, presentan las curvas clásicas de conversión en forma de S. Los catalizadores más activos en la descomposición de etanol resultaron ser el MnO_x-H350 y el DMQ, aunque entre estos dos catalizadores el primero de ellos presentó una actividad superior. La T₅₀ para el MnO_x-H350 resultó ser de 150°C, mientras que el DMQ presentó una T₅₀ cercana a los 160°C. A su vez la T₉₀ es de 170°C para el caso del catalizador MnO_x-H350 y de 175°C para DMQ. En ambos catalizadores a 200°C no se detectó la presencia de etanol en los gases de salida del reactor y los únicos productos encontrados fueron CO₂ y H₂O. Asimismo, en estos dos catalizadores se encontró acetaldehído solo cuando la conversión era entre el 10 y el 60%, y la selectividad llega a un máximo, de casi 60%, cuando la conversión es alrededor del 20%.

Por otro lado, el catalizador MnO_x-430 presentó una T₅₀ de 205°C, mientras que la T₉₀ fue de 215°C. A su vez, en este catalizador también se encontró acetaldehído cuando la conversión era entre el 20 y el 60%.

Por otro lado, a pesar de ser menos activo que los óxidos DMQ y MnO_x-H350, el catalizador MnO_x-430 presentó una mejor actividad que el Mn₂O₃ y que los dos β -MnO₂ ensayados. El óxido con estructura de Mn₂O₃ presentó una T₅₀ de unos 25°C superior que el catalizador MnO_x-430, y la T₉₀ se obtuvo a 240°C. Este óxido también presentó una actividad superior a la de los dos óxidos con estructura de β -MnO₂.

Ambos catalizadores con la estructura de pirolusita presentaron una muy baja actividad, caracterizadas por una T₅₀ cercana a 250°C y una T₉₀ de alrededor de 300°C.

El MnCO₃ comercial (no presentado aquí) no mostró ninguna actividad en la reacción de destrucción de etanol.

Comparando la actividad de los distintos polimorfos del MnO₂, se observa que la fase γ -MnO₂ (DMQ) es mucho más activa que la ramsdelita y la pirolusita.

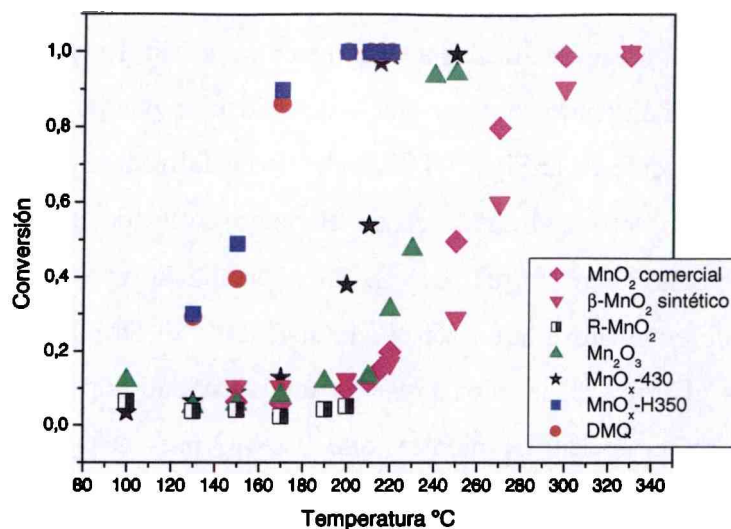


Figura 4.20. Conversión de etanol sobre catalizadores de óxido de manganeso.

La estabilidad de este catalizador fue analizada durante 50 horas como se ilustra en la Figura 4.21 (donde se representan la conversión de etanol y también la selectividad de formación de CO_2). Durante 50 horas de reacción se observa que la conversión se mantiene constante, indicando una buena estabilidad del óxido. Durante las primeras horas de reacción la selectividad a CO_2 es mayor que uno, pero luego de 3 horas esta decae al valor normal de uno. Este comportamiento en principio anormal de la selectividad hacia CO_2 sobre el óxido de manganeso fue observado por otros autores [29,30], siendo atribuido a un período de activación donde el reactivo es adsorbido sobre la superficie del catalizador con una nula o escasa conversión, hasta superar barrera energética y se produzca la oxidación y la posterior desorción de los productos.

Uno de los catalizadores más activos, el $\text{MnO}_x\text{-H350}$, fue probado en la reacción de oxidación total de ácido acético a CO_2 y H_2O . Los resultados se muestran en la Figura 4.22, conjuntamente con la curva de oxidación de etanol presentada en la Figura 4.20 para comparar el efecto del COV en la curva de ignición.

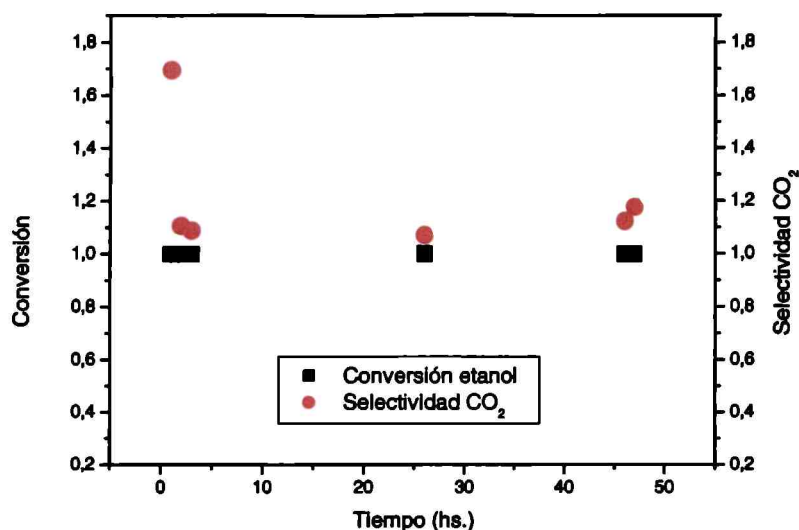


Figura 4.21. Resultados del test de estabilidad al que se sometió el catalizador $\text{MnO}_x\text{-H350}$.

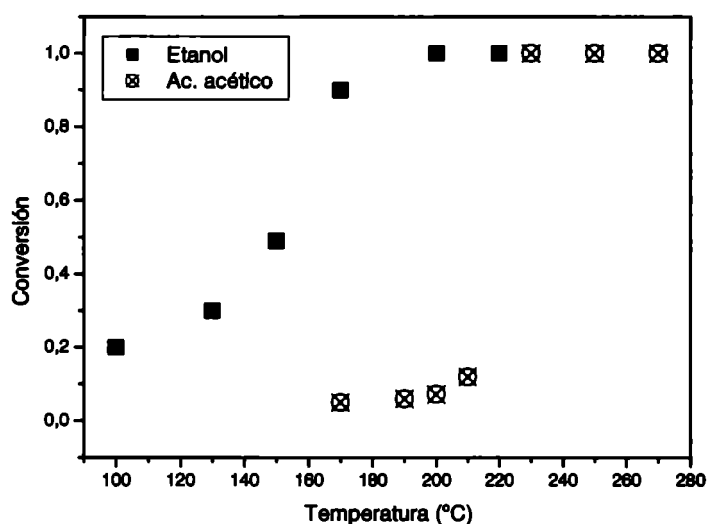


Figura 4.22. Curvas de ignición de la oxidación de etanol y ácido acético sobre el catalizador $\text{MnO}_x\text{-H350}$.

Se puede observar que la T_{50} para la curva de ignición del ácido acético está desplazada unos 70°C respecto a la curva de etanol. Este aumento de temperatura está de acuerdo con los valores de entalpía de disociación de enlace C-H del metilo que presentan las moléculas de etanol y ácido acético. El enlace C-H en el etanol posee un

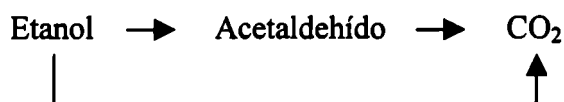
valor de energía de disociación de 389 kJ mol^{-1} , mientras que en el ácido acético es de 415 kJ mol^{-1} [31].

4.3.1. Estudio de la reacción de oxidación de etanol mediante DRIFTS.

Mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa se ha seguido la reacción de oxidación de etanol sobre los diferentes catalizadores. Se utilizaron las mismas condiciones de reacción en que se realizaron las curvas de ignición. De esta manera es posible saber que especies se encuentran adsorbidas sobre los catalizadores a diferentes temperaturas, y así empezar a dilucidar un posible mecanismo de oxidación de etanol a CO_2 .

En la Figura 4.23 se presentan los diagramas de especies adsorbidas seguidas por DRIFTS sobre la muestra MnO_x -430. El espectro desde TA hasta 70°C muestra bandas asignadas a especies etóxido ($1640 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ anión enol; 1420 cm^{-1} δ_{OH} ; cerca de 1110 cm^{-1} estiramiento C-O y 1050 cm^{-1} grupo etóxido) [32]. A 70°C es detectada una nueva banda a 1746 cm^{-1} atribuida a la vibración $\nu_{\text{C=O}}$ (acetaldehído). A 150°C empiezan a crecer bandas a 1430 y 1555 cm^{-1} que pueden ser asignadas a acetato quelato bidentado [33]. Por encima de esta temperatura, son detectadas tres bandas. Dos de ellas son asignadas a acetato bidentado en forma de puente ($1425 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ y 1045 cm^{-1}) y la otra a 1350 cm^{-1} es asignada a especies acetato monodentado. Por último, la banda cercana a 1045 cm^{-1} puede ser asociada a la adsorción de grupos alcoxi sobre Mn^{3+} y/o Mn^{4+} , de acuerdo con los trabajos de Montagne y col. [34] y Busca y col. [35]. Este resultado está de acuerdo con los análisis espectroscópicos de esta muestra, los cuales indicaban la presencia de MnO_2 y Mn_2O_3 .

El hecho de que en esta muestra sean encontradas diferentes especies orgánicas nos permite suponer que existen dos mecanismos diferentes de adsorción-reacción, en buen acuerdo con Batiot y col. [36] y Blasim-Aubé [37], quienes postularon que la oxidación de etanol a dióxido de carbono sobre un catalizador puede ser descrita como:



Por lo tanto, la formación de diferentes especies depende de las diferentes energías de disociación de los enlaces C-C y C-H más débiles que presenta el etanol y el acetaldehído (389 KJ mol^{-1} C-H etanol, 358 y 349 KJ mol^{-1} C-C y C-H acetaldehído) cuando son oxidados a CO_2 .

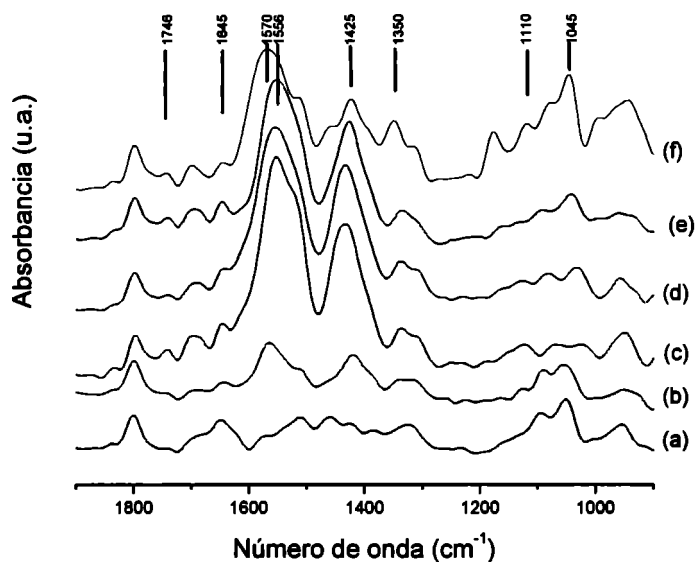


Figura 4.23. Diagramas de DRIFTS *in situ* de adsorción de etanol sobre el catalizador $\text{MnO}_x\text{-430}$ en función de la temperatura: (a) TA, (b) 70°C , (c) 100°C , (d) 120°C , (e) 150°C , (f) 200°C .

La Figura 4.24 muestra el espectro infrarrojo de las especies adsorbidas sobre el catalizador DMQ a diferentes temperaturas. El espectro es diferente al de la muestra anterior. A temperatura ambiente son detectadas bandas a: (i) 1290 cm^{-1} atribuidas a etanol adsorbido, (ii) 1023 cm^{-1} asignada a especies etoxi y (iii) 1475 cm^{-1} correspondiente a la δ_{CH_2} . En el intervalo $70\text{-}200^\circ\text{C}$, las bandas principales son detectadas a $1270\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ asignadas a carbonato monodentado y a 1736 cm^{-1} atribuidas a especies carbonilo (acetaldehído). Adicionalmente, un hombro a 1177 cm^{-1} puede ser debido a especies etoxi coordinadas sobre sitios metálicos. No se observan bandas de acetato bidentado.

Estos resultados nos permiten suponer que el mecanismo de adsorción-reacción sobre el catalizador DMQ es producido por la presencia de diferentes especies adsorbidas con respecto a la muestra anterior.

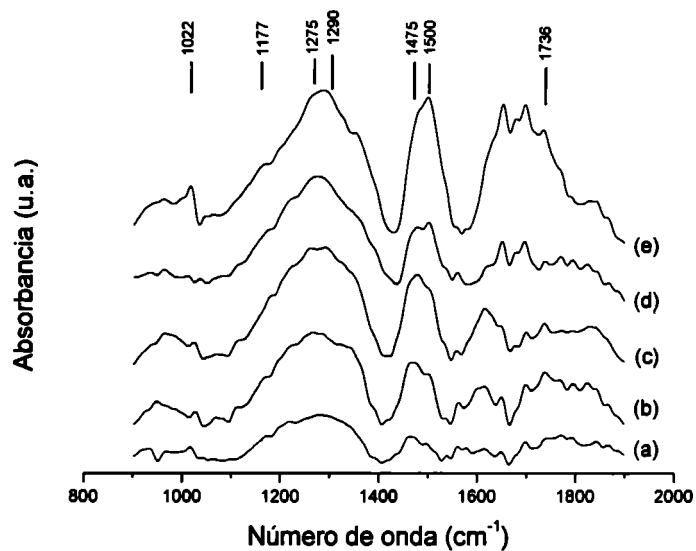
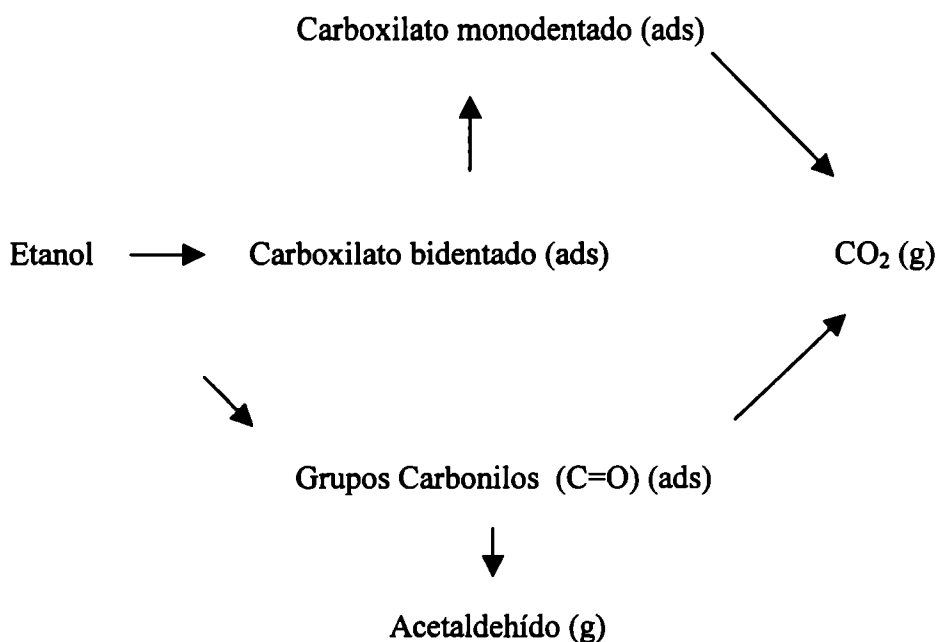


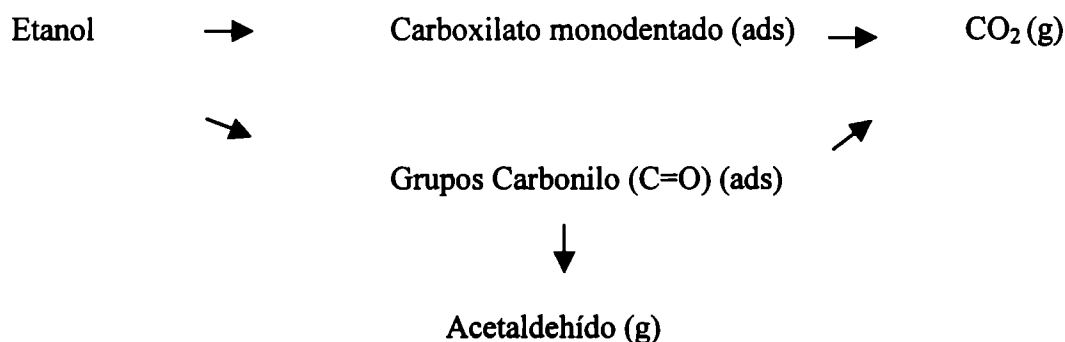
Figura 4.24. Diagramas de DRIFTS *in situ* de adsorción de etanol sobre el catalizador DMQ en función de la temperatura: (a) TA, (b) 70°C, (c) 100°C, (d) 150 °C, (e) 200 °C

Tomando en cuenta estos resultados, posible mecanismo de oxidación de etanol sobre los catalizadores $\text{MnO}_x\text{-430}$ y DMQ podría ser el siguiente:

Sobre $\text{MnO}_x\text{-430}$:



Y sobre DMQ



Los diferentes mecanismos pueden ser atribuidos a la estructura de los sólidos. De acuerdo con Ruetschi [27] el $\gamma\text{-MnO}_2$ contiene vacancias de Mn compensadas por cuatro protones, los cuales se encuentran anclados a la vacancia (formación de OH). Por lo tanto, la interacción entre el etanol y los oxígenos y/o oxidrilos sobre la superficie del $\gamma\text{-MnO}_2$ puede favorecer la formación de carboxilatos monodentados, especies que mejoran la actividad catalítica.

4.3.2. Discusión conjunta sobre la actividad de los catalizadores.

El orden de actividad en la reacción de oxidación total de etanol es el siguiente: $\text{MnO}_x\text{-H350} = \text{DMQ} > \text{MnO}_x\text{-430} > \text{MnO}_x\text{-700} > \beta\text{-MnO}_2 \text{ con} = \beta\text{-MnO}_2 \text{ sin} > \text{R-MnO}_2$.

Por un lado, la muestra DMQ que como se explicó en este capítulo posee la estructura de nsutita, presentó una actividad superior a los otros polimorfos del MnO_2 como la pirolusita y la ramsdelita. La mayor actividad de la fase nsutita comparada con la pirolusita y la ramsdelita ya había sido observada por otros autores [35]. Asimismo el catalizador $\text{MnO}_x\text{-H350}$ también resultó más activo que el catalizador DMQ. El catalizador obtenido por descomposición de MnCO_3 ($\text{MnO}_x\text{-430}$) presentó una actividad catalítica menor que los dos óxidos antes mencionados.

La teoría electrónica de la catálisis señala que existen dos sitios en equilibrio en la superficie de los catalizadores, sitios donantes y aceptores, los cuales pueden ser formados por iones metálicos en varios estados de oxidación o por defectos de cargas estabilizados en la superficie del catalizador [10]. Por lo tanto, las reacciones catalíticas

proceden sobre los sitios constituidos por pares de iones los cuales uno de ellos posee una valencia menor y el segundo ion un estado de oxidación superior [38]. En el catalizador $\text{MnO}_x\text{-H350}$ dichos pares iónicos son Mn^{3+} y Mn^{4+}

Los catalizadores DMQ y $\text{MnO}_x\text{-H350}$ poseen dos características importantes: (i) vacancias de Mn^{4+} que generan grupos OH^- , (ii) tienen una estructura poco cristalina. Estas características son posiblemente las que les confieren a estos óxidos una actividad catalítica superior comparada con aquellos catalizadores en los cuales el manganeso se encuentra en un solo estado de oxidación o donde las fases de óxidos de manganeso existentes poseen un alto grado de cristalinidad. Atribuir la mayor actividad catalítica a los dos fenómenos mencionados [(i) y (ii)] son observaciones teóricas y experimentales que fueron hace varias décadas atrás señaladas por Hedvall [39] y Volkenshtein [10] en sus respectivas teorías.

Comparando ambos sólidos, DMQ y $\text{MnO}_x\text{-H350}$, como catalizadores se puede decir que tecnológicamente es mejor el segundo por la facilidad de obtención, aunque es de destacar que el primero de ellos es base industrial de la fabricación de pilas lo cual tiene un potencial uso.

4.4. Referencias del Capítulo.

- [1]. P. De Wolff, J. Visser, R. Giovanoli, R. Brutsh, *Chimia* **32** (1978) 257.
- [2]. Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid. St. Chem.* **23** (1995) 1.
- [3]. F. Arena, T. Torre, C. Raimondo, A. Parmaliana, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 1911.
- [4]. Q. Qian, T. A. Tyson, C.-C. Kao, M. Croft, S.-W. Cheong, G. Popov, M. Greenblatt, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 24430.
- [5]. T. Capehart, J. Herbst, F. Pinkerton, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 7907.
- [6]. M. Fernández-García, C. Márquez, G. Haller, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 12565.
- [7]. P.M. De Wolf, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 341.
- [8]. C. Poinsignon, Y. Chabre, J. Pannetier, M. Ripert, A. Denoyelle, J. Y. Sánchez, "Accumulateurs électrochimiques", S.E.E., Eds. S.E.E., Gif-sur-Yvette (1989).
- [9]. F. Petit, J. Dürr, M. Lenglet, B. Hannoyer, *Mat. Res. Bull.* **28** (1993) 959.
- [10]. F. Volkenshtein, "The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors" Pergamon Press, New York (1963).
- [11]. S. Ponce, M. Peña, J. Fierro, *Appl. Catal. B* **24** (2000) 193.

- [12]. V. Di Castro, G. Polzonetti, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **48** (1989) 117.
- [13]. M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3946.
- [14]. I. Barrio, I. Legórburu, M. Montes, M. Domínguez, M. Centeno, J. Odriozola, *Catal. Letters* **101** (3-4) (2005) 151.
- [15]. M. Chigane, M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.* **147** (6) (2000) 2246.
- [16]. R. Potter, G. Rosmann, *Am. Mineral.* **64** (1979) 1199.
- [17]. M. Ananth, S. Pethkar, K. Dakshinamurthi, *J. Power Sources* **75** (1998) 2783.
- [18]. A. Nohman, M. Zaki, S. Mansour, R. Fahim, C. Kappenstein, *Termochim. Acta* **210** (1992) 10.
- [19]. C. Julien, M. Massot, *J. Power Sources* **119-121** (2003) 743.
- [20]. C. Julien, M. Massot, C. Poinignon, *Spectroch. Acta A* **60** (2004) 689.
- [21]. Kh. El-Sherbini, *J. Solid State Chem.* **166** (2002) 375.
- [22]. W. Shaheen, M. Selim, *Thermochim. Acta* **332** (1998) 117.
- [23]. J. Boyero Macstre, E. Lopez, J. G. Amores, R. Casero, V. Escribano, E. Bernal, *International J. Inorg. Mat.* **3** (2001) 889.
- [24]. F. Millela, J. Gallardo Amores, M. Baldi, G. Busca, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2525.
- [25]. C. González, J. Gutierrez, J. G. Velazco, A. Cid, A. Arranz, J. Arranz, *J. Thermal Analysis* **47** (1996) 93.
- [26]. F. Petit, M. Lenglet J. Arsene, *Mat. Res. Bull.* **28** (1993) 1093.
- [27]. P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 2732.
- [28]. P. Ruetschi, R. Giovanoli, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2663.
- [29]. M. Paulis, L. Gandia, A. Gil, J. Sambeth, J. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal B* **26** (2000) 37.
- [30]. C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ionnides, X. Verykios, *J. Catal.* **178** (1998) 214.
- [31]. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1982.
- [32]. W. Chun, C. Chuang, J. Lin, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8719.
- [33]. K. Nakamoto "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 5th. Edition, Wiley & Son Inc. New York (1997).
- [34]. X. Montagne, J. Lynch, E. Freund, J. Lamotte, J. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **183** (1987) 1417.
- [35]. E. Finocchio, G. Busca, *Catal. Today* **70** (2001) 213.

- [36]. C. Batiot, B. Hodnett, *Appl. Catal. A* **137** (1996) 179.
- [37]. V. Blasim-Aubé, J. Belkouch, A. Monceaux, *Appl. Catal. B* **43** (2003) 175.
- [38]. N. Radwan, *Appl. Catal. A* **257** (2004) 177.
- [39]. J. Hedvall, in "Solid State Chemistry" Elsevier Publishing Company, New York, USA (1966).

Capítulo 5.
Catalizadores preparados mediante reducción de
 KMnO_4 . Resultados y Discusión.

5.1. Introducción.

En el Capítulo 4 se presentaron los resultados obtenidos, tanto de caracterización fisicoquímica como de la actividad catalítica, de óxidos de manganeso con importantes y potenciales propiedades para su uso como catalizadores de oxidación total. Sin embargo, cuando se intentó preparar catalizadores soportados mediante esas técnicas se presentaron varios inconvenientes, con lo cual no se pudieron obtener catalizadores soportados sobre alúmina en polvo o sobre monolitos metálicos, usando como precursores MnCO₃ u oxidando MnSO₄ en medio ácido. Algunos de estos problemas fueron, por ejemplo, la baja solubilidad del MnCO₃ en H₂O en un caso y la disolución que a pH inferiores a 5 ocurre con la alúmina.

Por tal motivo, se buscó un método alternativo para preparar óxidos de manganeso con las mismas propiedades estructurales que los anteriores, pero cuya síntesis se pudiera utilizar para luego preparar catalizadores soportados sobre alúmina en polvo y sobre monolitos de aluminio.

El método elegido fue el de la reducción de soluciones de KMnO₄, usando como agente reductor una sal de Mn²⁺, como el nitrato de manganeso (II). Así se prepararon óxidos de manganeso mediante este método, primeramente másicos y luego soportados sobre alúmina en polvo y sobre estructuras monolíticas.

En este capítulo se presenta la caracterización fisicoquímica y las medidas de la actividad catalítica en reacciones de oxidación de diferentes COVs de dichos catalizadores.

En el final de este capítulo, luego del análisis de la actividad catalítica, se realiza un estudio de la adsorción de etanol sobre los catalizadores másicos principalmente, mediante estudios de cinéticas de adsorción, DTP y DRIFTS “in situ”, con el objetivo de dilucidar un posible mecanismo de reacción-oxidación de etanol sobre estos catalizadores.

5.2. Resultados de la caracterización.

5.2.1. Superficie Específica.

Los resultados de la medida de la superficie específica por el método BET para los óxidos másicos obtenidos a partir de la reducción de KMnO_4 se muestran en la Tabla 5.1.

Se observa que en los catalizadores másicos obtenidos a partir de KMnO_4 la superficie específica disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación, los de la serie MK1 muestran una superficie específica casi 20% mayor que los de la otra serie, a ambas temperaturas de calcinación.

Tabla 5.1. Superficie Específica de los catalizadores obtenidos por reducción de KMnO_4 .

Catalizador	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
MK1-350	82,3
MK1-500	39,0
MK2-350	68,3
MK2-500	30,8

Como puede apreciarse en la Tabla 5.2, para el caso de los óxidos soportados se encuentra que la superficie específica no varía considerablemente al impregnar Al_2O_3 con sales de manganeso, y ésta también desciende muy levemente con el aumento de la temperatura de calcinación, pero en bastante menor proporción que para el caso de los óxidos másicos.

Tabla 5.2. Superficie Específica de los catalizadores soportados sobre alúmina en polvo.

Catalizador	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
Al_2O_3	200
MK1A-350	175,6
MK1A-500	164,0
MK2A-350	176,0
MK2A-500	164,7

Por otro lado, en los catalizadores soportados la técnica de titulación para la determinación de Mn indicó una composición entre el 6 y 9% como MnO_2 .

Los resultados de la medida de la superficie específica para los monolitos metálicos antes (M0) y después de ser impregnados, se presentan en la siguiente tabla (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Superficie Específica de los monolitos metálicos.

Monolito	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	d_p (Å)
M0	33	0,16	200
MK1M-350	42,8	0,15	94,6
MK2M-350	40,7	0,11	64,5

Para los monolitos MK1M-350 y MK2M-350 se observa una disminución del volumen de poro al ser impregnado, así como una disminución tanto del volumen como del diámetro equivalente de poro. Sin embargo, la superficie específica aumenta luego de la impregnación. Por diferencia de pesada se determinó que la cantidad de óxido de manganeso depositado fue de 102 mg en el monolito MK1M-350 y 94 mg en el MK2M-350. Si el incremento en área superficial del monolito en un valor de $9 m^2 g^{-1}$ fue debido a la superficie aportada por el óxido de manganeso, éste debería poseer un área superficial bastante mayor, lo cual no es el caso. Los estudios realizados por Burgos [1] mostraron que al someter a monolitos a procesos como impregnación y secado, se producen dos fenómenos opuestos: por un lado un sellado de la porosidad por taponamiento de la boca de poro, y por el otro la creación de una cierta microporosidad en el fondo de los poros facilitada por el carácter amorfo de la alúmina generada en el proceso de anodizado. Dependiendo que fenómeno prevalezca, la superficie específica disminuirá con taponamiento de los poros, o aumentará y disminuirá el tamaño medio de poro si prevalece el segundo fenómeno.

Además de la medida de superficie específica sobre los monolitos metálicos, se realizó un análisis de la capa de alúmina generada durante el proceso de anodizado. Así conociendo el dato de superficie específica expresado como $m^2 g_{monolito}^{-1}$, se puede calcular la superficie total del monolito expresada como $m^2 g_{Al_2O_3}^{-1}$. Así se obtuvieron los siguientes valores: $91,02 g_{Al_2O_3} m^{-2} Al$ y $21,2 m^2 g_{Al_2O_3}^{-1}$.

5.2.2. Difracción de Rayos X.

Los espectros de rayos X de los óxidos de manganeso másicos se muestran en la Figura 5.1. Se observa que los catalizadores calcinados a 350°C presentan un diagrama de DRX poco cristalino que en líneas generales puede ser considerado similar. Se observan sólo dos picos que pueden corresponder a la fase $\alpha\text{-MnO}_2$ (criptomelanos), debido a que la formación de esta fase está asociada a la presencia de cationes grandes como K^+ . Sin embargo, aunque es probable la formación de esta fase, los sólidos son pobremente cristalinos, debido a que las partículas formadas son de tamaño pequeño, como se analizará en el apartado referido a la espectroscopia XANES. Por otro lado, es de destacar que el tipo de sólido obtenido cuando este es calcinado a 350°C es independiente del orden de agregado de las sales precursoras.

Como puede verse en la Figura 5.1, por la calcinación de los óxidos a 500°C se obtuvieron diagramas de DRX totalmente diferentes a los calcinados a 350°C .

En el caso de la muestra MK2-500, el espectro es típico de la fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ o bixbyita. Por su parte el catalizador MK1-500 está formado por la misma fase de Mn_2O_3 , pero bastante menos cristalina.

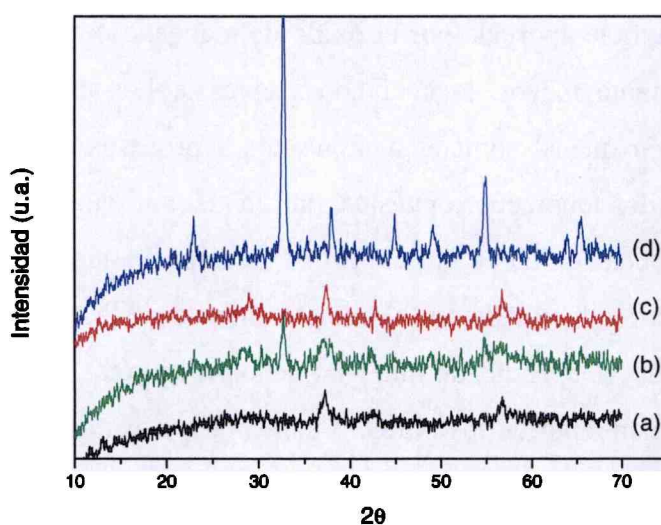


Figura 5.1. Diagramas de DRX de los óxidos de manganeso másicos: (a) MK1-350, (b) MK1-500, (c) MK2 350 y (d) MK2-500.

Asimismo se estimó mediante la ecuación de Scherrer que el tamaño de cristal para los catalizadores MK1-350 y MK2-350 está ubicado entre los 15 y 30 nm, tamaño que es coincidente con los calculados por diferentes autores [2,3] para los criptomelanos.

Los diagramas de DRX de los catalizadores de manganeso soportados sobre Al_2O_3 en polvo, junto con el diagrama de RX del soporte, se presentan en la Figura 5.2. En primer lugar se observa que la fase de la alúmina utilizada como soporte es $\gamma-Al_2O_3$, la cual presenta picos de difracción en $2\theta = 37^\circ$, 45° y 67° . Al impregnar la alúmina con sales de manganeso y posterior calcinación a diferentes temperaturas, estos picos de la alúmina se mantienen en los catalizadores, excepto el pico de 45° , el cual decrece en intensidad.

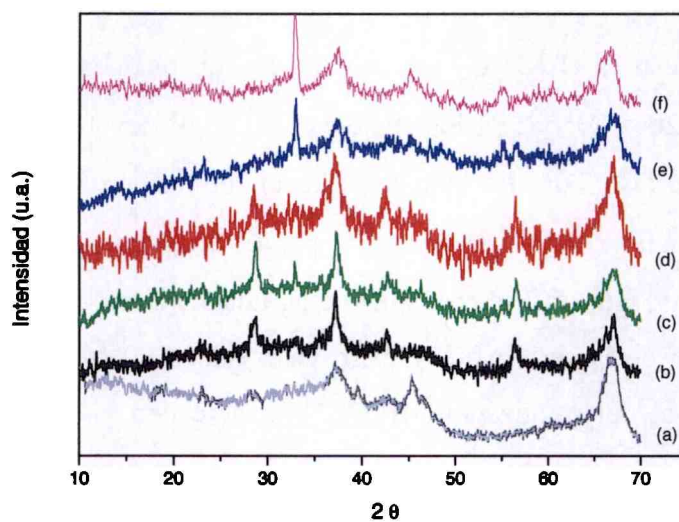


Figura 5.2. Diagramas de DRX de los óxidos de manganeso soportados: (a) Al_2O_3 , (b) MK1A-350, (c) MK1A-500, (d) MK2A-350, (e) MK2A-500 y (f) MK2A-900.

Al observar los picos debidos solo a fases de óxidos de manganeso, se observa que en el catalizador MK1A-350 aparecen tres nuevos picos a $28,6^\circ$, $42,7^\circ$ y $56,4^\circ$. A su vez el pico en $37,3^\circ$ aumenta en intensidad con respecto al del soporte. Desafortunadamente, como se muestra en la Tabla 2.2, varios de los óxidos de manganeso presentan un pico de difracción en la zona de $2\theta = 37^\circ$, tal como ocurre con la alúmina utilizada como soporte, lo cual dificulta el análisis de los diagramas de

difracción de estos óxidos de manganeso soportados. Estos picos se corresponderían con los de la fase $\beta\text{-MnO}_2$ o bien pueden ser debidos a la fase de criptomelanos.

En el catalizador MK1A-500 se observan (Figura 5.2.c), además de los picos de la alúmina, picos en $2\theta = 28,7^\circ$, $42,7^\circ$ y $56,6^\circ$, como en el caso anterior. Asimismo, se distingue una pequeña señal en $2\theta = 32,9^\circ$, el cual se corresponde con la fase Mn_2O_3 , resultado que es de esperar debido a que a la temperatura de 500°C se está próximo a la transición de fases de MnO_2 a Mn_2O_3 .

Para el caso de los catalizadores impregnados primeramente con KMnO_4 , los diagramas de rayos X se muestran en la Figura 5.2 (d) y 5.2 (e). Para el óxido calcinado a 350°C , MK2A-350, se observan picos en $2\theta = 28,4^\circ$; $42,4^\circ$ y $56,3^\circ$. En la zona de $2\theta = 37^\circ$, se encuentra una pequeña señal en $36,4^\circ$ y también aparece un pequeño pico cerca de $2\theta = 60^\circ$. Estos picos se corresponderían con la fase de los criptomelanos.

En el caso del catalizador calcinado a 500°C , MK2A-500, la fase predominante de óxido de manganeso es el Mn_2O_3 , ya que aparece un pico intenso en $2\theta = 32,9^\circ$, además de picos en $2\theta = 23^\circ$ y 55° , los cuales, como se observan en la Tabla 2.2 son característicos de esta fase. Por otro lado, a diferencia de los demás óxidos soportados, desaparece el pico de $2\theta = 28^\circ$, que pueden corresponder a alguna fase de MnO_2 .

A su vez, en la Figura 5.2 se presenta el diagrama de difracción de rayos X de un catalizador soportado de la serie MK2A, pero calcinado a 900°C . Se observa que el diagrama es similar al del catalizador MK2A-500, indicando la presencia de la fase Mn_2O_3 .

Los resultados señalan que: (i) en el caso de los óxidos de Mn másicos el sólido obtenido depende de la temperatura de calcinación y en menor grado de la técnica de preparación, (ii) en el caso de los soportados el sólido obtenido depende tanto de la temperatura de calcinación como del método de preparación.

Para el estudio por rayos X de los monolitos, se preparo una placa de aluminio anodizada e impregnada en las mismas condiciones en que se impregnó el monolito. Esta placa tenía un tamaño tal que entrara en el portamuestras.

En el espectro de rayos X de la placa impregnada, mostrado en la Figura 5.3, se observan picos a 45° ; 65° ; y 78° ; correspondientes a los del Al del soporte. También se ve entre los 20 y 25° una banda ancha correspondiente a la Al_2O_3 amorfa

Que no se distingan picos correspondientes a óxidos de manganeso puede ser debido a que esta fase sea no cristalina o bien a que el tamaño de partícula se encuentre por debajo del límite de detección de la técnica.

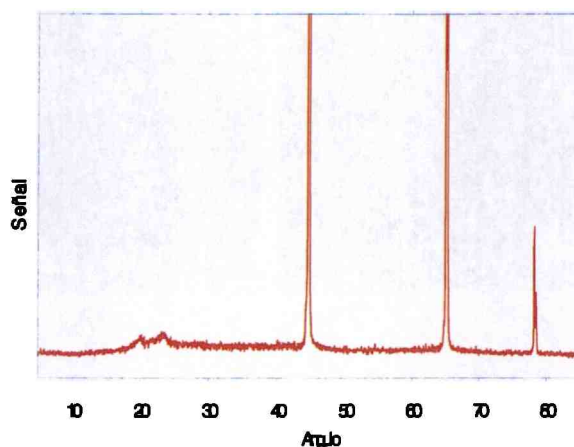


Figura 5.3. Diagrama de rayos X de una placa de aluminio anodizada e impregnada.

5.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Mediante microscopía electrónica de barrido se ha obtenido información acerca de la morfología de los catalizadores máxicos y soportados sobre alúmina en polvo y sobre monolitos de aluminio.

En la Figura 5.4 se muestran las micrografías de los catalizadores máxicos MK1-350 y MK2-350. Los análisis de SEM de estos óxidos de manganeso máxicos muestran que las partículas son irregulares con forma globular, característica de los criptomelanos [4]. En la Figura 5.5 se presentan las micrografías de los óxidos máxicos obtenidos a 500°C. Comparando estas micrografías con la de los óxidos obtenidos a 350°C, se encuentra que la forma depende de la temperatura de calcinación de las muestras.

En cuanto al método de preparación, no se observan diferencias significativas entre las muestras. Al aumentar la temperatura de calcinación las partículas se vuelven más pequeñas a causa de la sinterización.

Para el caso de las muestras soportadas, en la Figura 5.6, se muestran las micrografías de los catalizadores MK1A-350 y MK2A-350, mientras que en la Figura

5.7 se muestran las micrografías de las muestras MK1A-500 y MK2A-500. Un análisis de estas figuras nos permite afirmar que para el caso de las muestras soportadas sobre alúmina en polvo, la forma de las partículas está influenciada por la temperatura de calcinación y también por el método de preparación.

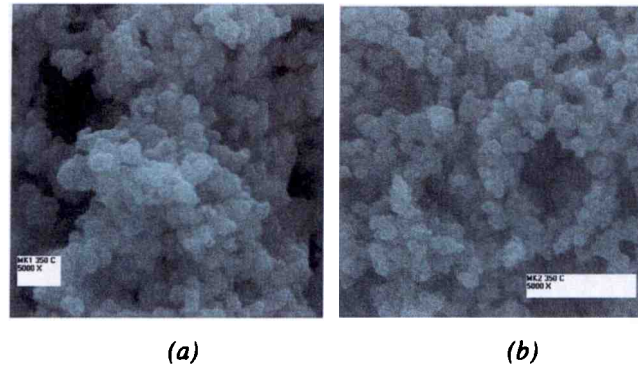


Figura 5.4. Fotografías SEM de los óxidos de manganeso másicos: (a) MK1-350 y (b) MK2-350.

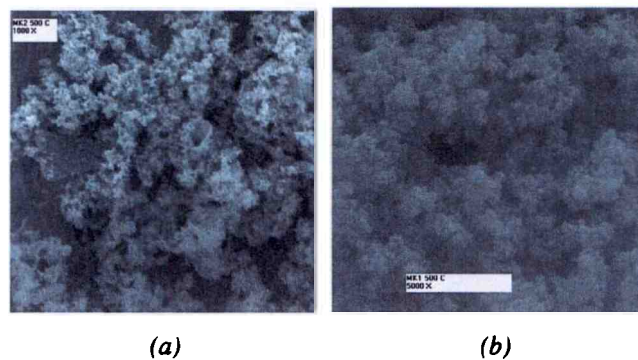


Figura 5.5. Fotografías SEM de los óxidos de manganeso másicos: (a) MK1-500 y (b) MK2-500.

Para realizar los estudios por microscopía electrónica de barrido de los monolitos de aluminio anodizado, primeramente se estudiaron placas de 2 cm x 2 cm. En la Figura 5.8 se muestra una fotografía de una placa de aluminio anodizada, en donde se observa la forma de la capa de alúmina generada sobre la superficie del aluminio metálico.

Con el objeto de comparar el efecto de fabricación del monolito a nivel microscópico se analizaron placas anodinadas e impregnadas con las sales de

manganeso. En la Figura 5.9 (a) se observa una placa plana, mientras que en la Figura 5.9 (b) se observa una porción del monolito en forma cilíndrica.

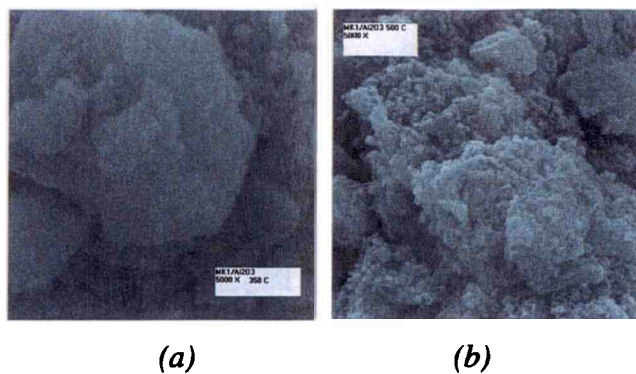


Figura 5.6. Fotografías SEM de los óxidos de manganeso soportados sobre alúmina: (a) MK1A-350 y (b) MK2A-350.

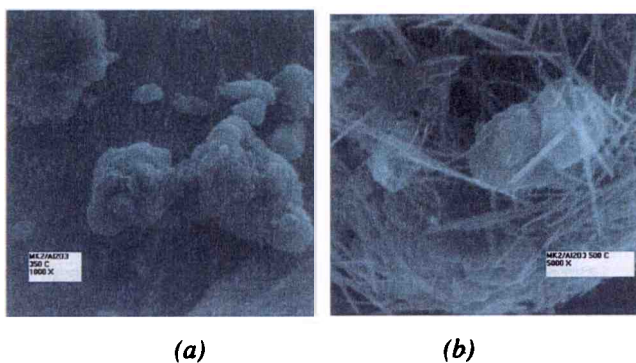


Figura 5.7. Fotografías SEM de los óxidos de manganeso soportados sobre alúmina: (a) MK2A-500 y (b) MK1A-500.



Figura 5.8. Placa de aluminio anodizada sin impregnar.

En esta figura se observa que aparecen canales transversales a lo largo de toda la superficie del monolito, los cuales no aparecían en la placa de aluminio anodizada e impregnada mostrada en la Figura 5.9 (a). Por lo tanto, estos canales son producidos en el proceso de armado del monolito, probablemente debido al enrollamiento de la placa.

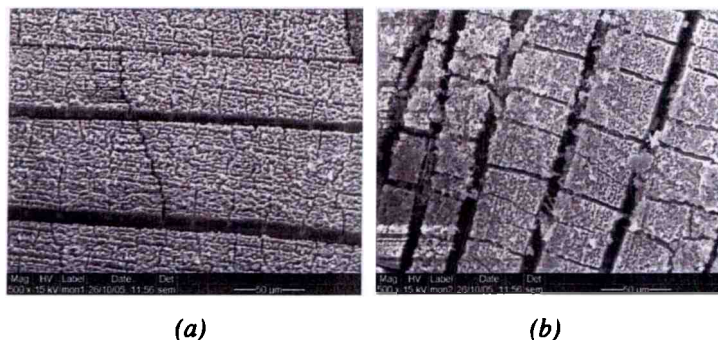


Figura 5.9. Micrografías de: (a) placa plana corrugada de aluminio anodizada e impregnada con sales de manganeso y (b) corte de monolito de aluminio anodizado e impregnado con sales de manganeso.

Por otro lado se realizó sobre la placa plana y sobre la muestra representativa del monolito, un mapeo de aluminio y de manganeso. La distribución de dichos elementos se observa en la Figura 5.10.

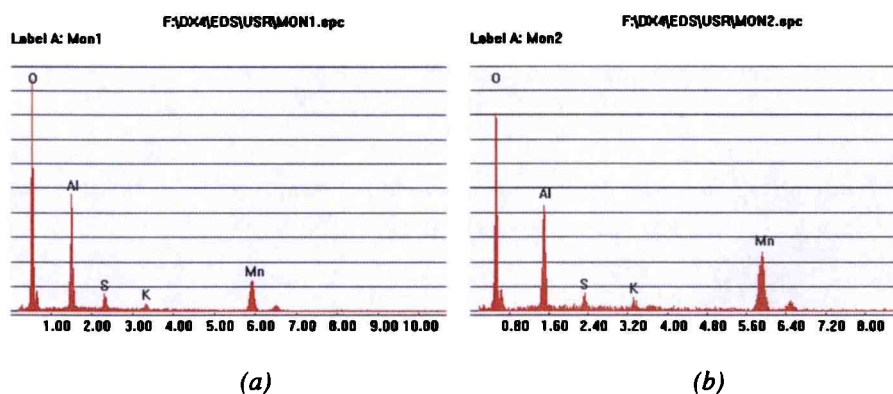


Figura 5.10. Mapeo de las placas lisa: (a) placa y (b) placa ex monolito.

En la Figura 5.11 (a) y 5.11 (b) se muestran las micrografías de una placa corrugada de aluminio anodizada y una placa corrugada obtenida de un corte de un monolito. Como en el caso anterior en el que se comparaban placas lisas, en este caso también se observa que al enrollar el monolito se producen canales transversales en la

superficie de la alúmina. A su vez, en la Figura 5.12 se muestran un mapeo de aluminio y de manganeso para las placas corrugadas.

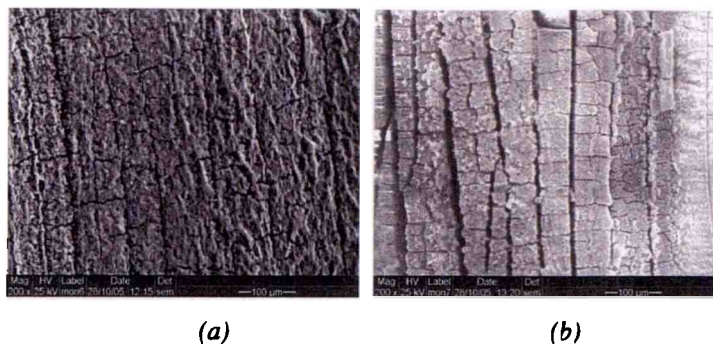


Figura 5.11. Micrografías de: (a) porción interna del monolito y (b) porción externa del monolito.

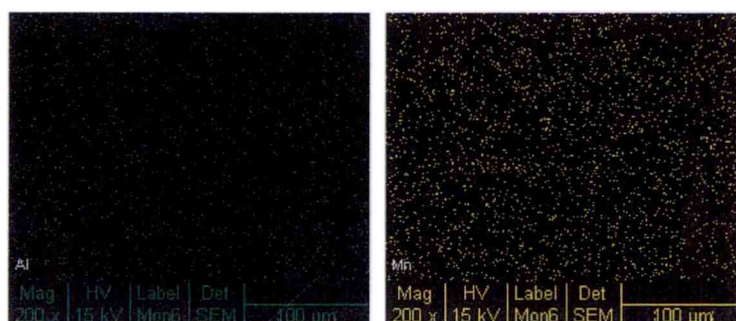


Figura 5.12. Mapeo de Al y de Mn de las placas corrugadas.

5.2.4. Estados de oxidación.

En el capítulo anterior se presentaron dos diferentes métodos para calcular el estado de oxidación promedio de las muestras de óxidos de manganeso. Uno de ellos fue mediante la técnica de XANES, determinando el corrimiento en energía del borde de absorción en el borde K del Mn (Tabla 4.2). El otro método fue mediante una correlación entre la diferencia de energía entre los niveles de Mn 2p y O 1s y el nivel Mn 3s, determinados mediante el análisis de XPS de las muestras (Figura 4.13). En ambos métodos se encontró que las muestras MK1-350 y MK2-350 presentaron un estado de oxidación promedio entre 3+ y 4+.

En su trabajo sobre la influencia de las vacancias en la conductividad eléctrica de este tipo de sólidos Ruetschi y Giovanoli [5] señalan que en la medida que disminuye el estado de oxidación promedio del Mn disminuye la conductividad eléctrica, pero este efecto es compensado por la presencia de H^+ y/o cationes (tal el caso de K^+). Este fenómeno permite suponer que en este tipo de sólidos, dada la mayor movilidad de los protones, el intercambio de la mayor cantidad posible de K por aquellos les daría una mayor conductividad eléctrica y por lo tanto una mayor actividad como catalizadores, en concordancia con la Teoría Electrónica de la Catálisis.

Para analizar las fases de óxidos de manganeso presentes en los monolitos metálicos, se estudió mediante XPS una placa anodizada e impregnada de la misma forma que el monolito MK1M-350, pero de 1 cm x 1cm. Se obtuvo un valor para el pico de Mn $2p_{3/2}$ de 643,0 (3,5) eV, que al ser deconvolucionado contenía tres picos a 641,8 (2.2), 643,2 (2.0) y 644,8 (3,0) eV, los cuales son asociados a las especies Mn^{3+} , Mn^{4+} y a una estructura satélite, respectivamente.

5.2.5. Espectroscopías de Reflectancia Difusa.

Los catalizadores MK1-350 y MK2-350 fueron estudiados mediante la técnica de DRIFTS como una herramienta para caracterizar la fase presentes en dichos óxidos. Los diagramas se muestran en la Figura 5.15.

Las bandas de IR en óxidos de manganeso en la región de 400 a 1000 cm^{-1} corresponden a vibraciones moleculares Mn-O, por lo que revelan información acerca de la disposición tridimensional de los octaedros de MnO_6 [6]. La composición de las fases presentes en las muestras de óxidos de manganeso tiene una fuerte influencia en esta zona del espectro.

En la muestra MK1-350 se aprecian dos bandas de gran intensidad a 704 y 759 cm^{-1} , y otra menos intensa en 895 cm^{-1} . Por su parte en la muestra MK2-350 aparecen bandas en 695 y 788 cm^{-1} , además de una banda de mediana intensidad en 895 cm^{-1} .

Las bandas en la zona de 1600 cm^{-1} son atribuidas a la vibración δOH .

En la Figura 5.16 se presentan los diagramas de DRS-UV-Vis para las muestras MK1-350 y MK2-350.

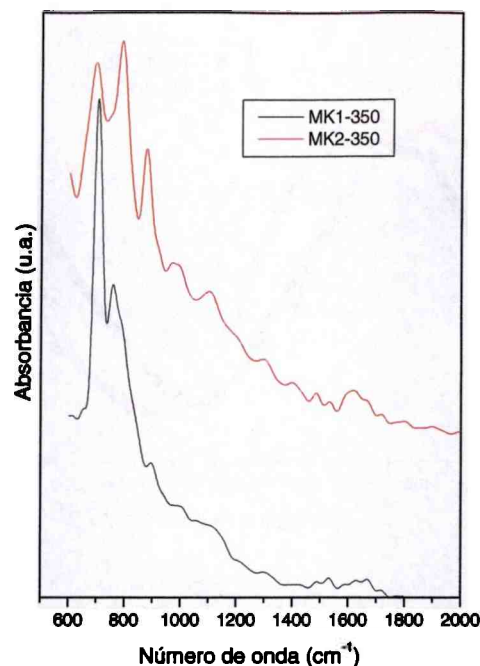


Figura 5.15. Diagramas de DRIFTs para las muestras MK1-350 y MK2-350.

Como se mencionó en el capítulo anterior la muestra β - MnO_2 poseía una banda con un máximo en 340 nm, coincidiendo con el valor reportado en bibliografía para la especie Mn^{4+} [7]. Por otro lado, es asignada una banda ancha en la zona de longitudes de onda entre los 450 y 550 nm a la transición debida a transferencias de carga $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$, de acuerdo al espectro obtenido de la muestra Mn_2O_3 [8].

El óxido MK1-350 presentan un diagrama caracterizado por dos bandas de absorción; una en 343 nm que es asignada a Mn^{4+} [7], y otra banda ancha presente en la zona de longitudes de onda entre los 450 y 550 nm, atribuida a la presencia del ión Mn^{3+} [8].

De acuerdo a la técnica de preparación de los óxidos y teniendo en cuenta sus diagramas de DRX, era de esperar que el catalizador MK2-350 presentara un espectro de DRS-UV-Vis similar al del catalizador MK1-350. Sin embargo, aunque se observa la banda en 343 nm indicativa de la presencia de Mn^{4+} , no se observa claramente la banda asociada a Mn^{3+} .

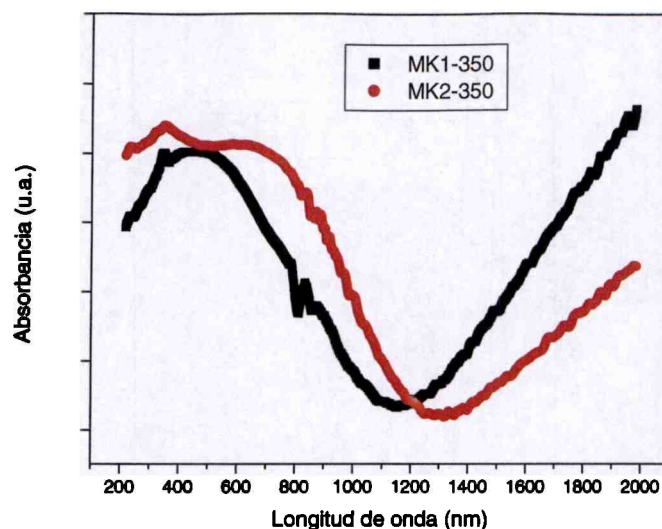


Figura 5.16. Diagramas de DRS-UV-Vis de los catalizadores MK1-350 y MK2-350.

5.2.6. Reducción térmica programada.

Debido a que en la técnica de reducción térmica programada se utiliza una pequeña cantidad de muestra, el análisis de los óxidos de manganeso puros fue realizado diluyendo las muestras en cuarzo.

En la Figura 5.17 se presentan los diagramas de RTP de los catalizadores básicos obtenidos mediante reducción de $KMnO_4$.

En todas estas muestras aparecen dos picos de reducción. Las muestras calcinadas a $350^{\circ}C$ presentan un diagrama de RTP similar. Para la muestra MK1-350 los picos aparecen a 300 y $403^{\circ}C$, mientras que en el caso de la muestra MK2-350 estos picos aparecen a una temperatura levemente superior, 306 y $415^{\circ}C$ [9,10].

En el caso de las muestras calcinadas a $500^{\circ}C$, se observa que presentan un diagrama diferente a aquellas mencionadas más arriba. Aquí también aparecen dos picos de reducción pero están ubicados a una temperatura mayor; 365 y $441^{\circ}C$ para la muestra MK1-500 y 379 y $456^{\circ}C$ para la muestra MK2-500.

Por DRX se había encontrado que las muestras calcinadas a $350^{\circ}C$ presentaban una estructura más desordenada, de tipo criptomelano, que las muestras tratadas $500^{\circ}C$ en donde los diagramas de DRX mostraban la presencia de la fase Mn_2O_3 , con una cristalinidad mayor para la muestra MK2-500. Este hecho indicaría cristales más

grandes por lo que el corrimiento en los picos de reducción en la Figura 5.17 está relacionado con las fases de óxido de manganeso presentes, la cristalinidad y el tamaño de los cristales de los diferentes catalizadores. Este resultado está de acuerdo con Stobbe y col. [10] quienes afirman que los óxidos más cristalinos se reducen a una temperatura mayor que los óxidos menos cristalinos. A su vez, en las muestras calcinadas a 500°C , que como se dijo más arriba presentan la fase Mn_2O_3 , los picos de reducción pueden ser asociados a la transformación de Mn_2O_3 en la fase final MnO [11].

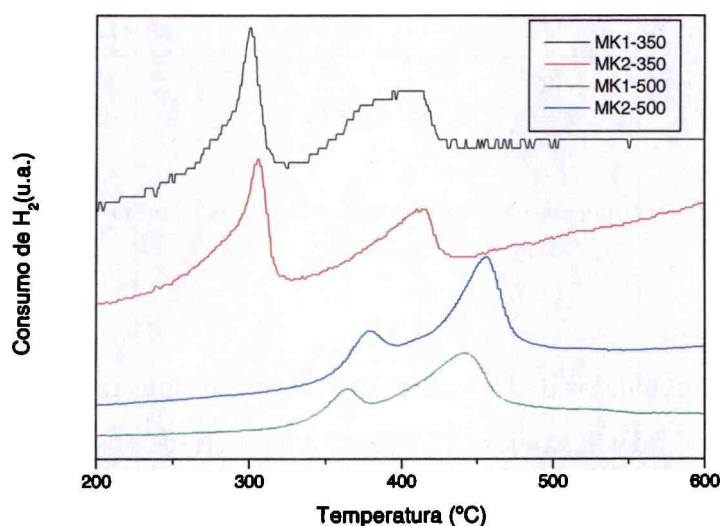


Figura 5.17. Reducción térmica programada de los óxidos de manganeso másicos.

En la Figura 5.18 se presentan los diagramas de reducción térmica programada de los óxidos de manganeso soportado sobre alúmina en polvo en el intervalo de temperatura de 100 a 600°C .

En bibliografía se encuentra que para óxidos de manganeso soportados sobre alúmina usando $Mn(NO_3)_2$ como precursor, existen dos teorías acerca de los picos de reducción que aparecen. Algunos autores [12,13] sostienen que la reducción ocurre en dos pasos: el primer pico corresponde a la reducción de MnO_2 a Mn_2O_3 y el segundo pico a la reducción de Mn_2O_3 a MnO . Otros autores [14,15] describen la reducción también en dos pasos, pero sostienen que el primer pico es debido a la reducción tanto del MnO_2 como del Mn_2O_3 a Mn_3O_4 , y el segundo pico lo describen como la reducción de Mn_3O_4 a MnO .

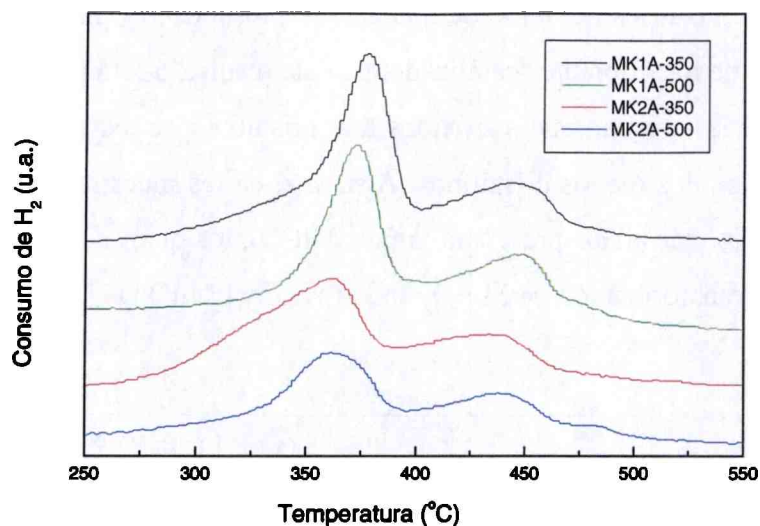


Figura 5.18. Reducción térmica programada de los óxidos de manganeso soportados sobre alúmina en polvo.

Los datos obtenidos de las curvas de RTP de nuestras muestras se adaptan más a la segunda teoría. Todas las muestras presentan un perfil de dos picos de reducción, uno predominante entre 360-380°C y otro secundario en la región 440-450°C. Estos picos de reducción típicos corresponden a cambios de fase en los óxidos de manganeso. En todos los casos el estado final del manganeso es MnO .

Para el caso de las muestras obtenidas impregnando primero con sal de Mn^{+2} (muestras MK1A) se observa que el diagrama de RTP es similar, independiente de la temperatura de calcinación. Estos diagramas son diferentes a las muestras obtenidas impregnando primero con permanganato (muestras MK2A). En estas muestras el primer pico de reducción se corre hacia menores temperaturas en comparación con las muestras MK1A-350 y MK1A-500. En el caso de la muestra MK2A-500 además de los dos picos mencionados se encuentra un tercer pico de pequeña intensidad a 483°C. Este pico puede ser debido a la reducción de cristalitas más grandes de Mn_3O_4 [16].

5.2.7. DTP de metanol.

Información acerca de la naturaleza de los sitios presentes en un óxido y de los intermediarios superficiales puede ser obtenida a partir de experimentos de DTP de metanol.

Para el análisis por DTP de metanol se asignaron las siguientes masas a los diferentes compuestos: $m/e=18$ (H_2O), $m/e=29$ (formaldehído), $m/e=31$ (metanol), y $m/e=44$ (CO_2).

En las Figuras 5.19 y 5.20 se presentan las señales de $m/e=18$, $m/e=31$ y $m/e=44$ en función de la temperatura para las muestras MK1-350 y MK2-350 respectivamente, cuando es adsorbido metanol. En ambos casos se observa solo un pico correspondiente a la desorción de CO_2 , y el catalizador MK1-350 posee una temperatura de desorción de CO_2 ($185^\circ C$) menor que el catalizador MK2-350 ($201^\circ C$).

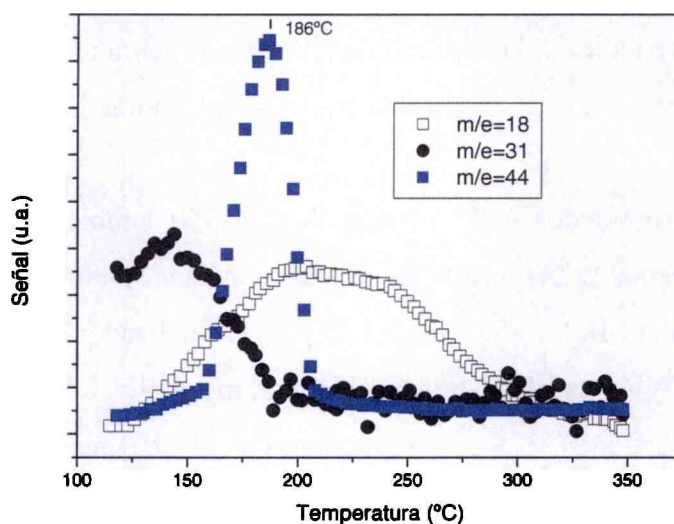


Figura 5.19. Diagramas de DTP de metanol sobre el catalizador MK1-350.

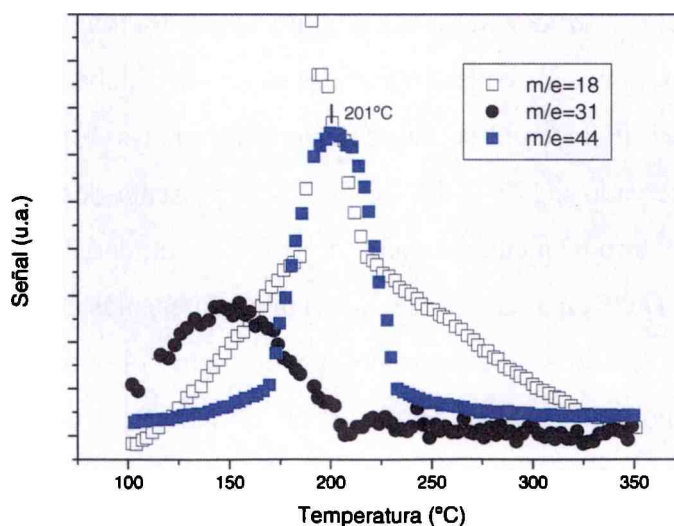


Figura 5.20. Diagramas de DTP de metanol sobre el catalizador MK2-350.

La cantidad de CO₂ desorbido en los catalizadores MK1-350 y MK2-350 fue de 4,4 y 6,8 mmol m⁻² respectivamente. Este resultado implicaría una mayor concentración de sitios básicos en el catalizador MK2-350.

Cuando se buscaron los diferentes productos obtenidos al adsorber metanol, no se encontró evidencia de formación de un compuesto intermediario como el formaldehído, lo cual implicaría que estos catalizadores posean sitios básicos propensos para la oxidación total de los compuestos orgánicos y no sitios rédox que provocarían la formación de especies como el formaldehído [17]. Nuestros resultados coinciden con los estudios de Cai y col. [18] de adsorción de NH₃ y CO₂ sobre criptomelanos. Estos autores encontraron que el amoníaco se adsorbía muy débilmente en la superficie de dichos óxidos, lo que indicaba la ausencia de sitios ácidos en los criptomelanos. Por el contrario, al adsorber CO₂, este se desorbía a altas temperaturas indicando la presencia de sitios básicos.

Los óxidos soportados MK1A-350 y MK2A-350 también fueron estudiados mediante DTP de metanol. Los resultados de dicho análisis se muestran en las Figuras 5.21 para el catalizador MK1A-350 y en la 5.22 para el catalizador MK2A-350. Además de las masas 29, 31 y 44 asociadas a formaldehído, metanol y CO₂, se representan en estas curvas las masas 26, 27 y 28 correspondientes a etileno. En el catalizador MK1A-350 el metanol se desorbe como tal a 226°C, temperatura a la cual también se ve la señal correspondiente a etileno. Por otra parte a 241°C se desorbe formaldehído. La señal de m/e = 44 correspondiente a CO₂ muestra un pico intenso centrado en 325°C, aunque también se observa otro pequeño pico alrededor de los 200°C.

En el caso del catalizador MK2A-350 también se observan las mismas especies que en el caso anterior, sin embargo la desorción de dichas especies ocurre a temperaturas menores. El metanol se desorbe sin reaccionar a 165°C, mientras que el formaldehído es observado a 177°C. El CO₂ también presenta dos picos, uno de gran intensidad en 312°C y otro pequeño alrededor de 189°C. El etileno es detectado a 169°C.

Como en el DTP de metanol de los catalizadores másicos no se detectó la presencia de productos de deshidratación del alcohol como el etileno, su presencia en los catalizadores soportados es debida a que en la superficie de dichos sólidos se encuentre alúmina expuesta sin ser cubierta por óxidos de manganeso.

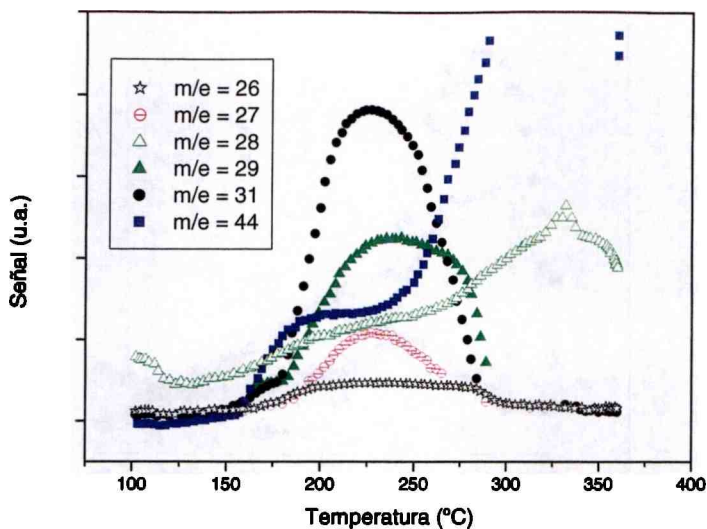


Figura 5.21. DTP de metanol sobre el catalizador MK1A-350.

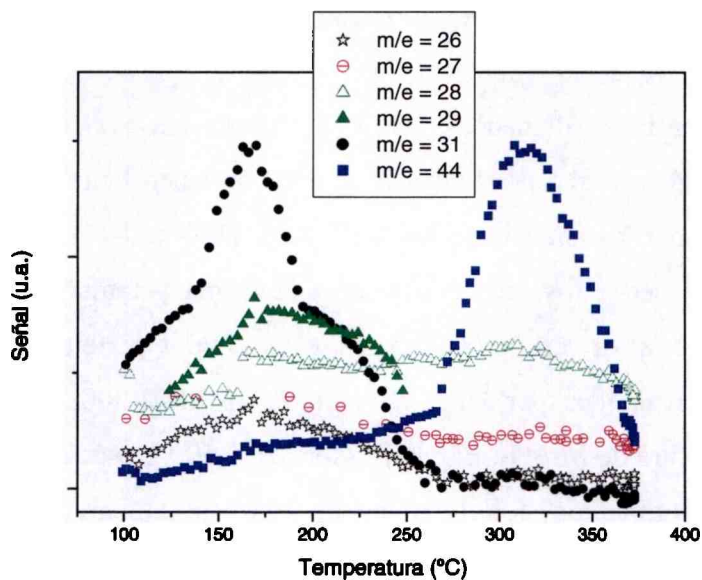


Figura 5.22. DTP de metanol sobre el catalizador MK2A-350.

Se realizó un DTP de metanol sobre la alúmina utilizada como soporte de los catalizadores MK1A y MK2A. Dicho ensayo se muestra en la Figura 5.23. Se observa que la señal de $m/e=44$ (CO_2) presenta un pequeño pico cerca de los $200^\circ C$, con lo cual el primer pico de desorción de CO_2 en los catalizadores soportados se correspondería con la reacción de oxidación de metanol a CO_2 , en pequeña proporción, en la superficie de la alúmina.

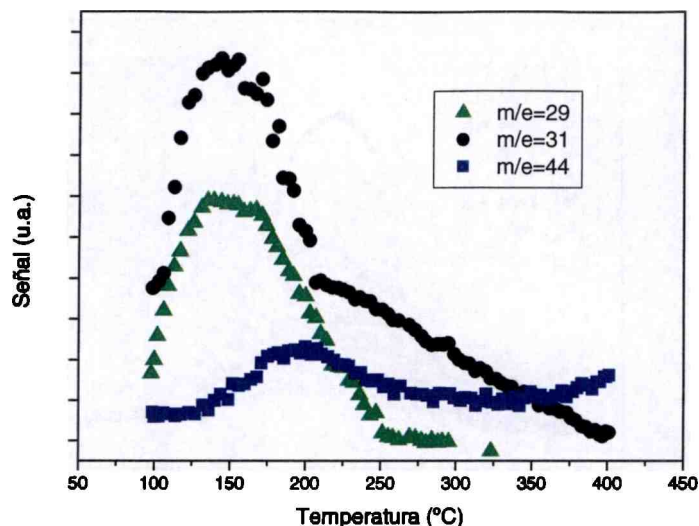


Figura 5.23. DTP de metanol sobre Al_2O_3 utilizada como soporte de catalizadores soportados.

5.2.8. Resumen de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

Los óxidos máxicos calcinados a $350^\circ C$ presentan una composición similar, ambos son sólidos amorfos de alta área superficial que contienen tanto Mn^{3+} como Mn^{4+} , tal como se verifica por los análisis de XANES, XPS, DRS-UV-Vis y por RTP. En cuanto a la fase presente en estos óxidos debido a la forma y tamaño de las partículas, y teniendo en cuenta el origen de las mismas, estos óxidos pertenece a la familia de los criptomelanos. El análisis por DRX de la muestra MK2-500 indica que este óxido presenta la estructura de Mn_2O_3 . El catalizador MK1-500 presenta un diagrama de DRX bastante pobre comparado con el anterior, pero sin embargo se distinguen picos correspondientes a la fase Mn_2O_3 . Este resultado está de acuerdo con los análisis por RTP, donde se observa que en el óxido más cristalino los picos de reducción aparecen a mayores temperaturas. En los catalizadores soportados se encuentra que, independiente del método de preparación, al calcinar a $500^\circ C$ se observa en el espectro de rayos X picos correspondientes a Mn_2O_3 . Sin embargo, por RTP se observan los mismos picos de reducción según el método de preparación, independiente de la temperatura de calcinación, para el caso de los MK1A. En los MK2A, hay una pequeña diferencia según la temperatura de calcinación. Asimismo, se encuentran diferencias según el método de preparación, hecho que es más notorio cuando se observan la forma de las

partículas por SEM. Para el caso de los monolitos metálicos, el estudio por XPS de una placa representativa del monolito indicó la presencia de las especies Mn^{3+} y Mn^{4+} .

A modo de conclusión, se puede decir que la técnica de reducción de $KMnO_4$ con calcinación a temperaturas inferiores a $400^\circ C$ es una buena alternativa para la preparación de catalizadores soportados ya que con estas condiciones se favorece la formación del par $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ que era una de las hipótesis de trabajo al formular este plan.

5.3. Actividad catalítica.

5.3.1. Catalizadores Mésicos.

En la Figura 5.24 se representan las curvas de ignición de etanol sobre los óxidos de manganeso másicos. Como puede verse, los óxidos MK1-350 y MK2-350 presentan una actividad superior que los óxidos calcinados a $500^\circ C$ (MK1-500 y MK2-500), siendo su T_{50} (temperatura donde la conversión es del 50%), aproximadamente $20^\circ C$ inferior. Este mejor comportamiento catalítico podría ser debido a la estructura y composición química de los sólidos formados. Post y col. [19] señalan que los criptomelanos presentan vacancias de Mn^{4+} asociadas a la formación de OH y Mn^{3+} , con lo que llegamos a la conclusión de que la diferente actividad es consecuencia de la presencia de estas últimas especies mencionadas.

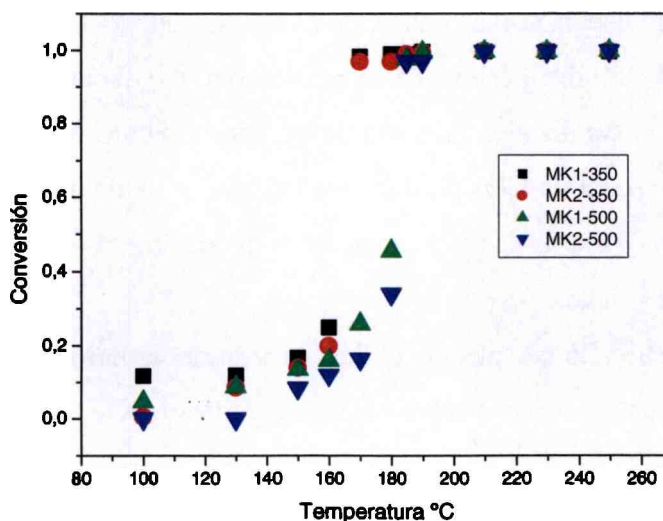


Figura 5.24. Conversión de etanol sobre catalizadores másicos preparados a partir de la reducción de $KMnO_4$.

En la Figura 5.25 se presenta la actividad del catalizador MK1-350 en la reacción de oxidación total de ácido acético. A modo comparativo se vuelve a incluir la curva de ignición de etanol sobre este catalizador.

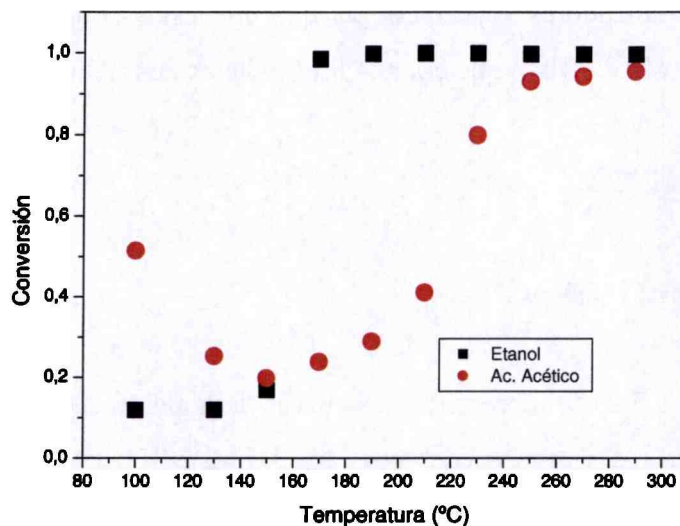


Figura 5.25. Curvas de ignición de la oxidación de etanol y ácido acético sobre el catalizador MK1-350.

Se observa que la T_{50} para el ácido acético es de 215°C, mientras que para el caso de etanol era de 155°C. Este comportamiento es similar al presentado por el catalizador MnO_x -H350 presentado en el capítulo anterior. La diferencia entre las temperaturas de oxidación de las moléculas de etanol y ácido acético depende de las distintas energías de disociación de enlace de dichas sustancias.

El catalizador MK1-350 resultó levemente más activo que el catalizador MK2-350. Sin embargo, este último catalizador presenta un comportamiento extraño. A temperaturas cercanas a 170°C la señal de CO_2 presenta un máximo y luego decae. Lo mismo ocurre a 200°C. Esto podría estar asociado a un proceso de adsorción-oxidación del acetato de etilo sobre diferentes sitios.

En la Figura 5.26 se presentan las curvas de ignición para la reacción de oxidación total de acetato de etilo sobre los catalizadores MK1-350 y MK2-350.

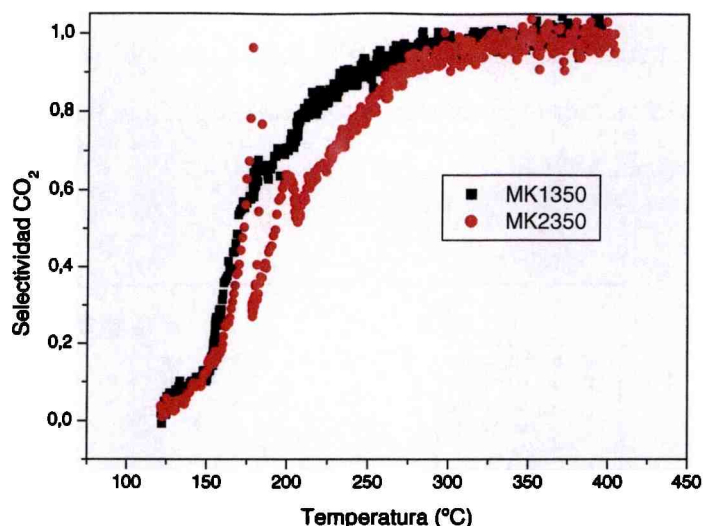


Figura 5.26. Curva de ignición de acetato de etilo sobre los catalizadores MK1-350 y MK2-350.

5.3.2 Catalizadores Soportados sobre Al_2O_3 en polvo.

Para el caso de los catalizadores soportados (Figura 5.27) se observa que todos ellos poseen una actividad superior a la del soporte puro.

En cuanto a la temperatura de calcinación de los óxidos, se encuentra que la actividad catalítica disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. En ambas series de óxidos, aquellos calcinados a 350 °C (MK1A-350 y MK2A-350) presentan una actividad superior que los respectivos óxidos sintetizados de la misma manera pero calcinados a 500 °C. La T_{50} del catalizador MK1A-350 es unos 12 °C menor que la del catalizador MK1A-500. Similar comportamiento se observa en los demás catalizadores soportados, donde la T_{50} de MK2A-350 difiere también en 12 °C del catalizador MK2A-500.

Por otro lado, se observa que a igual temperatura de calcinación, la actividad catalítica es mayor para los catalizadores impregnados primero con $KMnO_4$ (MK2A). La T_{50} de MK2A-350 es unos 12 °C menor que la de MK1A-350, similar diferencia entre MK1A-500 y MK2A-500.

El catalizador calcinado a 900 °C presentó una conversión del 20% a la temperatura de 250 °C (no mostrado). Como se puede apreciar en la Figura 5.27 los catalizadores calcinados a menor temperatura presentan una actividad superior en la

reacción de oxidación de etanol, por lo que no se encontró ninguna mejora en este sólido al ser calcinado a 900°C , tal como lo afirman diferentes autores [13,20]. Si calentamos el catalizador soportado a 900°C la alúmina del soporte se transforma de gamma alúmina a otras alúminas de transición, con superficie mucho menor y la fase de óxido de manganeso es Mn_2O_3 .

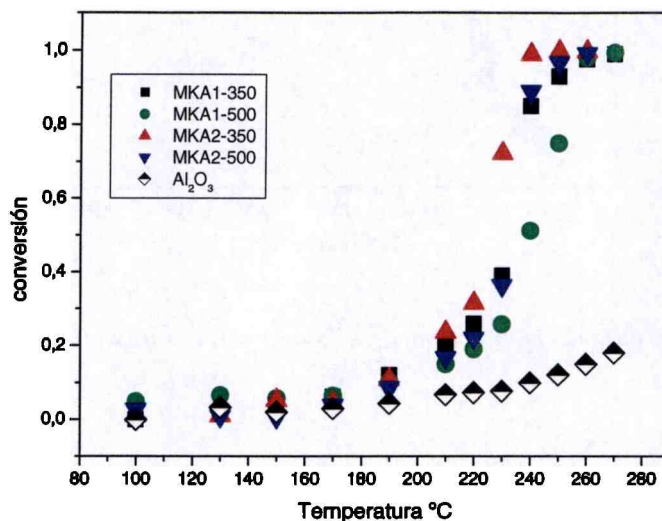


Figura 5.27. Curvas de ignición de la oxidación de etanol sobre catalizadores soportados.

5.3.4. Test de estabilidad.

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores se seleccionaron el catalizador más activo (MK1-350) y el catalizador soportado más activo (MK2A-350). Se colocaron los catalizadores en unas condiciones en la cual se sabía que la conversión estaría entre 80 y 90 % (referido a etanol) y se mantuvo durante algo menos de 80 horas. Los resultados se muestran en la Figura 5.28.

Como se puede ver en dicha Figura, el catalizador MK1-350 presenta una muy buena estabilidad. En la muestra MK2A-350, después de un rápido incremento en la actividad durante las primeras horas de reacción, la conversión decae casi linealmente con el tiempo hasta alcanzar un valor próximo al inicial.

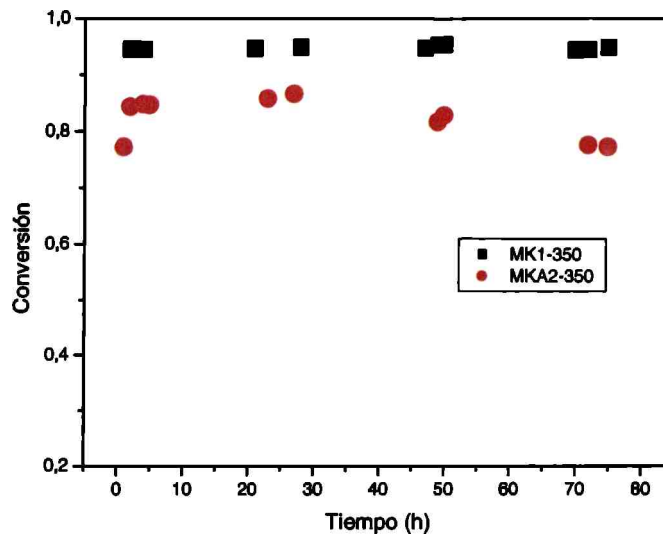


Figura 5.28. Resultados del test de estabilidad al que se sometieron los catalizadores MK1-350 y MKA2-350.

El comportamiento de los catalizadores durante el test de estabilidad es consecuencia de varios efectos. Estos resultados son coincidentes con los encontrados en la combustión de cetonas sobre Mn_2O_3 puro y soportado sobre alúmina [21], así como en la combustión de acetato de etilo sobre γ - MnO_2 [22]. En esos casos se reporta la presencia de un estado de transición inicial para luego la conversión alcanzar un valor constante. Este período consiste en el tiempo necesario para lograr que los reactivos y productos cubran de una manera constante la superficie del catalizador. La adsorción de etanol y de los productos de reacción, especialmente agua, puede afectar la estabilidad de los catalizadores. Parida y col. [23] y Lahousse y col. [24] sostienen que las moléculas de agua formadas como productos de la combustión de COVs pueden ser adsorbidas por los sitios activos de los catalizadores, con lo cual disminuye la actividad con el tiempo de reacción.

5.3.5. Catalizadores soportados sobre monolitos metálicos.

En los estudios de actividad catalítica de los monolitos metálicos se trabajó con una misma concentración de COVs y caudales de 60 y 120 $ml\ min^{-1}$.

En la Figura 5.29 se presentan las curvas de ignición en la reacción de oxidación total de etanol, para el monolito MK1M-350 realizadas a dos caudales de COV-aire diferentes. En dicha figura se observa que al trabajar a 60 ml min^{-1} la T_{50} es de 218°C , temperatura que es aproximadamente 15°C inferior que cuando el caudal es de 120 ml min^{-1} . La temperatura a la que se alcanza el 90% de conversión es de 238°C cuando se trabaja con el caudal menor y 259°C al trabajar con el doble de caudal.

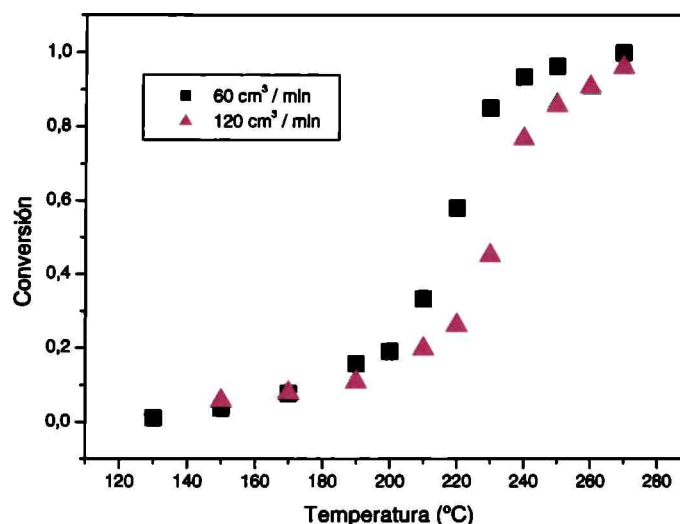


Figura 5.29. Curvas de ignición de la oxidación de etanol sobre el monolito MK1M-350 a dos caudales diferentes.

Con el objeto de analizar si el orden de impregnación de las sales de manganeso afecta la actividad de los monolitos, en la Figura 5.30 se presentan las curvas de ignición correspondiente a la oxidación de etanol de los monolitos MK1M-350 y MK2M-350, ambas realizadas con un caudal de 60 ml min^{-1} .

A diferencia de lo que ocurría con los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 en polvo, en los monolitos metálicos existe un diferente comportamiento dependiendo de que sal se impregne primero. En la Figura 5.30 se observa que el monolito más activo resultó ser el MK1M-350, presentando una T_{50} de 218°C , mientras que el monolito MK2M-350 presenta una T_{50} bastante superior (250°C).

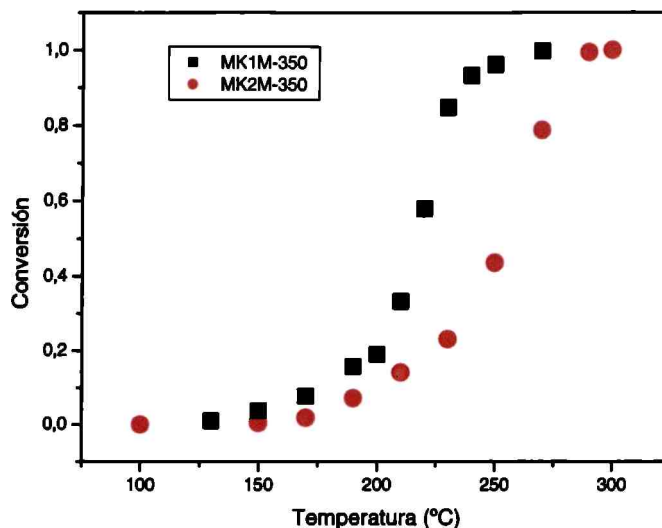


Figura 5.30. Curvas de ignición de la oxidación de etanol sobre monolitos metálicos.

Los monolitos MK1M-350 y MK2M-350 fueron probados en la reacción de oxidación total de acetato de etilo a CO_2 y H_2O . Los resultados están dados en la Figura 5.31. Como se ve el resultado es similar al de la ignición de etanol, nuevamente el monolito MK1M-350 es el que posee una T_{50} inferior con una diferencia respecto del MK2M-350 de más de $50^\circ C$.

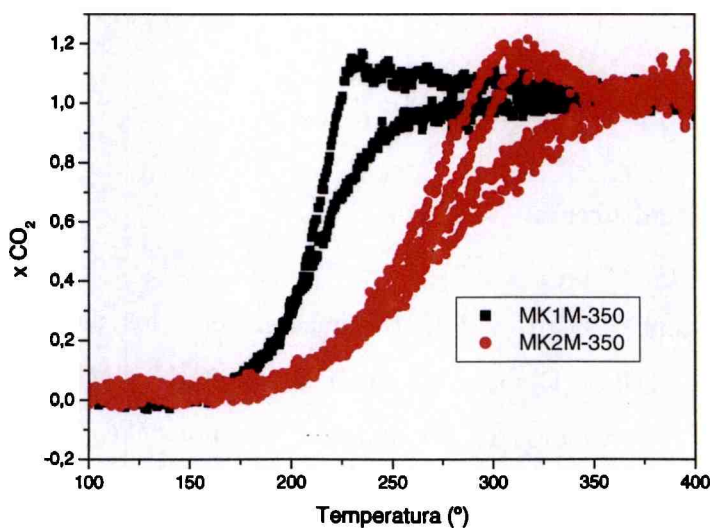


Figura 5.31. Curvas de ignición de la oxidación de acetato de etilo sobre monolitos metálicos.

En cuanto a la estabilidad del soporte como de la fase activa presente en el monolito, se realizó un test de estabilidad en la forma similar que para los catalizadores en polvo. La Figura 5.32 presenta los resultados de dicho test sobre el monolito MK1M.

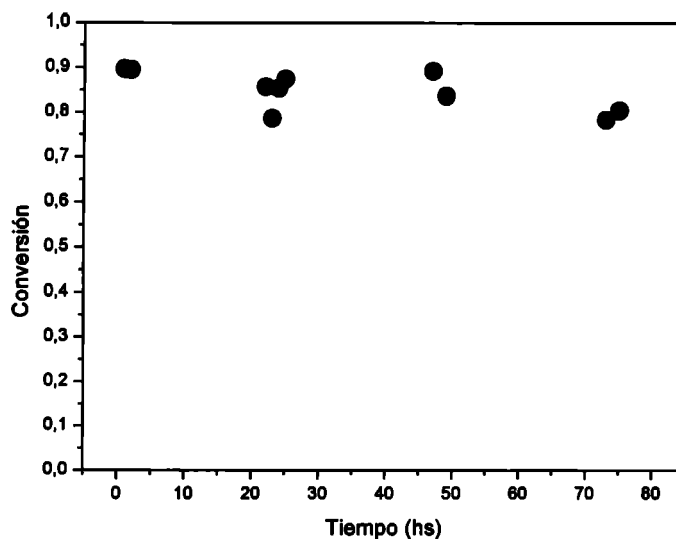


Figura 5.32. Resultados del test de estabilidad al que se sometió el monolito MK1M-350.

Se observa que la actividad decae un poco en las primeras horas, luego se mantiene constante hasta las 50 horas, y nuevamente decae un poco al llegar a las 80 horas de reacción. Sin embargo, luego de las 80 horas de reacción la conversión se mantiene cercana al 80%, lo que indica una buena estabilidad del monolito.

5.4. Estudio de la adsorción de etanol.

5.4.1. Cinética de adsorción.

En la Figura 5.33 (a) y 5.33 (b) pueden verse los diagramas de cinética de adsorción del etanol a $50^{\circ}C$ sobre los catalizadores MK1 y MK2 calcinados a $350^{\circ}C$, respectivamente. El cálculo de la cantidad de moléculas adsorbidas por m^2 de catalizador en función del logaritmo natural del tiempo de adsorción determinó que existe un cambio de pendiente lo cual puede asociarse a la presencia de dos sitios de adsorción de acuerdo con el modelo de Elovich [25], en donde la ecuación de dicho modelo puede ser escrita como:

$$dq/dt = a \exp(-bt) \quad (V-1)$$

donde q = número de moléculas adsorbidas por m^2 de catalizador en el tiempo t , a = constante relacionada con la velocidad de colisión de las moléculas del gas en la superficie y b = constante independiente de la presión y de la temperatura. Por lo tanto, un gráfico de q en función del $\ln(t)$ es una línea recta si se cumple el modelo de Elovich.

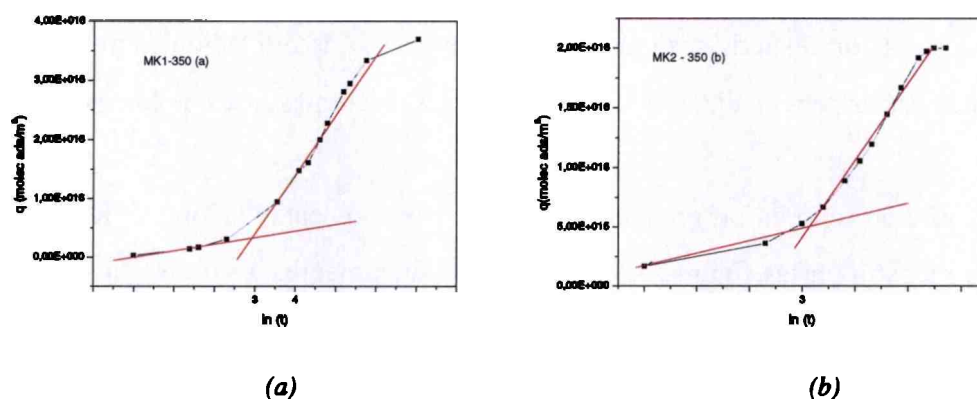


Figura 5.33. Cinética de adsorción de etanol sobre (a) MK1-350 y (b) MK2-350.

A su vez, la cantidad de etanol adsorbida en el catalizador MK1-350 es el doble que en el catalizador MK2-350. Esta mayor capacidad de adsorción puede estar debida a la mayor concentración de Mn^{3+} en el primer catalizador con respecto al segundo.

5.4.2. Desorción térmica programada.

Se realizaron ensayos de desorción térmica programada de etanol y acetaldehído, de los catalizadores MK1-350 y MK2-350 y se analizaron las especies desorbidas con un espectrómetro de masas.

5.4.2.1. DTP de etanol.

Para el análisis por DTP de etanol se asignaron las siguientes masas a los diferentes compuestos: $m/e=18$ (H_2O), $m/e=29$ (acetaldehído), $m/e=31$ (etanol), $m/e=43$ (acetaldehído) y $m/e=44$ (CO_2).

Para los ensayos con las muestras MK1-350 y MK2-350 con etanol después de adsorberlo a $50\text{ }^\circ\text{C}$ se analizaron las señales de $m/e=29$ (acetaldehído), $m/e=31$ (etanol) y $m/e=43$ (acetaldehído). Si bien la experiencia de DTP se lleva a cabo mediante la aplicación de una rampa de temperatura, la cual se realiza aplicando simultáneamente una corriente de He, tras haber purgado el etanol no adsorbido en flujo de He, lo que hace que esta situación dista de ser igual a la de la reacción de oxidación catalítica, sin embargo puede servir para analizar la reactividad de las diferentes fases de los óxidos de manganeso.

La desorción térmica programada de etanol sobre los catalizadores MK1-350 y MK2-350 se muestra en las figuras 5.34 y 5.35 respectivamente. A su vez, las señales de $m/e=18$ (H_2O) y $m/e=44$ (CO_2) se muestran para ambos catalizadores en las Figuras 5.36 y 5.37, respectivamente.

De la Figura 5.34 se observa que el etanol queda retenido en el catalizador MK1-350 hasta los 60°C . El alcohol se desorbe luego como tal a 122°C . A su vez este alcohol reacciona para dar productos de reacción como acetaldehído (a 146°C), H_2O y CO_2 .

Para la muestra MK2-350, el etanol es retenido hasta los 100°C y se desorbe como alcohol a 139°C , y reacciona para dar acetaldehído, el cual se desorbe a 159°C , H_2O y CO_2 .

Tanto la desorción de etanol como la de acetaldehído ocurren en el catalizador MK1-350 a unos 20°C antes que en el catalizador MK2-350.

En las Figuras 5.36 y 5.37 se muestran las señales de $m/e=18$ (H_2O) y $m/e=44$ (CO_2), para los catalizadores MK1 y MK2 calcinados a 350°C . Se observan que existen dos picos de desorción para el CO_2 en ambos catalizadores. En los dos catalizadores, ambos picos de desorción de CO_2 vienen acompañados por un pico de desorción de H_2O . Sin embargo, en el caso del catalizador MK1-350 los picos de desorción de CO_2 (187 y 249°C) se producen a temperaturas menores que los del MK2-350 (209 y 268°C).

Esta diferencia de temperatura de desorción de CO_2 en estos dos catalizadores podría atribuirse a la presencia de una cantidad de Mn^{3+} ligeramente superior en el

catalizador MK1-350 que permitiría, como se dijo más arriba, oxígenos de red más lábiles y por lo tanto una mayor capacidad de destrucción del COV.

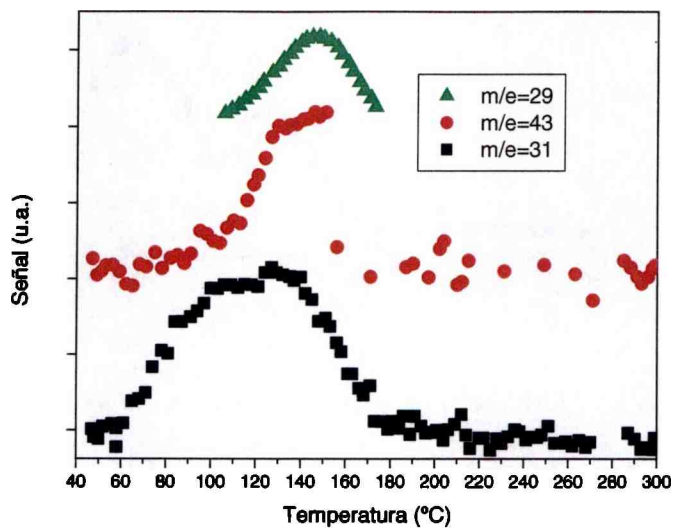


Figura 5.34. DTP de etanol sobre MK1-350.

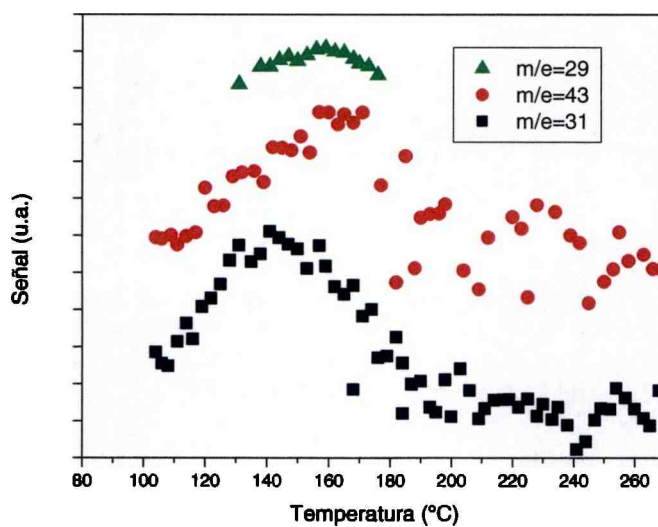


Figura 5.35. DTP de etanol sobre MK2-350.

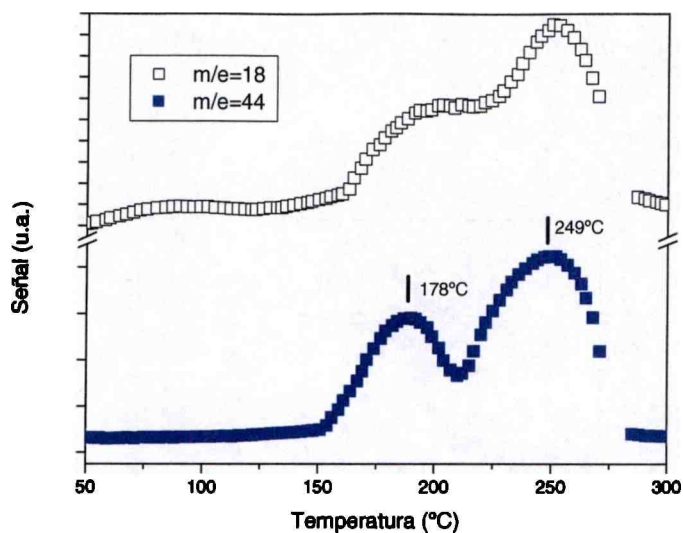


Figura 5.36. Señales de CO_2 y H_2O del DTP de etanol sobre MK1-350.

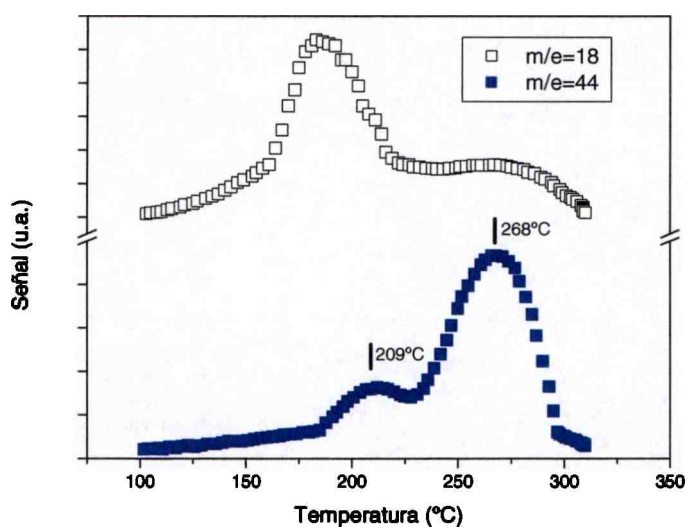


Figura 5.37. Señales de CO_2 y H_2O del DTP de etanol sobre MK2-350.

5.4.2.2. DTP de acetaldehído.

Ya que uno de los compuestos intermedios de la adsorción de etanol sobre estos óxidos era acetaldehído, se realizó un ensayo de DTP adsorbiendo dicho aldehído sobre los catalizadores MK1-350 y MK2-350. La señal del espectro de masas para

$m/e=44$ en función de la temperatura se observa en la Figura 5.38. En este caso, como en el de la adsorción de etanol, se observan también dos picos de desorción de CO_2 .

El primer pico de desorción de CO_2 podría ser debido a la oxidación del C que contiene al átomo de O en la molécula de acetaldehído, mientras que el segundo pico puede ser asociado a la oxidación del grupo CH_3 del aldehído.

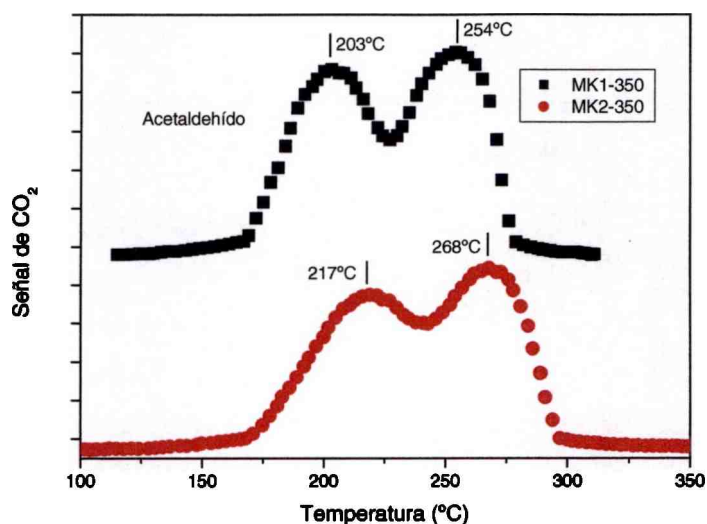


Figura 5.38. Diagramas de desorción de CO_2 de los catalizadores MK1-350 y MK2-350 cuando es adsorbido acetaldehído.

5.4.3. DRIFTS “in situ”.

En la Figura 5.39 se han presentado los espectros DRIFTS de la reacción de etanol sobre el catalizador MK1-350 a diferentes temperaturas.

A temperatura ambiente se observan bandas a 1099 y 1122 cm^{-1} atribuidas a especies etóxido. Asimismo se encuentran una banda de gran intensidad a 1487 cm^{-1} y otra a 1529 cm^{-1} . Estas bandas han sido asignadas a las vibraciones simétricas $\nu_{s(COO)}$ y antisimétricas $\nu_{as(COO)}$, respectivamente, de especies carboxilatos bidentados.

A medida que se aumenta la temperatura, además de las bandas mencionadas, comienzan a aparecer nuevas bandas correspondientes también a especies carboxilatos pero coordinados de manera diferente.

A 200°C se destacan una a banda a 1430 y otra en 1553 cm^{-1} las cuales son asociadas a las vibraciones simétrica y antisimétrica de especies carboxilato coordinados tipo puente.

Asimismo desde TA hasta los 200°C se encuentra una banda en 1719 cm^{-1} , la cual es asignada a la vibración $\nu_{\text{C=O}}$ de aldehídos.

La banda en la zona de 1630 cm^{-1} es debida a la presencia de especies OH^- .

Estas especies carboxilatos han sido descritas como los intermediarios en las reacciones de oxidación total que conducen a CO_2 [8, 26].

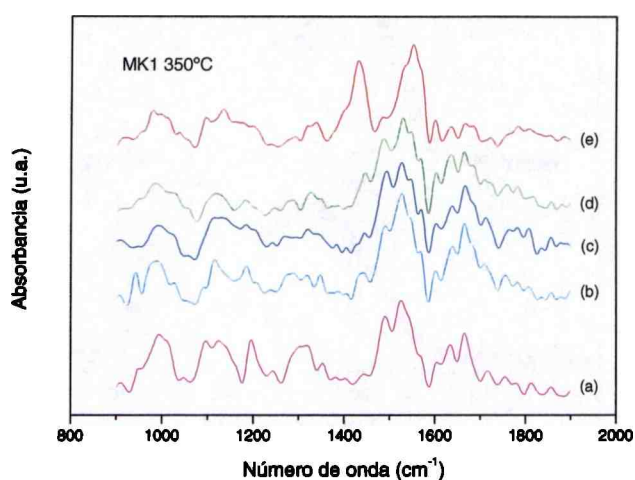


Figura 5.39. DRIFTS *in situ* de la adsorción de etanol sobre MK1-350: (a) TA, (b) 70°C , (c) 120°C , (d) 170°C y (e) 200°C .

En la Figura 5.40 se muestra el espectro DRIFTS de la adsorción de etanol sobre el catalizador MK1-500. A temperatura ambiente se observan bandas asociadas a especies etóxidos a 1138 cm^{-1} y bandas en 1484 y 1520 cm^{-1} que se corresponden con carboxilatos bidentados como en el caso anterior.

El espectro DRIFTS a 200°C presenta dos bandas predominantes a 1429 y 1550 cm^{-1} , las cuales son asociadas a especies carboxilatos tipo puente.

En este caso también se observan desde TA hasta los 200°C por un lado una banda en 1719 cm^{-1} debida a aldehídos adsorbido sobre la superficie del catalizador, y por otro lado la presencia de H_2O caracterizada por las bandas en 1630 cm^{-1} .

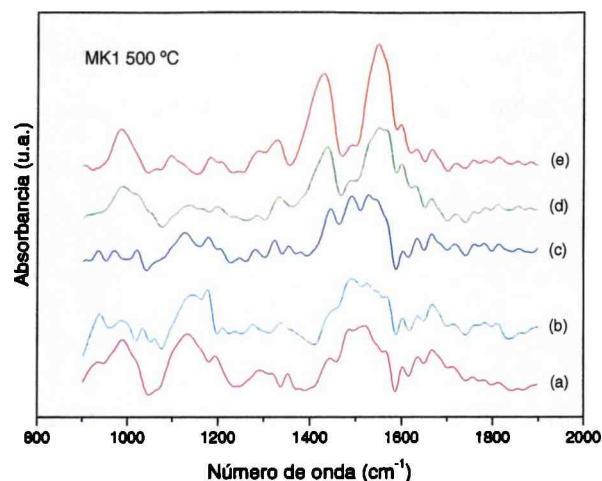


Figura 5.40. DRIFTS *in situ* de la adsorción de etanol sobre MK1-500: (a) TA, (b) 120°C, (c) 170°C, (d) 200°C y (e) 250°C.

En la Figura 5.41 se muestra la adsorción de etanol sobre el catalizador MK2-350 entre 120 y 200°C. El espectro DRIFTS a esta última temperatura presenta bandas a 1434 y 1492 cm⁻¹ asociadas a vibraciones simétricas de carboxilatos tipo puente y bidentado respectivamente, y bandas a 1549 y 1561 cm⁻¹, las cuales son asociadas a vibraciones antisimétricas de especies carboxilato tipo puente y bidentado respectivamente.

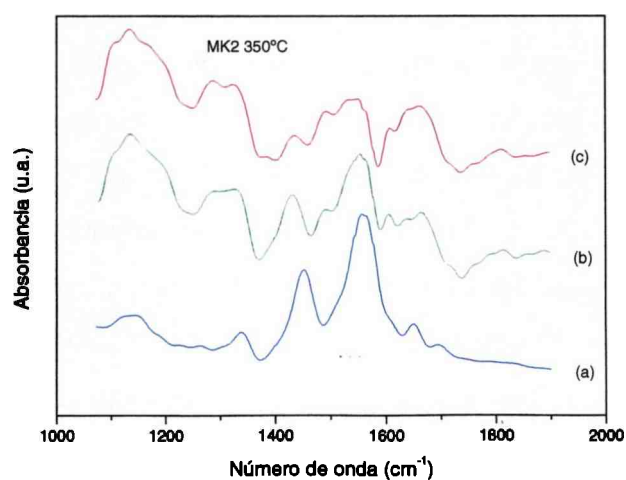


Figura 5.41. DRIFTS *in situ* de la adsorción de etanol sobre MK2-350: (a) 120°C, (b) 170°C y (c) 200°C.

La adsorción de etanol seguida por DRIFTS en función de la temperatura sobre el catalizador MK2-500 se presenta en la Figura 5.42.

En este óxido también a temperatura ambiente el etanol se adsorbe como etóxido y como carboxilato bidentado. Al aumentar la temperatura las especies carboxilatos se coordinan en forma de puente sobre la superficie del catalizador.

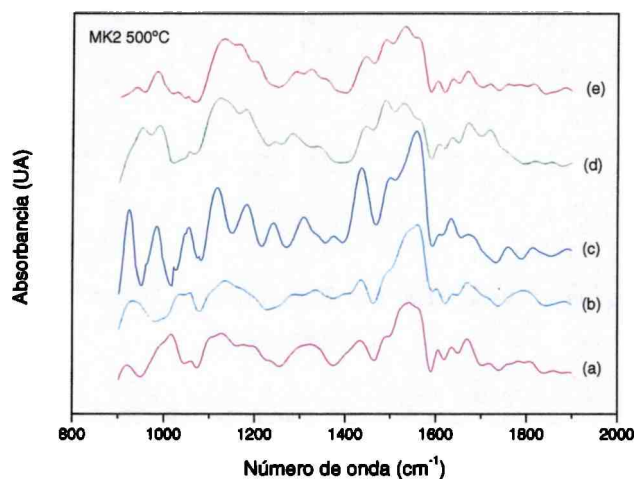


Figura 5.42. DRIFTS in situ de la adsorción de etanol sobre MK2-50: (a) TA, (b) 70°C, (c) 120°C, (d) 170°C y (e) 200°C.

5.4.4. Espectroscopía infrarroja de transmisión.

En la Figura 5.43 se muestra la adsorción de etanol seguida por espectroscopía infrarroja de transmisión sobre el catalizador MK1-350. La primera curva corresponde al óxido puro sin adsorción de etanol. Cuando se adsorbe etanol se observa que a temperatura ambiente aparecen bandas que indican la presencia de especies etóxido. En la zona de 2900 cm^{-1} las bandas son asociadas a vibraciones debidas a CH_3 y CH_2 y las bandas en la zona de 1100 cm^{-1} corresponden a modos vibracionales de C-O. A medida que aumenta la temperatura estas bandas desaparecen y empiezan a crecer bandas asociadas a especies carboxilatos en la zona de 1400 y 1500 cm^{-1} . A 200°C se sigue observando la presencia de los carboxilatos, los cuales desaparecen a 250°C .

En el caso de la muestra MK1-500, Figura 5.44, las especies carboxilatos aun siguen siendo detectadas a 350°C .

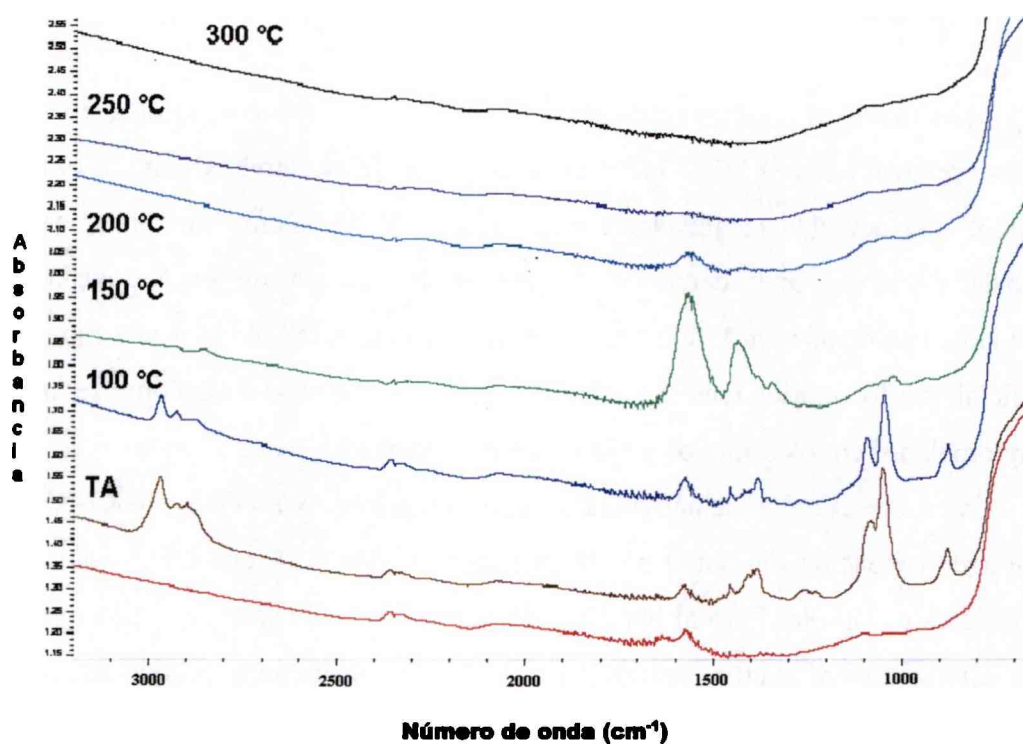


Figura 5.43. Espectros de IR de la adsorción de etanol sobre MK1-350, desde TA hasta 350°C.

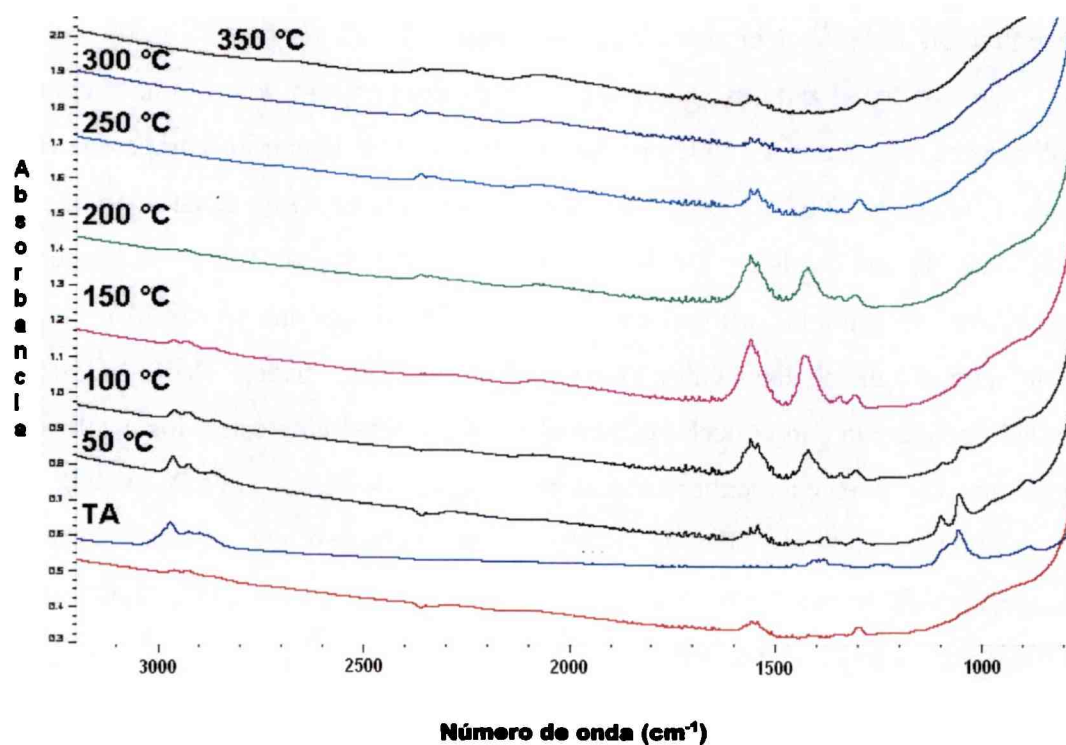


Figura 5.44. Espectros de IR de la adsorción de etanol sobre MK1-500, desde TA hasta 350°C.

5.5. Discusión conjunta sobre la actividad de los catalizadores.

Al analizar los resultados obtenidos con los óxidos másicos, se observó que los catalizadores MK1-350 y MK2-350 presentaron una mejor actividad para la oxidación de etanol que aquellos catalizadores calcinados a 500°C. Esta diferencia puede ser explicada debida a que, como se mostró en la sección de caracterización, los catalizadores calcinados a 350°C presentan una menor cristalinidad y una mayor área superficial que los óxidos másicos calcinados a 500°C, además de encontrarse las fases de criptomelanos en los primeros y Mn_2O_3 en los segundos.

En cuanto al orden de actividad de los catalizadores MK1-350 y MK2-350 en la reacción de oxidación de etanol se observa en la Figura 5.24 que la T_{50} para ambos catalizadores es similar. Pero al hacerlos reaccionar frente a acetato de etilo se obtiene que el catalizador más activo resulto ser el MK1-350. Asimismo, cuando se realiza el estudio de DTP sobre estos catalizadores, tanto cuando se inyecta metanol, etanol y acetaldehído, se observa que la temperatura a la que comienza la combustión a CO_2 es aproximadamente 20°C menor para el caso del catalizador MK1-350. Por otro lado se observó que el catalizador MK1-350 adsorbe el doble de etanol que el catalizador MK2-350. Teniendo en cuenta la similitud de los diagramas de RX entre estos óxidos, escasa diferencia en el valor del área superficial, estos dos hechos son atribuidos a la mayor concentración de Mn^{3+} en el primero de los óxidos.

En los catalizadores soportados sobre alúmina en polvo, nuevamente los catalizadores calcinados a 350°C presentaron una actividad superior comparada con los catalizadores calcinados a 500°C. Sin embargo, esta diferencia no es tan marcada como en el caso de los óxidos másicos. A su vez, el catalizador MK2A-350 preparado impregnando la alúmina primero con $KMnO_4$ y luego con una sal de Mn^{2+} presentó mejor actividad que el catalizador preparado de la forma inversa (MK1A-350). Este resultado concuerda con el hecho que en el DTP de metanol de estos dos catalizadores, el pico de CO_2 aparece a menor temperatura en el caso de la muestra MK2A-350.

En cuanto a la actividad de los monolitos, se observó que tanto para la reacción de oxidación de etanol como de acetato de etilo, el monolito MK1M-350 presentó una actividad superior que el monolito MK2M-350.

La formación de los óxidos de manganeso del tipo de criptomelanos se favorece cuando el medio es ácido. Una solución de $Mn(NO_3)_2$ posee un pH ácido mientras que una de $KMnO_4$ genera un pH alcalino. En el caso del monolito impregnado primero con

la sal de Mn^{2+} , la reacción de formación del óxido de manganeso se da en un medio preferentemente ácido. En el caso del monolito MK2M-350 sucede lo inverso, al impregnar primero con KMnO_4 el medio en que se forma el óxido es alcalino. Por lo tanto, por la forma de preparar el monolito MK1M-350, es de esperar que este catalizador posea una fase de óxido de manganeso más activa como es la de los criptomelanos.

Otro punto interesante con respecto a los monolitos metálicos es que presentan una diferencia de T_{50} con respecto a los MK1 en polvo de 15°C , cuando estos son puestos a prueba en la reacción de oxidación de acetato de etilo. Esta diferencia implica que la técnica de preparación de los monolitos ha sido buena.

5.6. Referencias del Capítulo.

- [1]. N. Burgos, "Eliminación COVs con monolitos metálicos" Tesis Doctoral UPV-EHU, España, (2000).
- [2]. M. Abecassis-Wolfovich, R. Jothiramalingam, M. Landau, M. Herskowitz, B. Viswanathan, T. Varadarajan, *Appl. Catal. B* **59** (2005) 93.
- [3]. J. Liu, Y. Son, J. Cai, X. Shen, S. Suib, M. Aindow, *Chem. Mater.* **16** (2004) 276.
- [4]. V. Makwana, L. Garces, L. Lui, J. Cai, Y. Son, S. Suib, *Catal. Today* **85** (2003) 225.
- [5]. P. Ruetschi, R. Giovanoli, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2663.
- [6]. M. Ananth, S. Pethkar, K. Dakshinamurthi, *J. Power Sources* **75** (1998) 2783.
- [7]. J. Boyero Macstre, E. Lopez, J. G. Amores, R. Casero, V. Escribano, E. Bernal, *International J. Inorg. Mat.* **3** (2001) 889.
- [8]. F. Millela, J. Gallardo Amores, M. Baldi, G. Busca, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2525.
- [9]. A. Mirzaei, H. Shaterian, M. Habibi, G. Hutchings, S. Taylor, *Appl. Catal. A* **253** (2003) 499.
- [10]. E. Stobbe, B. de Boer, J. Geus, *Catal. Today* **47** (1999) 161.
- [11]. F. Kapteijn, A. Langeveld, J. Moulijn, A. Andreini, M. Vuurman, A. Turek, J. Jehng, I. Wachs, *J. Catal.* **105** (1994) 94.
- [12]. D. Van de Klett, "On the preparation and properties of manganese oxides based combustion catalysts" Tesis Doctoral, Universidad de Utrecht, Holanda (1994).

- [13]. T. de Bruijn, *Chem. Eng. Sciences* **35** (1980) 1591.
- [14]. M. Alvarez-Galván, B. Pawelec, V. O'Shea, J. Fierro, P. Arias, *Appl. Catal. B* **51** (2004) 83.
- [15]. A. Gil, L. Gandía, S. Korili, *Appl. Catal. A* **274** (2004) 229.
- [16]. M. Alvarez-Galván, V. O'Shea, J. Fierro, P. Arias, *Cat. Comm.* **4** (2003) 223.
- [17]. L. Briand en "Investigation of the Nature and Number of Surface Active Sites of Supported and Bulk Metal Oxide Catalyst Through Methanol Chemisorption" en "Metal Oxides, Chemistry and Applications", J. Fierro (Taylor & Francis, 2006).
- [18]. J. Cai, J. Liu, W. Willis, S. Suib, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2413.
- [19]. J. Post, P. Von Dreele, P. Buseck, *Acta Crystallogr. B* **38** (1982) 1056.
- [20]. L. Gandía, M. Vicente, A. Gil, *Appl. Catal. A* **196** (2000) 281.
- [21]. L. Gandía, A. Gil, S. Korili, *Appl. Catal. B* **33** (2001) 1.
- [22]. R. Spinicci, M. Faticani, P. Marini, S. De Rossi, P. Porta, *J. Molec. Catal. A* **197** (2003) 147.
- [23]. K. Parida, A. Samal, *Appl. Catal. A* **182** (1999) 249.
- [24]. C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ionnides, X. Verykios, *J. Catal.* **178** (1998) 214.
- [25]. J. Thomas, W. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", (VCH, Alemania, 1997).
- [26]. M. Paulis, "Estudio de catalizadores de Pt y Pd soportados para la eliminación de COVs" Tesis Doctoral, UPV-EHU (2000).

Capítulo 6.
Estudio Teórico del Sistema.

6.1. Introducción.

La reacción de una molécula orgánica en fase gas sobre la superficie de un sólido que actúa como catalizador puede seguir distintos caminos, y por lo tanto dar un número diferente de productos. El sustrato se convierte en el producto luego de una interacción específica entre el catalizador y la molécula reactante, lo que origina una modificación en la estructura electrónica de ambos.

Para poder comprender el mecanismo de una reacción catalítica se deben responder las siguientes preguntas:

Como interactúa la molécula gaseosa con la superficie.

Cómo se modifican los enlaces durante la interacción.

Que papel juega el factor estérico.

Cuantos centros activos posibles hay para un mismo mecanismo.

Si pueden ocurrir reacciones paralelas.

Estas preguntas pueden responderse gracias al desarrollo y al avance de la química computacional, la cual actualmente es un gran aliado de la química experimental.

En este trabajo el método utilizado para el estudio teórico del sistema es el método de Hückel Extendido, que a pesar de las críticas que ha recibido, presenta un alto grado de confianza en cuanto a resultados cualitativos y tendencias.

Este capítulo tiene como objetivo analizar teóricamente la reacción de oxidación de la molécula de etanol sobre la superficie de un óxido de manganeso que posee la estructura cristalina de la fase γ -MnO₂ o nsutita, la cual como se explicó en el Capítulo 2 de esta Tesis, está constituida por unidades de pirolusita y ramsdelita. Se intentará asimismo encontrar en que posiciones de la red de nsutita (oxígenos de pirolusita u oxígenos de ramsdelita) es más favorable el proceso de adsorción-oxidación de la molécula de etanol. Para ello se analizará la variación de energía total del sistema por el método de Hückel Extendido.

6.2. Modelado computacional de la red de γ -MnO₂ y del CH₃CH₂OH.

El Método de Hückel Extendido (EHMO-ASED) permite una estimación aceptable de la estructura de un sólido cuando están involucrados metales de transición.

Aunque no ofrece resultados absolutos, predice bien las tendencias relativas. La energía relativa del sistema (E_r), incluye términos de repulsión y de enlace y el parámetro H_{ii} y los coeficientes (ξ) usados para los cálculos son indicados en la Tabla 6.1. La constante de Wolfsberg-Helhmoltz empleada fue de 1, 70.

Tabla 6.1. Parámetros utilizados para el Método de Huckel Extendido – ASED [1].

Atomo	Orbital	H_{ii} (eV)	ζ_{i1}	C_1	ζ_{i2}	C_2
Mn	4s	-9.75	0.97			
	4p	-5.89	0.97			
	3d	-11.67	5.15	0.5139	1.70	0.6929
O	2s	-32.3	2.275			
	2p	-14.8	2.275			
H	1s	-13.6	1.30			
C	2s	-21.4	1.625			
	2p	-11.4	1.625			

Para representar la estructura de la nsutita, se utilizó el programa MOLMOD. Se usaron las distancias atómicas de los octaedros de MnO_6 reportadas por Bystrom [2]. Una vez que el octaedro fue obtenido, fueron configuradas las estructuras de pirolusita y ramsdelita.

En base a los resultados de caracterización de los sólidos se simuló la estructura de la nsutita calculando la mínima energía relativa del sistema (E_r). Esta estructura fue construida a partir de intercalar estructuras de pirolusita y ramsdelita. Una vez determinada la mínima energía de la nsutita se “construyeron” vacancias de Mn^{4+} tanto sobre pirolusita como sobre ramsdelita colocándose, para equilibrar la carga, H^+ sobre los O de la red. Los resultados coincidieron plenamente con los estudios realizados por Ruetschi y Giovanoli [3] quienes determinaron que los H^+ se hallan “vecinos” a las vacancias de Mn^{4+} . Por otro lado nuestros cálculos han señalado que la posición de los cuatro H^+ es energéticamente más estable sobre vacancias de octaedros de ramsdelita que sobre los de pirolusita, tal como se ven en la Figura 6.1.

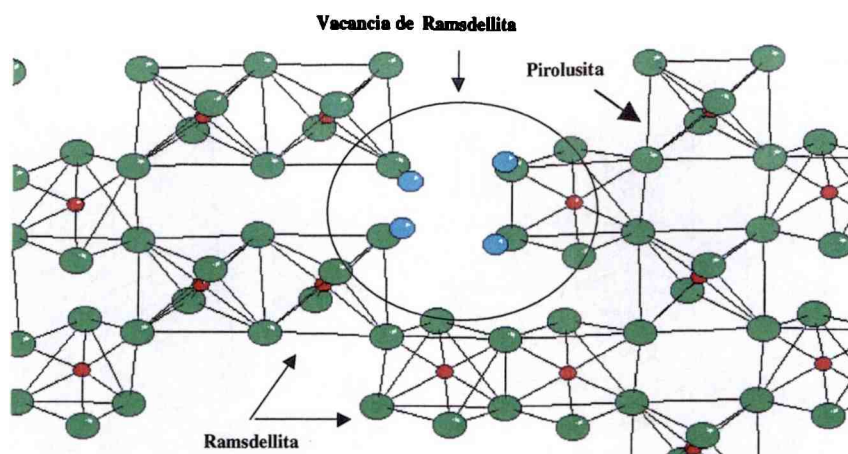


Figura 6.1. Representación de la Nsutita y la vacancia de Mn^{4+} sobre el octaedro de Ramsdelita.

Ángulos y longitudes de enlaces en el estado gaseoso fueron empleados para simular la molécula de etanol. El proceso de adsorción-oxidación fue estudiado basándose en los cálculos de la energía total del sistema. Esta energía fue calculada como la diferencia de energía cuando la molécula está a una distancia infinita de la superficie y cuando está en una distancia finita.

6.3. Adsorción y oxidación de CH_3CH_2OH .

Dado que el acetaldehído es producto de oxidación parcial, para analizar la adsorción - oxidación del etanol sobre la nsutita se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos de la adsorción de etanol sobre este óxido seguida por DRIFTS “in situ”, con los cuales concluimos que existen dos mecanismos diferentes de formación de CO_2 dependiendo estos de la temperatura del sistema. Teniendo esto en mente, se analizó la oxidación directa de etanol a CO_2 por un lado y la oxidación del alcohol a acetaldehído por otro.

En primer termino se analizó la adsorción de etanol sobre diferentes sitios del catalizador: (Sitio 1) interacción del H del grupo OH (etanol) con un O de la red de la ramsdelita, (Sitio 2) similar interacción pero con un O de la red del octaedro de pirolusita, (Sitio 3) interacción del O del grupo OH del etanol con un H^+ del OH de la red (Ver Figura 6.2).

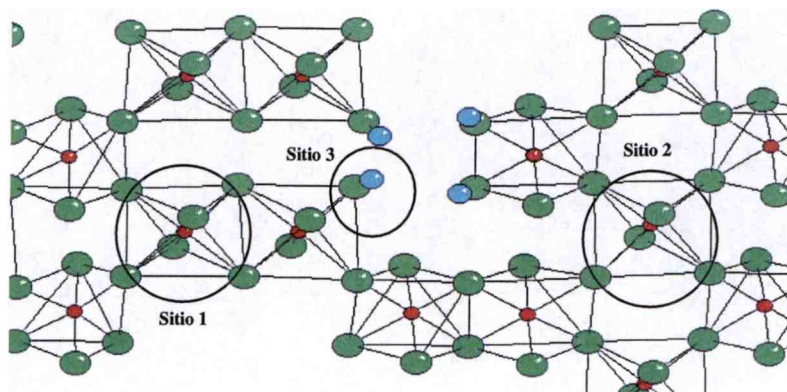


Figura 6.2. Sitios de estudio de la adsorción del etanol (ver texto).

Los resultados del cálculo determinaron que la adsorción sobre el sitio 3 es energéticamente la más favorable ($E_1 = -3249$ eV, $E_2 = -3335$ eV, $E_3 = -3365$ eV).

Teniendo en cuenta los factores estereoquímicos, desde la posición del sitio 3 se rotó la molécula de etanol adsorbida. Se encontró que existe una posible interacción de C del grupo CH_3 con O de la red y de un átomo de hidrógeno del C (al cual pertenece el grupo OH) con un O de red, estas interacciones llevan la E del sistema a un valor de -3407 eV. La estructura de esta especie adsorbida llevaría a la formación de un grupo carboxilato que coincide con los resultados de la adsorción de etanol sobre el catalizador DMQ (nsutita) seguida por DRIFTS “in situ”, y con los resultados reportados en sus estudios de adsorción de alcoholes sobre óxidos de manganeso por Finocchio y Busca [4].

Estos resultados teóricos permiten suponer que la interacción en el sitio 3 puede llevar a la formación de una molécula de una especie alcohóxido fuertemente adsorbida mientras que la interacción en el sitio 2 podría llevar a la formación del acetaldehído que se oxidará más rápidamente a CO_2 de acuerdo a los datos termodinámicos de Batiot y col. [5], Blasim-Aubé y col. [6] y a los resultados ya presentados en el Capítulo 4 sección 4.3.1 de esta Tesis.

6.4. Referencias del Capítulo.

- [1]. S. Álvarez, Universidad de Barcelona, España, Marzo (1993).
- [2]. A. Bystrom, *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 163.
- [3]. P. Ruetschi, R. Giovanoli, *J. Electrochim. Soc.* **135** (1988) 2663.
- [4]. E. Finocchio, G. Busca, *Catal. Today* **70** (2001) 213.
- [5]. C. Batiot, B. Hodnett, *Appl. Catal. A* **137** (1996) 179.
- [6]. V. Blasim-Aubé, J. Belkouch, A. Monceaux, *Appl. Catal. B* **43** (2003) 175.

Capítulo 7.
Conclusiones.

Tal como se planteó en el Capítulo 1, el objetivo de este trabajo de Tesis fue el de desarrollar catalizadores capaces de ofrecer una solución a la problemática medioambiental respecto de las emisiones gaseosas de COVs, eliminando o al menos reduciendo a valores aceptables las concentraciones de estos compuestos presentes en diferentes efluentes gaseosos. En particular los COVs fueron seleccionados siguiendo el criterio de que posean átomos de oxígeno en su estructura (alcoholes, ácidos orgánicos, cetonas, aldehídos, etc.) los cuales son contaminantes generados por un amplio espectro de industrias y PyMEs tales como frigoríficos, restaurantes, panificadoras, pinturerías, talleres de chapa y pintura e imprentas.

La elección del sistema catalítico, óxidos de manganeso, estuvo fundamentada en dos motivos. Por un lado en la amplia experiencia del grupo de investigación del cual formo parte basada en la oxidación parcial de hidrocarburos empleando sistemas oxidicos como catalizadores heterogéneos y por otro en los antecedentes encontrados, como el caso de la Teoría de la Electrónica de la Catálisis y sus postulados respecto de la oxidación parcial y total y las propiedades fisicoquímicas de los sólidos, razones que permitieron seleccionar la familia de óxidos mencionada más arriba. Particularmente se seleccionaron óxidos de manganeso que presentarán vacancias y defectos estructurales, y que comparados con los óxidos estequiométricos (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO) tuvieran una alta conductividad eléctrica a una misma temperatura, de ahí que se buscaron métodos de síntesis para preparar nsutitas (γ MnO_2) y criptomelanos (α MnO_2), sólidos que responden a ese tipo de características señaladas.

Las técnicas de preparación han demostrado que:

-Puede obtenerse la fase nsutita por vía oxidativa a pH ácido de MnSO_4 y por la descomposición térmica en aire del MnCO_3 a temperaturas por debajo de los 450°C y que en este caso se obtiene un sólido de mejores características (mayor superficie específica, la no presencia de cristales de Mn_2O_3 entre otras) cuando el flujo de aire está saturado en agua. Esta forma de preparación conduce a la formación de sólidos amorfos o poco cristalinos, con una alta superficie específica, y que contienen iones Mn^{4+} , Mn^{3+} y OH^- en su estructura. Desde el punto de vista de la actividad catalítica se ha determinado que los mismos funcionan muy bien como catalizadores másicos heterogéneos y cumplen con los objetivos postulados, es decir que destruyen los COVs a temperaturas moderadas que oscilan para la eliminación completa entre los 200 y 250°C dependiendo del tipo de contaminante en análisis.

-Los métodos de oxidación ácida y descomposición térmica son, como se mencionó en el comienzo del Capítulo 5, engorrosos para preparar catalizadores soportados ya que es experimentalmente muy complejo soportar los óxidos sobre Al_2O_3 por lo cual se utilizó como método alternativo la reacción REDOX entre KMnO_4 y Mn^{+2} en diferente orden de agregado y a distintas temperaturas de calcinación los que conducen a fases de criptomelanos como sólidos alternativos.

Los resultados de la caracterización de los sólidos obtenidos, tanto máxicos como soportados señalan que los mismos al ser calcinados a 350°C son poco cristalinos observándose dos picos que se corresponden con la fase de los criptomelanos. La morfología de estos sólido es del tipo globular que se corresponde con dichas fases, presentan una composición similar, una alta área superficial y contienen tanto Mn^{3+} como Mn^{4+} , tal como se verifica por los análisis de XPS, DRS-UV-Vis y por RTP. Cuando son calcinados a 500°C se observa la formación de la fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ o bixbyita. Asimismo es destacar que en el caso de los óxidos de Mn máxicos el sólido obtenido depende de la temperatura de calcinación y en menor grado de la técnica de preparación y por otro lado en el caso de los soportados el sólido obtenido depende tanto de la temperatura de calcinación como del método de preparación.

En el caso de los monolitos no pudo determinarse que tipo de fase se formó como consecuencia del fondo del espectro de Al y Al_2O_3 . Por microscopia electrónica de barrido se observó que hay una distribución uniforme de Mn sobre el monolito y por XPS se determinó la presencia de Mn^{3+} y Mn^{4+}

Respecto de la actividad catalítica en el caso de los óxidos máxicos, los catalizadores MK1-350 y MK2-350 presentaron una mejor actividad para la oxidación de etanol que aquellos catalizadores calcinados a 500°C , es posible que este fenómeno sea debido a varios factores como una menor cristalinidad, una mayor área superficial y a la presencia solo de la fase criptomelanos. Comparando los catalizadores MK1-350 y MK2-350 en la reacción de oxidación de etanol se determinó que la T_{50} para ambos catalizadores es similar, aunque frente al acetato de etilo el catalizador MK1-350 es más activo. En los catalizadores soportados en polvo, los catalizadores calcinados a 350°C presentaron una actividad superior comparada con los catalizadores calcinados a 500°C , aunque la diferencia no es tan marcada como en el caso de los óxidos máxicos. En cuanto a la actividad de los monolitos, se observó que tanto para la reacción de oxidación de etanol como de acetato de etilo, el monolito MK1M-350 presentó una actividad superior que el monolito MK2M-350, siendo esta fenomenología atribuible al

hecho de la influencia en el orden de impregnación, pues el pH ácido favorece la formación de criptomelanos, pH que se obtiene cuando es impregnado con $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ en primer término tal el caso del MK1M-350. Es de mencionar, también respecto de los monolitos metálicos, que presentan una diferencia de T_{50} con respecto a los MK1 en polvo de solamente 15°C , cuando estos son puestos a prueba en la reacción de oxidación de acetato de etilo, diferencia que implica que la técnica de preparación de los monolitos es buena.

Finalmente el análisis de los estudios de adsorción (DRIFTS “in situ”, DTP, Isotermas de adsorción de etanol) mostró claramente que hay dos sitios de adsorción, que dan lugar en algunos de los sólidos a un proceso de adsorción – oxidación diferente vía la formación de carboxilatos mono y bidentados, acetaldehído y CO_2 . Por otro lado, los estudios teóricos por medio del Método de Hückel Extendido, mostraron la posible existencia de dos posibles sitios de adsorción, con energías diferentes que corroboran distintos mecanismos de reacción.

A modo de conclusión final, se puede decir que se han desarrollado y puesto a punto diferentes técnicas de preparación de diversos óxidos de manganeso con estequiometría cercana a MnO_2 , catalizadores, los cuales fueron caracterizados y evaluados catalíticamente. Los más aptos fueron soportados sobre alúmina en polvo y además se prepararon monolitos metálicos. Los resultados obtenidos al ser analizados permitieron comprender el sistema y encontrar el camino para preparar catalizadores de aplicación industrial para este tipo de proceso.

Las actividades a futuro que se planean apuntan en primer lugar al escalado de los monolitos a nivel de planta piloto. Por otro lado, se buscarán sólidos alternativos basados en los MK, los cuales podrían obtenerse a partir de dopar éstos con Ce o Pt con el objetivo de ser aptos para la eliminación de mezclas de solventes donde no sólo hay moléculas como las analizadas sino otras como hidrocarburos aromáticos que forman parte de solventes ampliamente utilizados en muchas actividades industriales junto a los aquí estudiados.

Apéndices.

Apéndice 1

A.1. Cálculo del tamaño de partícula mediante DRX.

El tamaño de partícula de un cristal, $d_{(hkl)}$, se puede estimar aplicando la ecuación de Scherrer

$$d_{hkl} = k\lambda / b \cos\theta_{hkl} \quad (\text{A.I.1})$$

λ = longitud de onda de la radiación de rayos X empleada. En este trabajo se empleó la radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.540589 \text{ \AA}$

k = constante que depende de cómo se ha medido el ensanchamiento de la línea de difracción. El valor de k puede variar desde 0,9 hasta 1,2, por lo que se probó con tres valores, 0,9, 1,0 y 1,2.

θ = ángulo de Bragg para la línea de difracción elegida. El ángulo empleado fue para la muestra MK1-350 $2\theta = 37,1^\circ$ y para la muestra MK2-350 $2\theta = 37,3^\circ$.

b = ensanchamiento del pico debido al tamaño del cristal

B = ensanchamiento del pico hallado experimentalmente.

β = ensanchamiento del pico debido al instrumento. En nuestro caso el valor utilizado fue de $0,1^\circ$.

El ensanchamiento de pico hallado experimentalmente es una contribución debida al tamaño de partícula y al ensanchamiento producido debido al instrumento de medida.

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (\text{A.I.2})$$

Por lo tanto, el ensanchamiento debido solo al tamaño de la partícula se obtiene despejando la ecuación (A.I.2):

$$b^2 = B^2 - \beta^2 \quad (\text{A.I.3})$$

$$b = (B^2 - \beta^2)^{0,5} \quad (\text{A.I.4})$$

Así, despejando los valores para las muestras analizadas, se obtiene utilizando el valor de $k = 1$:

$$d_{\text{MK1-350}} = 0,154 \text{ nm} / 0,011 \cos (37,1^\circ) = 17,5 \text{ nm}$$

$$d_{\text{MK2-350}} = 0,154 \text{ nm} / 0,009 \cos (37,3^\circ) = 21,7 \text{ nm}$$

para $k = 1,2$, se obtiene $d_{\text{MK1-350}} = 21,06 \text{ nm}$ y $d_{\text{MK2-350}} = 25,8 \text{ nm}$

y para $k = 0,9$, obtenemos $d_{\text{MK1-350}} = 15,8 \text{ nm}$ y $d_{\text{MK2-350}} = 19,4 \text{ nm}$

Apéndice 2

A. 2. Curvas de calibración cromatográficas.

Tabla A. 2.1. Calibración de etanol.

Concentración Molar	Vol. inyectado	moles de etanol	Área
0,136	1 μ l	0,136 10^{-6}	16,04
0,17	1 μ l	0,17 10^{-6}	21,5
0,272	1 μ l	0,272 10^{-6}	33,0
0,408	1 μ l	0,408 10^{-6}	52,37
0,68	1 μ l	0,68 10^{-6}	86,96
1,36	1 μ l	1,36 10^{-6}	166,23
1,69	1 μ l	1,69 10^{-6}	210

Tabla A. 2.2. Calibración de ácido acético.

Concentración Molar	Vol. inyectado	moles de ácido acético	Área
0,209	1 μ l	0,209 10^{-6}	16,17
0,4184	1 μ l	0,4184 10^{-6}	30,59
0,6276	1 μ l	0,6276 10^{-6}	48,14
1,046	1 μ l	1,046 10^{-6}	83,77
2,092	1 μ l	2,092 10^{-6}	162,72

Apéndice 3

A.3. Coordenadas utilizadas para el cluster de $\gamma\text{-MnO}_2$ y la molécula de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Tabla A.3.1. Coordenadas utilizadas para el cluster de $\gamma\text{-MnO}_2$. El orden de ubicación de los átomos es de menor a mayor peso atómico.

	Coordenadas x, y z	OA	s	p	d	Electroneg.
5.172540	1.014140	0.491820	1.0	0.0	0.0	2.1
7.326110	1.275540	1.148510	1.0	0.0	0.0	2.1
7.238260	-1.045580	2.414540	1.0	0.0	0.0	2.1
5.561640	-0.783970	0.191420	1.0	0.0	0.0	2.1
-3.746650	5.889810	-0.253400	2.0	4.0	0.0	3.5
-3.891920	3.356600	0.888140	2.0	4.0	0.0	3.5
-6.560660	5.851560	-0.537030	2.0	4.0	0.0	3.5
-5.267500	5.364870	2.046960	2.0	4.0	0.0	3.5
-5.202200	3.923910	-1.597680	2.0	4.0	0.0	3.5
-1.226410	6.194930	0.510760	2.0	4.0	0.0	3.5
-2.457980	3.970370	-0.945500	2.0	4.0	0.0	3.5
-2.591150	5.589140	2.621830	2.0	4.0	0.0	3.5
1.836720	3.379530	1.191860	2.0	4.0	0.0	3.5
1.770610	1.081660	-0.220360	2.0	4.0	0.0	3.5
-1.127740	3.435920	0.959810	2.0	4.0	0.0	3.5
0.262440	1.003450	1.969560	2.0	4.0	0.0	3.5
0.453620	3.506540	-1.040750	2.0	4.0	0.0	3.5
3.290990	3.494860	-1.010700	2.0	4.0	0.0	3.5
3.204590	0.898670	1.924660	2.0	4.0	0.0	3.5
-3.717700	1.161400	-0.760140	2.0	4.0	0.0	3.5
-3.758500	-1.448440	0.147870	2.0	4.0	0.0	3.5
-6.474510	0.981010	-1.309610	2.0	4.0	0.0	3.5
-5.141740	0.573090	1.267900	2.0	4.0	0.0	3.5
-5.148400	-0.992720	-2.325480	2.0	4.0	0.0	3.5
-6.426580	-1.645070	-0.273890	2.0	4.0	0.0	3.5
-0.899730	1.136530	-0.525840	2.0	4.0	0.0	3.5
-2.356200	-0.801120	-1.888210	2.0	4.0	0.0	3.5
-2.277620	0.723600	1.739750	2.0	4.0	0.0	3.5
7.312940	6.189830	0.936270	2.0	4.0	0.0	3.5
4.619580	6.049120	0.640980	2.0	4.0	0.0	3.5
5.912490	5.430790	3.196800	2.0	4.0	0.0	3.5
5.982840	4.182530	-0.518160	2.0	4.0	0.0	3.5
4.579660	3.437820	1.187190	2.0	4.0	0.0	3.5
4.716980	1.243730	-0.357400	2.0	4.0	0.0	3.5
-11.063920	5.120090	0.975930	2.0	4.0	0.0	3.5
-10.418410	3.374020	-2.476930	2.0	4.0	0.0	3.5

-12.349220	5.327320	-1.457150	2.0	4.0	0.0	3.5
-9.610660	2.979140	0.008350	2.0	4.0	0.0	3.5
-12.096950	2.919680	-0.333760	2.0	4.0	0.0	3.5
-9.611530	5.702160	-1.475250	2.0	4.0	0.0	3.5
-8.166040	0.835000	0.745830	2.0	4.0	0.0	3.5
-7.831560	3.325090	-2.281380	2.0	4.0	0.0	3.5
-9.312320	1.190540	-1.970370	2.0	4.0	0.0	3.5
-6.563490	3.266410	-0.213330	2.0	4.0	0.0	3.5
-10.729220	0.773370	-0.055130	2.0	4.0	0.0	3.5
-10.049330	-1.448030	-3.196800	2.0	4.0	0.0	3.5
-11.929680	0.636950	-2.358230	2.0	4.0	0.0	3.5
-9.160760	-1.634280	-0.762420	2.0	4.0	0.0	3.5
-11.718760	-1.634410	-0.846300	2.0	4.0	0.0	3.5
-7.923280	-4.040080	0.308140	2.0	4.0	0.0	3.5
-7.473200	-1.590320	-2.722250	2.0	4.0	0.0	3.5
-6.444880	-3.976130	-2.237280	2.0	4.0	0.0	3.5
8.916720	-3.728760	-2.461090	2.0	4.0	0.0	3.5
10.399350	3.784280	1.456970	2.0	4.0	0.0	3.5
10.451520	1.540880	-0.141680	2.0	4.0	0.0	3.5
7.588440	3.686500	1.409460	2.0	4.0	0.0	3.5
9.012640	1.296180	2.328130	2.0	4.0	0.0	3.5
9.016850	3.728520	-0.745570	2.0	4.0	0.0	3.5
11.943140	3.836530	-0.630040	2.0	4.0	0.0	3.5
11.726010	1.302010	2.352050	2.0	4.0	0.0	3.5
7.578710	1.364940	0.188610	2.0	4.0	0.0	3.5
13.349220	3.773430	1.162890	2.0	4.0	0.0	3.5
13.234570	1.565350	-0.017510	2.0	4.0	0.0	3.5
1.791120	-1.393520	0.458550	2.0	4.0	0.0	3.5
1.846100	-3.646390	-1.006100	2.0	4.0	0.0	3.5
-1.039730	-1.442050	0.451610	2.0	4.0	0.0	3.5
0.343140	-3.872120	1.328300	2.0	4.0	0.0	3.5
0.392220	-1.384790	-1.700700	2.0	4.0	0.0	3.5
3.369570	-1.313910	-1.572640	2.0	4.0	0.0	3.5
3.141430	-3.905500	1.359180	2.0	4.0	0.0	3.5
-0.954580	-3.736470	-1.076180	2.0	4.0	0.0	3.5
4.775160	-1.390190	0.073350	2.0	4.0	0.0	3.5
7.332810	-6.151910	0.542870	2.0	4.0	0.0	3.5
4.692340	-3.634570	-0.924730	2.0	4.0	0.0	3.5
5.960270	-4.174940	1.661110	2.0	4.0	0.0	3.5
5.974960	-5.613710	-1.984970	2.0	4.0	0.0	3.5
4.585660	-6.194930	0.195710	2.0	4.0	0.0	3.5
10.306080	-1.255900	1.542290	2.0	4.0	0.0	3.5
10.358250	-3.499300	-0.056360	2.0	4.0	0.0	3.5
7.495170	-1.353680	1.494780	2.0	4.0	0.0	3.5
8.919370	-3.744010	2.413450	2.0	4.0	0.0	3.5
8.923580	-1.311660	-0.660250	2.0	4.0	0.0	3.5
11.849870	-1.203650	-0.544720	2.0	4.0	0.0	3.5
11.632740	-3.738170	2.437370	2.0	4.0	0.0	3.5
7.485440	-3.675240	0.273930	2.0	4.0	0.0	3.5
13.255950	-1.266750	1.248210	2.0	4.0	0.0	3.5

