



Universidad Nacional de la Plata

Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

Tesis Doctoral

Estudio Físicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V

María Victoria Curia

Director:

Dr. Luis A. Gambaro

Co-director:

Dr. Jorge E. Sambeth

Lugar de Trabajo:

CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo
en Ciencias Aplicadas "Dr. J. Ronco"
CONICET - UNLP

La Plata
2010

“Dios nos hizo perfectos y no escoge a los capacitados, sino que capacita a los escogidos. Hacer o no hacer algo, sólo depende de nuestra voluntad y perseverancia”

Albert Einstein

Agradecimientos:

En Primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a los doctores Luis A. Gambaro y Jorge E. Sambeth, por su constante apoyo y asesoramiento en todos los aspectos de la investigación y elaboración de esta Tesis así como por la confianza depositada en mí.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haber financiado mis estudios doctorales otorgándome una beca.

A mi familia, y en forma muy especial a mis padres, quienes me brindaron su amor incondicional, me educaron y formaron como persona; por su ejemplo de lucha y honestidad. A ellos les debo mi vida y les dedico este trabajo.

A mis compañeros del CINDECA, por su amistad, sostén y compañía, por haber hecho más agradable el trabajo cotidiano, por el soporte técnico y humano, recordándoles que “la única lucha que se pierde es la que se abandona”.

A aquellos amigos que han compartido conmigo los “ires y venires” en el plano personal durante esta larga estadía en la ciudad de La Plata, por sus palabras de aliento y momentos compartidos, por estar siempre, en las alegrías y en las penas.

A todos los que de alguna manera hicieron posible que pueda llevar a cabo mi tesis de doctorado, simplemente MUCHAS GRACIAS!!!

Índice

Capítulo I. Introducción

I – 1. Introducción	1
I – 2. Objetivos	2
I – 3. Estructura general	3
I – 4. Fundamento de la catálisis	
4.1 Conceptos generales	3
4.2 Clasificación de los catalizadores	5
4.3 Catálisis y adsorción	6
4.4 Oxidación catalítica	7
4.5 Propiedades REDOX de los óxidos metálicos	8
4.6 Mecanismos de las reacciones de oxidación	9
I – 5. Metanol. Adsorción – Reacción	14
I – 6. Formaldehído. Importancia y obtención	16
I – 7. Trabajos citados	18

Capítulo II. Manganeso. Generalidades

II – 1. Química del manganeso y de sus óxidos	20
II – 2. Caracterización	30
II – 3. Óxidos de manganeso como catalizadores	33
II – 4. Trabajos citados	38

Capítulo III. Vanadio. Generalidades

III – 1. El Vanadio y sus compuestos	43
III – 2. Caracterización	47
III – 3. Óxidos de vanadio como catalizadores	49
III – 4. Trabajos citados	57

Capítulo IV. Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales

IV – 1. Introducción	60
IV – 2. Difracción de rayos X (DRX)	
2.1 Conceptos generales	61
2.2 Técnica de difracción	63
IV – 3. Espectroscopía infrarrojo (FT-IR)	
3.1 Conceptos generales	64
3.2 El Espectrofotómetro de infrarrojo	65
IV – 4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	
4.1 Conceptos generales	67
4.2 Aplicaciones de XPS	68
4.3 Desplazamientos químicos y estados de oxidación	69
IV – 5. Microanálisis por sonda de electrones (EDS – SEM)	
5.1 Conceptos generales	69
5.2 Capacidad analítica del microscopio	71
IV – 6. Área superficial específica (S_{BET})	
6.1 Conceptos generales	72
IV – 7. Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	
7.1 Conceptos generales	73
7.2 Procedimiento experimental	74
IV – 8. Actividad – Selectividad	
8.1 Procedimiento experimental	77
IV – 9. Trabajos Citados	79

Capítulo V. Síntesis y Caracterización de los catalizadores

V – 1. Síntesis de los catalizadores	
1.1 Introducción	80
1.2 Catalizadores $MnO_x(ac)$ y $MnVY(ac)$	81
1.3 Catalizadores $MnO_x(X)$ y $MnVY(X)$	82

V – 2. Caracterización	
2.1 Microanálisis por Sonda de Electrones	82
2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	83
2.3 Área Superficial Específica	84
2.4 Difracción de Rayos X	84
2.5 Espectroscopía Infrarroja	84
2.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada	85
2.7 Actividad Catalítica	85
V – 3. Trabajos Citados	87
Capítulo VI. Resultados, Discusiones y Conclusiones Parciales	
VI – 1. Introducción	88
VI – 2. Catalizadores MnO _x (ac) y MnVY(ac)	
2.1 Resultados	89
2.2 Discusión	102
2.3 Conclusiones parciales	105
VI – 3. Catalizadores MnO _x (Na) y MnVY(Na)	
3.1 Resultados	107
3.2 Discusión	119
3.3 Conclusiones parciales	123
VI – 4. Catalizadores MnO _x (K) y MnVY(K)	
4.1 Resultados	125
4.2 Discusión	137
4.3 Conclusiones parciales	140
VI – 5. Catalizadores MnO _x (NaK) y MnVY(NaK)	
5.1 Resultados	142
5.2 Discusión	154
5.3 Conclusiones parciales	158
VI – 6. Trabajos Citados	161

Capítulo VII. Conclusiones	164
Apéndice	
1. Apéndice I. Síntesis de los Catalizadores	168
2. Apéndice II. Calibraciones para TPSR	
2.1 Calibración de metanol	169
2.2 Calibración de formaldehído	170
2.3 Calibración de dimetiléter	171
2.4 Calibración de CO ₂	173
3. Apéndice III. Gráficos XPS	
3.1 Catalizadores MnO _x (ac) y MnVY(ac)	175
3.2 Catalizadores MnO _x (Na) y MnVY(Na)	177
3.3 Catalizadores MnO _x (K) y MnVY(K)	179
3.4 Catalizadores MnO _x (NaK) y MnVY(NaK)	181
4. Apéndice IV. Tarjetas JCPDS	183

CAPÍTULO I

Introducción

1. Introducción

La reacción de oxidación de un alcohol permite la obtención de compuestos de carbono con grupo funcional de mayor “estado de oxidación” dando lugar a diferentes productos finales, que dependiendo si la oxidación es de forma parcial o total pueden ser aldehídos, ácidos, CO, CO₂.

En la actualidad, una parte importante de la industria química está dedicada a la producción de compuestos de alto valor agregado. Un número elevado de estos compuestos se obtienen a partir de reacciones de oxidación en fase gaseosa utilizando como catalizadores diferentes óxidos de metales de transición, como por ejemplo vanadio, hierro, cobalto, manganeso.

Entre las reacciones más importantes se encuentra la conversión de metanol en formaldehído con numerosísimas aplicaciones, tales como: astringente, cosméticos, desinfectantes, fertilizantes, pinturas, fabricación de papel, plásticos y resinas.

Los óxidos de vanadio soportados o mixtos son ampliamente utilizados para la oxidación parcial de hidrocarburos a productos oxigenados y la eliminación de contaminantes, siendo uno de los sistemas más investigados el V₂O₅ – TiO₂, el cual constituye un importante catalizador para la oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico, amoxidación de hidrocarburos alquil aromáticos y oxidación selectiva de olefinas. Otros usos son la reducción selectiva de NO_x con amoníaco, la oxidación de benceno a fenol con N₂O, etc.

La actividad de catalizadores de V₂O₅ soportados está fuertemente afectada por la interacción con la textura y propiedades químicas del óxido soporte, por la presencia de promotores y también por el grado de cubrimiento, debido a que estos factores afectan la relación entre especies poliméricas y monoméricas que definen la cantidad y naturaleza de las especies oxígeno expuestas a los reactivos, sin embargo, en la actualidad no hay un acuerdo sobre el exacto rol de estas especies diferentes.

Metales alcalinos, tales como Na y K, fueron usados como promotores en catalizadores soportados de vanadio, modificando su estructura superficial y por ende sus propiedades catalíticas.

Algunos óxidos de manganeso son utilizados en diferentes reacciones de oxidación parcial de alcoholes como ciclohexanol, alcohol bencílico y fenoles a sus respectivas cetonas y quinonas, reacciones de deshidrogenación oxidativa como etilbenceno a estireno; propano a propileno y 1-buteno a 1-3-butadieno.

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se describe el desarrollo de una serie de catalizadores formados por óxidos de manganeso y mixtos de manganeso y vanadio, con cantidades variables de metales alcalinos (Na y/o K) y sin alcalinos. La síntesis de dichos materiales se consiguió por precipitación o coprecipitación en medio básico, seguido de tratamientos térmicos.

Estos catalizadores mixtos presentan buenas propiedades catalíticas, ya que por un lado, pueden catalizar reacciones a bajas temperaturas entre alcoholes y oxígeno dándose la oxidación parcial de los alcoholes a aldehídos, este aspecto es importante por ejemplo para la síntesis de formaldehído a partir de metanol. Por otro lado, a temperaturas más elevadas pueden catalizar la oxidación total de los mismos sustratos a CO_2 y H_2O lo cual puede resultar de gran interés para la eliminación de estos posibles contaminantes.

2. Objetivos

El estudio de este sistema de óxidos mixtos, intenta combinar las propiedades oxidantes de los óxidos de manganeso con la de los óxidos de vanadio para obtener nuevos catalizadores heterogéneos que podrían servir tanto para la oxidación parcial como total (los óxidos por separado han dado muestra de servir a estos propósitos). Por otro lado, propone dilucidar los mecanismos por los cuales se llevan a cabo estos procesos, relacionando los resultados de evaluación catalítica con las condiciones de preparación, propiedades de superficie y másica de los sólidos y los antecedentes bibliográficos, que permitirán diseñar nuevos catalizadores de un modo racional.

Estos materiales utilizados como catalizadores de oxidación y, en particular, como catalizadores en la oxidación parcial de metanol para producir aldehído, tienen como finalidad combinar la actividad catalítica de ambos metales.

3. Estructura general

La presente tesis se estructura en ocho capítulos. En este primer capítulo, de Introducción, se justifica el estudio de este sistema y se realiza un breve resumen teórico, tanto de catálisis como reacciones y mecanismos de oxidación. Finalizando con la importancia y producción de formaldehído.

En el capítulo II se describen las estructuras, métodos de preparación y características más importantes de los diferentes compuestos de manganeso. Luego se realiza una reseña bibliográfica del uso de estos óxidos como catalizadores de oxidación y de sus minerales.

De manera similar a lo realizado con los compuestos de manganeso, en el capítulo III se detallan los compuestos formados por vanadio (óxidos y minerales). Finalizándolo también con la utilización de los mismos como catalizadores.

En el capítulo IV se introducen generalidades de las distintas técnicas empleadas para la caracterización fisicoquímica y superficial de los catalizadores.

El capítulo V especifica los equipos empleados y las condiciones usadas para realizar la caracterización y la determinación de la conversión y selectividad de los óxidos mixtos sintetizados.

El capítulo VI está dedicado a los resultados y discusiones obtenidos mediante el empleo de las diferentes técnicas de caracterización y la determinación de la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores en la oxidación parcial de metanol.

En el capítulo VII se enumeran las conclusiones generales del trabajo realizado.

Finalmente en el capítulo VIII se reúnen los apéndices en los que se expone información adicional relacionada con la preparación de los catalizadores, gráficos de calibración y de XPS, cálculos adicionales y tarjetas patrones citadas de difracción de rayos X.

4. Fundamentos de la catálisis

4.1 Conceptos generales

Actualmente se reúnen en el término catálisis todos los procedimientos que aceleren una reacción química sin alterar el equilibrio.

El catalizador actúa variando la velocidad para llegar al equilibrio, no modifica la posición del mismo que es una función de los parámetros termodinámicos y de temperatura. La acción del catalizador es por lo tanto puramente cinética.

A lo largo del siglo XX se produjo un crecimiento exponencial de procesos catalíticos, principalmente en el área de la química orgánica, que adquirió especial relevancia por su utilización en la fabricación de polímeros y en el sector de producción de combustibles.

Sin dudas, los procesos catalíticos más importantes industrialmente son aquellos donde reactantes en fase gaseosa se ponen en contacto con un catalizador sólido, con el objeto de transformarlos, de manera rápida y eficaz, en otros productos. En este tipo de sistemas (conocidos como catálisis heterogéneas) se continúa investigando intensamente en la búsqueda de nuevos catalizadores que optimicen la calidad o costo de los productos de la reacción o mejoren sustancialmente el proceso utilizado, incluyendo, en las mismas, las demandas de preservación del medio ambiente.

La catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermediarias entre los reactivos y el catalizador; de esta manera se proporciona un camino nuevo a la reacción, compuesto por una serie de reacciones elementales, esta nueva trayectoria de reacción es a menudo más compleja, sin embargo la suma de energías de activación de los pasos elementales de la reacción catalítica es inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada.

El catalizador interviene al menos en dos etapas en donde se combina y se regenera sucesivamente. La etapa intermediaria, más lenta, impone su velocidad al proceso global.

La *actividad de un catalizador* puede definirse como la velocidad de reacción observada bajo condiciones determinadas (presión y temperatura) referida a algún parámetro característico del catalizador (masa, superficie específica, sitio activo, etc.). Se trata de una medida empírica que permite comparar dos catalizadores similares.

En el mismo sentido, se puede definir la *conversión* como cantidad de sustancia transformada por mol de reactivo determinado.

La *selectividad catalítica* indica la velocidad relativa de dos o más reacciones competitivas en un mismo catalizador. También, acción relativa de un catalizador con respecto a un compuesto de una mezcla reaccionante

La selectividad de un catalizador interviene cuando el sistema a transformar puede evolucionar, bajo las condiciones de operación, en muchas direcciones termodinámicamente posibles.

En general, la selectividad hacia un compuesto determinado (x) a partir de un reactivo A se puede expresar como:

$$S_{x/A} = \frac{\text{cantidad formada de x}}{\text{cantidad desaparecida de A}} = \frac{[x]}{[A]_0 - [A]}$$

Para que un catalizador sea económicamente viable, debe tener una estabilidad mecánica y térmica que le permita operar durante varios ciclos con una alta selectividad al compuesto que se quiere obtener (1). Sin embargo, el catalizador se puede desactivar por reacciones secundarias o por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en las sustancias de partida. Algunos catalizadores se pueden regenerar fácilmente.

4.2 Clasificación de los catalizadores

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La más habitual es la referente a los estados de agregación en que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y homogéneos.

En la *catálisis homogénea* los reactivos y el catalizador forman una sola fase, los intermediarios pueden ser conocidos más fácilmente, las velocidades de transformación son generalmente elevadas y los venenos son inofensivos, además existe un contacto íntimo entre el catalizador y las sustancias reaccionantes.

La *catálisis heterogénea* describe el incremento en la velocidad de una reacción química originada por la presencia de una interfase entre dos fases. El proceso catalítico ocurre en una superficie sólida que está en contacto con la disolución gaseosa o líquida (2).

Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra al interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción. Por lo tanto, la adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea.

Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos, los catalizadores *másicos* en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador y los *soportados*, en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, se deposita en la superficie de otro material, normalmente un sólido poroso que puede ser inerte o no, llamado soporte.

Los 5 pasos básicos que ocurren en la catálisis heterogénea cuando una mezcla gaseosa es pasada a través de un reactor catalítico se pueden describir de la siguiente manera:

- 1) difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador y al sitio activo.
- 2) adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador.
- 3) reacción superficial para producir los productos.
- 4) desorción de los productos
- 5) difusión de los productos fuera del sitio activo

Los pasos 1 y 5 son, en general, rápidos, las velocidades para estos pasos están determinadas por la porosidad y los coeficientes de difusión, mientras que los pasos 2, 3 y 4 son determinados por un fenómeno químico que ocurre a escala molecular. Cualquiera de estos pasos puede representar el más lento del proceso global.

La mayor desventaja de los catalizadores homogéneos radica en la dificultad de separar los catalizadores de los productos. En los procesos de catálisis heterogénea los catalizadores se sacan del sistema automáticamente o son separados por métodos simples tales como el filtrado o el centrifugado.

4.3 Catálisis y Adsorción

Desde el punto de vista macroscópico, la adsorción puede definirse como el aumento de la concentración de uno o varios de los componentes de un fluido (gas o líquido) en la

interfase entre dicho fluido y un sólido (es decir, en la superficie de un sólido). A este sólido se lo denomina *adsorbente* (3). Por convenio, la sustancia adsorbida se denomina *adsorbato*, mientras que cuando permanece en la fase fluida es el *adsortivo*.

Dependiendo del grado de intensidad de las fuerzas atractivas que originan la adsorción, ésta se puede clasificar en:

(a) Adsorción Física o fisorción, el adsorbato está sujeto a la superficie de la molécula por fuerzas de van der Waals relativamente débiles y relacionadas con la condensación. Toma lugar una atracción intermolecular entre sitios de energías favorables y es por consiguiente independiente de las propiedades electrónicas de las moléculas involucradas. El calor de adsorción para la fisorción es de unas pocas Kcal/mol y por consiguiente este tipo de adsorción es estable solo a temperaturas bajas. La fisorción es un fenómeno no específico, y se produce siempre que las condiciones de presión y temperatura sean las adecuadas, entre cualquier adsorbente y cualquier adsorbato.

(b) Adsorción Química o quimisorción, ocurre una verdadera interacción química (fuerzas muy intensas) entre determinados átomos superficiales y la molécula, originando enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie, que modifican el estado electrónico de ambos. La quimisorción se caracteriza por energías de interacción entre la superficie y el adsorbato comparable a la fuerza de los enlaces químicos, y siendo consecuentemente muy fuerte y más estable a elevadas temperaturas que la fisorción. Generalmente, se puede adsorber solo una capa molecular. La quimisorción es la etapa inicial a cualquier proceso catalítico.

4.4 Oxidación Catalítica

Las oxidaciones catalíticas de sustancias orgánicas pueden tener lugar por tres mecanismos de reacción diferentes (4, 5):

I. Autooxidaciones por radicales libres. La descomposición de la molécula de RO_2H en radicales se cataliza por iones metálicos (mecanismo Haber-Weiss) (6).

II. Oxidación de sustratos coordinados a un ion metálico. La reacción transcurre por coordinación al ion metálico obteniéndose como producto el correspondiente sustrato oxidado y la forma reducida del ion metálico, el cual se regenera posteriormente con un

oxidante que puede ser oxígeno molecular o un dador de oxígeno (proceso de transferencia de oxígeno).

III. Transferencia de oxígeno. En este caso la reacción se produce entre un dador de oxígeno y un sustrato orgánico, catalizada por un metal o un catalizador orgánico. La transferencia de oxígeno puede ocurrir a través de intermedios oxometálicos o peroxometálicos

La catálisis con Cr, Mn, y Fe implica la formación de intermedios oxometálicos (7), como ha sido propuesto en las reacciones de epoxidación de olefinas catalizadas por distintos tipos de complejos de Mn (III) (8). Otros elementos como el vanadio pueden actuar a través de uno u otro mecanismo dependiendo del tipo de sustrato (9).

La oxidación de alcoholes implica la pérdida de uno o más hidrógenos (hidrógenos α) del carbono que tiene el grupo $-OH$. En todos los estudios de oxidación se pone de manifiesto que la estructura del grupo funcional resultante depende del tipo de alcohol (primario, secundario, terciario) y en ocasiones de las condiciones en las que se verifica la reacción.

4.5 Propiedades REDOX de los óxidos metálicos

Los catalizadores REDOX son aquellos que en las condiciones de reacción, se someten a reducción y reoxidación simultáneamente (10).

Los óxidos metálicos representan una de las clases de catalizadores sólidos más importantes, ya sea como fase activa o soportados. Los óxidos metálicos son ampliamente usados por sus propiedades ácido-base y REDOX y constituir una gran familia de catalizadores en catálisis heterogénea. Las tres características claves de estos óxidos, que son esenciales para su aplicación en catálisis son: (i) coordinación de átomos superficiales, (ii) propiedades REDOX del óxido y (iii) estado de oxidación de la superficie (10).

El ejemplo más típico del uso de materiales basados en óxidos como catalizadores heterogéneos lo constituye la oxidación parcial (11). La característica fundamental de las reacciones de oxidación parcial es la ruptura de los enlaces C-H y la formación de nuevos enlaces C-O, siendo necesario el oxígeno como agente oxidante, por un lado para su incorporación en la molécula de hidrocarburo, y por otro lado, para la formación de agua durante las distintas etapas de deshidrogenación. La selectividad de este tipo de procesos

viene determinada, en gran medida, por la habilidad del catalizador para formar enlaces C-O sin la ruptura de enlaces C-C, ya que este último hecho conduciría a la formación de cantidades importantes (y no deseables) de óxidos de carbono.

La oxidación parcial selectiva se considera una de las áreas más destacada en la aplicación de tecnologías catalíticas, combinando desafíos científicos con beneficios económicos (12).

Se denomina oxidación catalítica total a la combustión completa de compuestos orgánicos a CO_2 y H_2O . Esta forma de catálisis está adquiriendo creciente importancia, debido a los problemas ambientales originados por las trazas de elementos contaminantes en corrientes gaseosas industriales.

4.6 Mecanismos de las reacciones de oxidación

Las ideas más ampliamente aceptadas respecto del mecanismo de las reacciones de oxidación son las siguientes (13):

1. las reacciones de oxidación selectiva proceden a través de un mecanismo de dos pasos:
 - i) reacción entre el reactante y el óxido, en el que el sitio activo oxida al reactante para dar productos oxigenados dejando el catalizador parcialmente reducido,
 - ii) reoxidación del catalizador reducido por O_2 de la fase gas.

El resultado neto es la transferencia de oxígeno desde una especie a la otra.

2. La reacción ocurre totalmente en un único sitio (cluster). Usualmente, la reacción es esquematizada como una secuencia de pasos elementales y consecutivos.
3. El paso determinante de la velocidad de la reacción controla la velocidad global del proceso. Los otros pasos, incluyendo la desorción de los productos, son significativamente más rápidos y no influyen en el paso controlante.

Resumiendo, la reducción y la reoxidación son un fenómeno relativo y la oxidación del sustrato se realiza a expensas de la reducción de la superficie por pérdida de iones oxidados superficiales y viceversa. Las reacciones REDOX pueden ocurrir sobre la superficie de metales puros, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, etc.

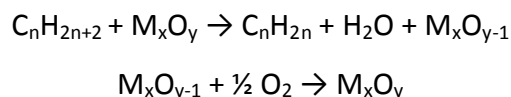
Los procesos REDOX necesariamente deben tener reversibilidad microscópica. Por lo tanto, es ampliamente reconocido que un catalizador oxídico, en el curso de la reacción y

durante la activación, es un sistema dinámico en el que se forman o desaparecen varios centros, involucrando un fenómeno de difusión dentro del catalizador y sobre su superficie. En la mayoría de las reacciones REDOX que ocurren en la superficie de catalizadores oxídicos, la fuente de oxígeno es el de la red del metal oxídico, aunque el oxígeno también puede ser suministrado por la fase gaseosa. El rol principal del oxígeno superficial en estas reacciones es el de un nucleofílico, atacando centros deficientes de electrones en el adsorbato (10).

Principalmente existen tres tipos de mecanismos de reacción comúnmente usados para describir oxidaciones heterogéneas:

1) **Mecanismo Mars van Krevelen**

En 1954 Mars y van Krevelen publicaron los resultados obtenidos del estudio de oxidación de benceno, tolueno, naftaleno y antraceno sobre catalizadores de Vanadio (14). Este estudio consistió en el análisis de la influencia de hidrocarburo y presiones parciales de oxígeno sobre las velocidades de reacción medidas en un reactor de lecho fluidizado. El mecanismo propone que el sustrato es oxidado por el catalizador y no directamente por el oxígeno molecular de la fase gaseosa. El rol de este último (O_2) es regenerar o mantener el estado de oxidación del catalizador. El mecanismo involucra la presencia de dos sitios activos: un sitio catiónico, que oxida al sustrato y otro sitio activo para la reducción del O_2 . (10). De esta manera el hidrocarburo extrae oxígeno de la red de la capa superficial del catalizador, generando un catalizador reducido (el grado de reducción generado durante la acción del catalizador varía), un aspecto importante del mecanismo de Mars y van Krevelen es que el sitio que dejó el oxígeno extraído de la red se vuelve a ocupar por un oxígeno de la fase gaseosa en un proceso de reoxidación (15), este mecanismo se puede traducir en las siguientes reacciones:



El mecanismo de Mars y van Krevelen tiende a ser el más ampliamente aplicado en catálisis heterogéneas de oxidación.

2) Mecanismo Langmuir-Hinshelwood

Este mecanismo contempla que el menor o más lento de los 5 pasos involucrados en una reacción catalizada, es la reacción entre dos especies adsorbidas sobre una superficie catalítica uniforme. La adsorción puede ser sobre un solo tipo de sitio superficial, como se muestra en la figura 1, o cada especie adsorbida puede adsorberse sobre su propio tipo de sitio superficial, pero cada especie adsorbida está en equilibrio termodinámico con la correspondiente fase gaseosa (15).

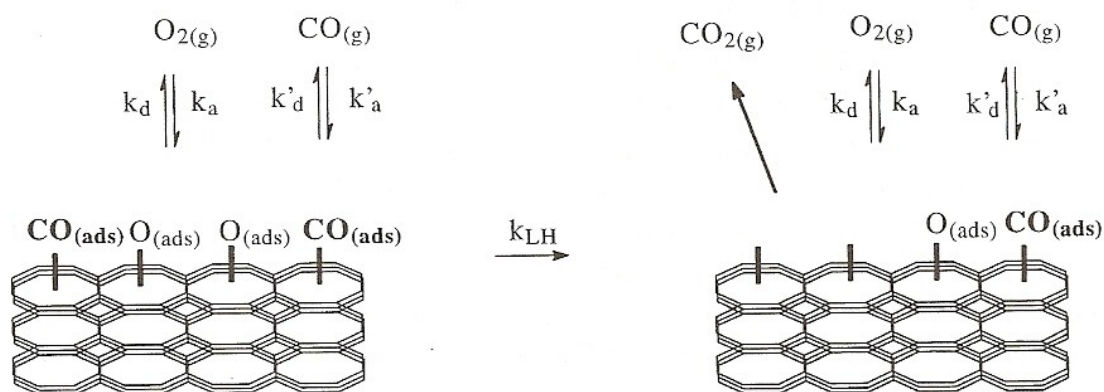


Figura 1: diagrama esquemático del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para la reacción de oxígeno e hidrocarburo adsorbidos sobre un solo tipo de sitio superficial uniforme.

La diferencia entre los modelos de Mars van Krevelen y el de Langmuir-Hinshelwood depende de la naturaleza de los sitios activos formados sobre la superficie del catalizador. El modelo de Mars-Van Krevelen propone un mecanismo de oxidación-reducción en los centros activos mientras que la hipótesis de Langmuir-Hinshelwood postula sitios activos de adsorción sobre los cuales los reactantes interactúan y se transforman en productos.

3) Mecanismo de Eley-Rideal

Se denominan mecanismos de Eley-Rideal, aquellos que consideran que no se adsorben todos los reactantes en la superficie del catalizador. En consecuencia, en la reacción en superficie intervienen sustancias adsorbidas y sustancias no adsorbidas. Los mecanismos

de Eley-Rideal son pues, un subconjunto de mecanismos de Langmuir en el que uno de los reactantes no se adsorbe en el catalizador (16).

En este mecanismo, como se ejemplifica en la figura 2, la fase gaseosa reaccionante (reactivo), CO, no reside sobre la superficie del catalizador durante largos tiempos, alrededor de 10^{-13} segundos, es decir inferior al tiempo requerido para definir un estado fisisorbido. En este tiempo puede ocurrir una reacción simple con especies adsorbidas, O_2 u O apropiadamente cargado en el caso de oxidaciones. Una característica es que la especie adsorbida puede estar en equilibrio con la especie que deriva de la fase gaseosa (15).

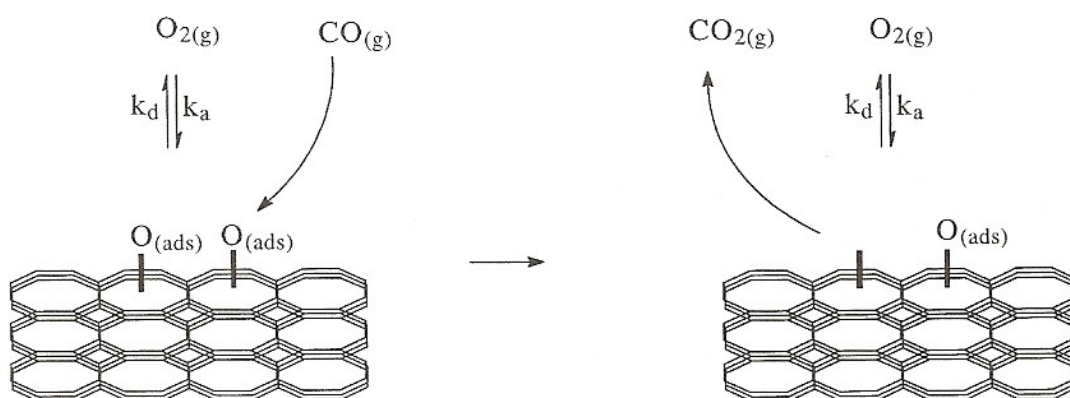
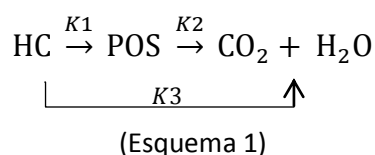


Figura 2: diagrama esquemático del mecanismo de Eley-Rideal para la reacción de una especie (oxígeno), adsorbido sobre una superficie uniforme, con CO reaccionando desde la fase gaseosa.

De forma general, se puede decir que el proceso de oxidación selectiva de una molécula de hidrocarburo comienza con la abstracción de un protón, acompañado por la transferencia de dos electrones, los cuales reducen los cationes de los metales de transición de los catalizadores (10). Este paso es seguido por la adición nucleofílica de un ion oxídico desde la superficie del catalizador a la molécula de hidrocarburo oxidada con la formación de una vacancia de oxígeno en la red cristalina del catalizador, luego la vacancia se llena por un oxígeno de la fase gaseosa con reoxidación simultánea del catión. De esta manera, y como se vio recientemente, el proceso está compuesto por dos pasos separados: oxidación del hidrocarburo por el catión metálico del catalizador y la reoxidación del catalizador por el oxígeno de la fase gaseosa.

Una amplia gama de reacciones de oxidación selectiva ocurren sobre óxidos de metales de transición y metales nobles, incluyendo reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos, oxidación de alquenos, oxidación de alcoholes a aldehídos y la oxidación de alcanos a ácidos.

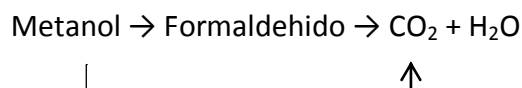
En este sentido, Batiot y Hodnett (17) analizaron el rol de las energías de enlaces de reactivos y productos en la oxidación catalítica selectiva, para determinar si existe una relación entre la estructura de reactivos y productos y la capacidad de los catalizadores para lograr una transformación particular. Ellos postularon una secuencia de reacciones de oxidación selectiva, como pueden verse en el esquema 1.



El producto de oxidación selectiva (POS) tiende a ser metaestable y estar el tiempo suficiente en contacto con el catalizador para ser oxidado completamente a dióxido de carbono y agua, esto se complica debido a que existe un camino alternativo directo desde el sustrato (HC) hacia el producto de oxidación total. Esta situación se dificulta aún más por las diferencias entre los valores de las constantes de velocidades cinéticas (K1, K2 y K3), ya que no están disponibles para todas las reacciones, ni para cada catalizador.

Estos autores (17) junto a O'Malley y Hodnett (18) señalan que todo proceso de oxidación selectiva involucra la activación o ruptura de un enlace carbono-hidrógeno en el material de partida (generalmente un hidrocarburo). Cuanto menor es la entalpía de disociación del enlace C-H se hace más fácil este proceso de activación, en el esquema 1 el valor de K1 es mayor. El valor para K2 está determinado por la entalpía de disociación del enlace más débil C-H o C-C en el producto de oxidación selectiva, y el valor de K3 depende de la entalpía de disociación del enlace C-C más débil del material de partida. La selectividad se convierte en una cuestión de cómo el catalizador puede distinguir, por ejemplo, un enlace C-H en un reactivo y un enlace C-H en un producto. Estos autores concluyen que los mejores sitios activos en los óxidos son capaces de activar selectivamente un enlace C-H en el reactivo en lugar de un enlace C-H similar o un C-C en el producto.

El mecanismo propuesto para la oxidación de metanol a formaldehído sobre catalizadores estaría descrito como:



De esta manera, la formación de productos dependería de las diferentes entalpías de disociación de enlaces C-C y C-H. En este caso el metanol provee una entalpía C-H de 393 kJ/mol. En el formaldehído la entalpía de ruptura C-H es 364 kJ/mol. De acuerdo con los autores mencionados (17, 18), la diferencia de entalpía menor a 30 KJ/mol significa que el CH₃OH puede adsorberse y oxidarse a H₂CO y este a CO₂.

En estudios realizados por Palazzolo y Tichenor (19) y más tarde por Hermia y Vigneron (20) (cada uno trabajó con una amplia gama de sustratos con diferentes grupos funcionales) se estableció el siguiente orden de reactividad: alcoholes > aldehídos > aromáticos > cetonas > alquenos > alcanos.

Lamaita y col. (21) estudiando diferentes óxidos de manganeso como catalizadores de oxidación total de etanol han demostrado que el mismo se adsorbe formando acetaldehído y que este se oxida a CO₂. Más recientemente Peluso y col. (22) determinaron mediante el estudio de las isotermas de adsorción de etanol sobre MnO_x la existencia de dos sitios activos, en los cuales, en uno se adsorbe el etanol y posteriormente se oxida a acetaldehído y este a CO₂, y en el segundo el etanol se adsorbe fuertemente y a alta temperatura se oxida a CO₂.

5. Metanol. Adsorción – Reacción

La oxidación del metanol tiene algunos productos de interés industrial, siendo el formaldehído uno de los más importantes, entre otros tales como el ácido fórmico (HCOOH) y el formiato de metilo (HCOOCH₃).

El metanol se adsorbe en forma de moléculas no disociadas y/o especies metoxi sólo sobre una superficie completamente oxidada. Como ya dijimos anteriormente, los metoxi superficiales, CH₃O_{ads}, son las especies intermedias para la producción de formaldehído y

la ruptura del enlace carbono-hidrógeno es el paso limitante en la reacción de los grupos metoxi superficiales de algunos catalizadores.

Otros estudios de oxidación selectiva de metanol a formaldehído sobre molibdatos férricos y ferrosos; bismuto, cromo, aluminio y molibdatos de heteropoliácidos, demostraron que una amplia gama de molibdatos metálicos son activos y selectivos para esta reacción produciéndose el mismo mecanismo de adsorción y reacción de metanol sobre los diferentes catalizadores (23).

Investigaciones espectroscópicas llevadas a cabo por Sleight y col. (24, 25) demostraron que la quimisorción de metanol sobre MoO_3 resulta de una combinación de mecanismos de adsorción molecular y disociativo. El primero de ellos puede ser considerado como una adsorción física de moléculas de metanol intactas adsorbidas sobre la superficie. La adsorción disociativa es un proceso de quimisorción que involucra la formación de grupos metal-metoxi (M-OCH_3). Estudios posteriores de IR realizados por Croff (26) indicaron que a 100°C las especies de metanol adsorbidas molecularmente son volátiles, mientras que los grupos metoxi superficiales permanecen intactos sobre la superficie del catalizador (MoO_3). Wachs y col. (27-29) demostraron que la adsorción de metanol está fuertemente influenciada por la temperatura y la concentración de metanol en la fase gaseosa. Este mismo autor junto a Burcham (27) concluyeron que el metanol se quimisorbe siguiendo dos caminos diferentes. En el primero de ellos el metanol se adsorbe asociativamente de forma molecular produciendo un enlace Lewis intacto, que permanece estable a temperaturas relativamente elevadas (100 a 200°C como mínimo) y vacío. En el segundo mecanismo el metanol se adsorbe disociativamente formando especies metoxi ($-\text{CH}_3\text{O}$) e hidroxilos superficiales. En ambos casos, el oxígeno del grupo metoxi está coordinado a un catión superficial ácido de Lewis, mientras que en el caso de adsorción disociativa el H del grupo alcohol del metanol también puede coordinarse a un oxígeno superficial básico (anión) o a un hidroxilo superficial (produciendo otros hidroxilos superficiales o agua, respectivamente).

6. Formaldehído. Importancia y Obtención

El formaldehído es uno de los productos químicos más versátiles y es empleado por las industrias químicas, entre otras, para producir un gran número de productos indispensables usados en la vida diaria (30). Las mayores cantidades de formaldehído se utilizan principalmente para dar una amplia gama de condensados (urea-fenólica y resinas de melanina), y, en menor medida, sus derivados. Las propiedades de estos compuestos han sido adaptadas por la industria a un gran número de aplicaciones, tales como la fabricación de maderas laminadas y aglomerados. Otras aplicaciones, como ya se han mencionado son la producción de papeles, pinturas, adhesivos, cosméticos, explosivos, fertilizantes y textiles.

La oxidación catalítica selectiva de metanol representa la ruta más relevante en la que se basa la producción industrial de formaldehído (30). En particular, los procesos industriales utilizados en la actualidad se pueden dividir en: (a) Proceso de catalizador de plata, basado en la oxidación parcial y deshidrogenación con aire en presencia de cristales de plata, vapor, exceso de metanol a presión atmosférica y 680-720°C, (b) Proceso Formox, en el que para la conversión de metanol a formaldehído se utiliza un óxido de metal (Fe-Mo), la oxidación sucede en condiciones de exceso de aire, fundamentalmente a presión atmosférica y 250-400°C. En ambos procesos, se obtiene una conversión del 99% aproximadamente y 92% de selectividad a formaldehído. La baja temperatura de reacción utilizada en el proceso Formox, que permite lograr una alta selectividad a formaldehído, y el método muy simple de la regeneración de vapor, reducen los costos de explotación, y hacen que éste proceso sea fácil de controlar y más atractivo desde el punto de vista industrial (31). Por esta razón, las plantas más comunes (más del 70 %) emplean la oxidación de metanol mediante FORMOX para producir formaldehído. Sin embargo, los catalizadores de hierro - molibdato se vuelven menos activas en presencia de un exceso de metanol y por lo tanto requieren una presión parcial de oxígeno relativamente alta para permanecer activos (32). También fueron propuestos catalizadores que contienen Cu, Zn, Ni, etc., (33). Sin embargo, la estabilidad y la performance catalítica de estos catalizadores los hacen menos favorables para una aplicación industrial. Esto motivó la

búsqueda de nuevos catalizadores con mejores propiedades fisicoquímicas. En términos de actividad y selectividad, se encontraron buenos resultados usando catalizadores metálicos soportados. Entre los catalizadores estudiados estos últimos años, los óxidos de vanadio soportados han recibido mucha atención. Su aplicación se ve fuertemente afectada por la interacción específica entre el óxido de vanadio y el soporte. Algunos autores han comparado las propiedades de dichos óxidos sobre diferentes soportes (por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO), concluyendo que la actividad catalítica y la selectividad de estos catalizadores dependen del soporte utilizado.

7. Trabajos citados

1. **Aguilar Ríos, G. G., Blásquez, J. S.** *Fundamentos de Catalisis*. Alfaomega, (2003).
2. **Thomas J. M., Thomas, W. J.** *Principles and Practice of Heterogeneous Catálisis*. New York (1996).
3. **Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G.** *Adsorption, Ion Exchange and Catálisis*. Elsevier.
4. **Sheldon, R. A.** Chemtech, pág. 566 (1991).
5. **Sheldon, R.A.** Top. Curr. Chem., Vol. 164, pág. 21 (1993).
6. **Sheldon, R. A., Kochi, J. K.** *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. New York : Acad. Press (1981).
7. **Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., Wallau, M., Schucardt, U.** Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 36, pág. 1144 (1997).
8. **Palucki, M., Pospisil, P. J., Zhang, W., Jacobsen, E. N.** J. Am. Chem. Soc., Vol. 116, pág. 9333 (1994).
9. **Sheldon, R. A., van Santen, R. A.** *Catalytic Oxidation, Principles and Applications*. London : World Scientific (NIOK) (1995).
10. **Reddy, B.M.** Redox Properties of Metal Oxides. J.L.G. Fierro. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Florida, USA : CRC Press Taylor & Francis, (2005).
11. **Centi, G., Cavani, F., Trifirò, F.** *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. New York : Kluwer Academic Publishers/ Plenum Press, (2001).
12. Vision 2020, Catalysis Report. [En línea] <http://www.ccrhq.org>.
13. **Busca, B.** Catal. Today, Vol. 27, pág. 457 (1996).
14. **Mars, P., Van Krevelen, D. W.** Chem. Eng. Sci., Vol. 3, pág. 41 (1954).
15. **Hodnett, B. K.** *HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION*. John Wiley & Sons Inc (2000).
16. **Izquierdo Torres, J. F.** *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelona : Universitat Barcelona (2004).
17. **Batiot, C., Hodnett, B. K.** Applied Catalysis A: General, Vol. 137, pág. 179 (1996).
18. **O'Malley, A., Hodnett, B. K.** Catalysis Today , Vol. 54, pág. 31 (1999).
19. **Palazzolo, M.A., Tichenor, B.** Environm. Progr. , Vol. 6, pág. 172 (1987).
20. **Hermia, J., Vigneron, S.** Catal. Today , Vol. 17, pág. 349 (1993).
21. **Lamaita, L., Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H.** Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 61, pág. 114 (2005).

22. **Peluso, A., Pronsato, E., Sambeth, J., Thomas, H., Busca, G.** Appl. Catal.B: Environmental, Vol. 78, pág. 73 (2008).
23. **Machiels, C.J., Sleight, A.W.** *Proceedings of the 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*. Ann Arbor, M.I., Barry, H.F., Mitchell, P.C.H. Climax Molybdenum Co. pág. 411 (1982).
24. **Machiels, C.J., Cheng, W.H., Chowdhry, U., Farneth, W.E., Hong, F.**, Appl. Catal., Vol. 25, pág. 249 (1986).
25. **Farneth, W.E., Staley, R.H., Sleight, A.W.** J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, pág. 2327 (1986).
26. **Croff, R.P.** J. Catal. , Vol. 86, pág. 215 (1984).
27. **Burcham, L.J. and Wachs, I.E.** Catal. Today , Vol. 49, pág. 467 (1999).
28. **Briand, L.E., Farneth, W.E., and Wachs, I.E.** Catal. Today, Vol. 62, pág. 219 (2000).
29. **Burcham, L.J., Briand, L.E., and Wachs, I.E.** Langmuir , Vol. 17, pág. 6164 (2001).
30. **Reuss, G., Disteldorf, W., Grundler, O., Hilt, A.** Formaldehyde. *Ullmann's of Encyclopedia Industrial Chemistry*. Weinheim : s.n., Vol. A11, pág. 619 (1988).
31. **Cozzolino, M., Tesser, R., Di Serio, M., D'Onofrio, P., Santacesaria, E.** Catalysis Today , Vol. 128, pág. 191 (2007).
32. **Chauvel, A., Country, Ph., Maux, R., Petilpas, C.** Hydrocarbons Process, pág. 179 (1973).
33. **Zaza, P.** Tesis Doctoral, Departamento de Química, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland, (1993).

CAPITULO II

Manganeso. Generalidades

1. Química del Manganeso y de sus óxidos

El manganeso se encuentra en la Tabla Periódica en el Grupo VII, Período 4, tiene la configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Se encuentran compuestos con estados de oxidación desde +1 hasta +7, siendo los estados más comunes: +2, +4 y +7.

Química del manganeso divalente, d^5 . El estado divalente es el más importante y en líneas generales es el más estable. En solución acuosa, neutra o ácida, existe como el ion hexaacuoso $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, de color rosa muy pálido, que es bastante resistente a la oxidación. Sin embargo en medio básico se forma el hidróxido $(\text{Mn}(\text{OH})_2)$ y éste se oxida con mucha facilidad aún en el aire.

El óxido de Manganeso (II) es un polvo entre verde grisáceo y verde oscuro. Tiene la estructura de la sal de roca y es insoluble en agua. Forma una extensa serie de sales con casi todos los aniones corrientes, la mayoría son solubles en agua y cristalizan en el agua como hidratos.

El acetilacetonato de manganeso (II) es probablemente un oligómero, pero no se posee información estructural definida al respecto. Reacciona rápidamente con el agua y otros donadores, formando especies octaédricas tal como $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (1).

Química del manganeso (III), d^4 . El producto final de la oxidación del Mn o del MnO entre los 470 a 600 °C es Mn_2O_3 . Este último se descompone a 1000°C dando el Mn_3O_4 (*hausmannita*) de color negro que es una espinela, $\text{Mn}^{+2}\text{Mn}_2^{+3}\text{O}_4$. El Manganeso (III) está presente en otros tipos de óxidos mixtos que incluyen los sistemas alcalinos LiMnO_2 , NaMnO_2 y $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$, este último contiene iones discretos $\text{Mn}_2\text{O}_6^{-6}$.

El ion Mn^{+3} tiene un papel central en las reacciones complejas REDOX de los estados de oxidación superiores del manganeso en soluciones acuosas y se oxida lentamente en agua (1).

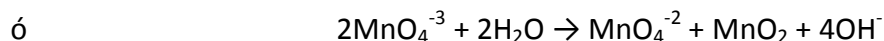
Química del manganeso (IV), d^3 . El compuesto más importante es el óxido MnO_2 , es un sólido que varía del gris al negro y está presente en minerales como la pirolusita, nsutita, holandita siendo por lo general no estequiométrico. Cuando se prepara por la acción del

oxígeno sobre el manganeso a una temperatura alta, posee la estructura del rutilo que se puede observar también en muchos otros óxidos del tipo MnO_2 .

El MnO_2 se obtiene en forma hidratada por reducción del KMnO_4 acuoso en solución básica. Es inerte a la mayoría de los ácidos, excepto cuando se calienta, pero no se disuelve para dar Mn^{+4} ; en cambio funciona como un agente oxidante. El Mn^{+4} está presente en algunos óxidos mixtos (1).

Química del manganeso (V), d^2 . Existen pocos ejemplos comprobados de compuestos en el estado Mn^{+5} , sin embargo estas especies se postulan con frecuencia como intermediarios en la reducción de permanganatos.

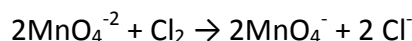
El único compuesto accesible del Mn^{+5} es el manganato (V) de sodio, Na_3MnO_4 , de color azul, que se obtiene por reducción de permanganato con formiato, en hidróxido sódico acuoso concentrado, a 0°C ; se descompone rápidamente a MnO_4^{-2} y MnO_2 en disolución débilmente alcalina, y a MnO_4^- y MnO_2 en disolución ácida (2):



Química del manganeso (VI), d^1 . Los únicos compuestos de manganeso (VI) son los *manganatos*, denominados también manganatos (VI), MnO_4^{-2} , de color verde intenso, que se obtiene por fusión de dióxido de manganeso con hidróxido de sodio o de potasio en presencia de aire o de otros agentes oxidantes. Hasta ahora solo se han aislado dos sales en forma pura: K_2MnO_4 y varias formas hidratadas de Na_2MnO_4 , ambos son de un color verde oscuro. La sal de bario, BaMnO_4 , poco soluble, se puede obtener por precipitación. Los manganatos se obtienen también por acción de los álcalis sobre el permanganato (2):



Este proceso se puede invertir por oxidación electrolítica o por acción del cloro:



El manganato es inestable y se descompone en presencia de ácidos, incluso débiles, como el ácido carbónico:



Por esta razón no se forma en la reducción de permanganato acidificado.

El ion manganato solo es estable en soluciones muy básicas.

Química del manganeso (VII), d^0 . Finalmente, y quizás el más destacado, es el estado +7, caracterizado por ser un agente oxidante muy enérgico

Los compuestos más conocidos son las sales del ion *permanganato* MnO_4^- . Las soluciones de MnO_4^- son intrínsecamente inestables y se descomponen lentamente en solución ácida. En soluciones neutras o ligeramente alcalinas y en la oscuridad, la descomposición es muy lenta.

El permanganato de potasio tiene un amplio uso como oxidante, son solubles en solventes orgánicos y pueden oxidar hidrocarburos y otros materiales.

El Mn_2O_7 , es un óxido explosivo, se obtiene como líquido verde por acción del ácido sulfúrico concentrado sobre permanganato de potasio (2).

Óxidos minerales

La mineralogía del manganeso es complicada debido al gran número de óxidos e hidróxidos formados, en los que habitualmente se produce la sustitución de Mn^{+2} y Mn^{+3} por Mn^{+4} . Cuando el número de oxidación de una cantidad suficiente de iones ha sido cambiado, la estructura se transforma en inestable apareciendo una nueva fase. Las sustituciones producen cambios en la longitud media del enlace Mn-O, con el subsiguiente cambio en el tamaño de la celda unidad, y vienen acompañadas por la sustitución de algunos O^{-2} por OH^- para obtener la neutralidad de carga (3).

Dada la importante variabilidad tanto en el número de oxidación del manganeso como en el contenido en cationes, resulta difícil presentar una fórmula de composición para cada mineral. La mayoría de ellos son compuestos no estequiométricos y, dentro del total, cada elemento puede variar dentro de unos ciertos límites.

El mineral más común es la pirolusita (MnO_2). Siendo otros minerales de interés: hausmannita (Mn_3O_4), birnesita ($\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), bixbyita (Mn_2O_3), criptomelano ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), groutita ($\text{MnO}(\text{OH})$), manganosita (MnO), todorokita ($(\text{Mn}^{+2}, \text{Ca})\text{Mn}_5\text{O}_{11}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), rodocrosita (MnCO_3).

El octaedro MnO_6 es la estructura básica de la mayoría de estos óxidos. Estos 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.

A continuación se describen algunos de estos minerales.

Hausmannita (Mn_3O_4). Este óxido presenta una estructura de espinela distorsionada, $[\text{Mn}^{+2}(\text{Mn}_2^{+3})\text{O}_4]$, donde los cationes Mn^{+2} ocupan sitios tetraédricos y los cationes Mn^{+3} sitios octaédricos. Hay 32 oxígenos y 24 cationes en la celda unidad de la estructura de espinela con los octaedros Mn^{+3} distorsionados. A altas temperaturas cambia a la forma de espinela cúbica (4).

α - Mn_2O_3 . Este óxido presenta una estructura cristalina semejante al mineral bixbyita $[(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3]$. Los átomos de manganeso se encuentran en dos diferentes sitios octaédricos, posee cuatro enlaces Mn-O cortos, y dos más largos. La distorsión es consecuencia probablemente del efecto Jahn Teller provocado por el alto spin d^4 del Mn^{+3} .

Pirolusita (β - MnO_2). En la naturaleza se encuentran varios óxidos de manganeso, pero, como fuente del metal, la pirolusita es la más importante de todos. Generalmente se sintetiza a partir de la descomposición térmica de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ a 180°C durante 48 horas (5). Es el polimorfo del MnO_2 más estable termodinámicamente y más abundante. Posee una red tetragonal, tipo rutilo, formada por cadenas infinitas de octaedros de MnO_6 unidos por los vértices. En la pirolusita un octaedro de una capa se une por los vértices a octaedros de otras capas, generando túneles de dimensión 1×1 demasiado pequeños como para acomodar otras especies químicas, por lo que los análisis químicos demuestran que la composición es muy cercana a MnO_2 (6).

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. Los túneles generalmente se

encuentran vacíos pero en algunas ocasiones pueden contener pequeñas cantidades de moléculas de H₂O. La ramsdellita es un mineral relativamente raro, que naturalmente se encuentra asociado o impurificado con pirolusita (7). Puede ser preparada a partir de la hidrólisis ácida a 90°C de las espinelas LiMn₂O₄ y Li₂Mn₄O₉.

Nsutita (γ -MnO₂). Es ampliamente utilizada industrialmente como contraelectrodo de pilas de Wolf (8). Según McLean y col. (9), los defectos químicos y estructurales son los responsables de las propiedades electroquímicas de la inserción de H⁺ y el aumento de la energía del nivel de Fermi. La teoría electrónica Volkenshtein (10) indica que la actividad catalítica es una función de las propiedades electrónicas de los sólidos, por lo que la fase γ -MnO₂ podría ser un excelente catalizador. De esta manera, Lahousse y col. (11) y Peluso y col. (12) demostraron que el γ -MnO₂ y el óxido Mn⁺³/ γ -MnO₂, respectivamente, son muy adecuados para la eliminación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

De Wolf (8), basándose en estudios de difracción de rayos X de diferentes óxidos de manganeso, propuso que la nsutita está formada por una matriz de ramsdellita donde hay distribuidas estadísticamente unidades de pirolusita.

Chabre y Pannetier (13) informaron alrededor de 14 modificaciones de γ -MnO₂. Este sólido está caracterizado por tres tipos de defectos estructurales:

- desorden de De Wolf, que es la cantidad de unidades de pirolusita distribuidas en la matriz de ramsdellita;
- “micro twinning”, resulta de desplazamientos atómicos producidos por la aplicación de fuerzas mecánicas de corte, o de tratamientos térmicos seguidos de deformación. Ocurre en un plano cristalográfico definido y en una dirección específica que depende de la estructura cristalina (14).
- defectos puntuales como vacancias de Mn⁺⁴, cationes Mn⁺³ reemplazando especies Mn⁺⁴ y OH⁻ a aniones O⁻².

Ellos demostraron que los dos primeros son responsables de su estructura poco cristalina y de las propiedades electroquímicas de γ -MnO₂.

Grupo de holanditas.

Holanditas ($\alpha\text{-MnO}_2$) y criptomelanos pertenecen a este grupo de óxidos de estructuras con túneles, presentan una composición general $A_x(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_8(\text{O},\text{OH})_{16}$ donde A puede ser Ba^{+2} (holandita) o K^+ (criptomelano) (15-18). La ausencia de los cationes grandes, a menudo conduce a la formación de otras formas de MnO_2 , como nsutita en lugar de holandita (19).

Estos óxidos son comúnmente denominados tamices moleculares octaédricos u OMS-2 (en su denominación anglosajona), debido a que 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 $4,6 \times 4,6 \text{ \AA}$ (20), como se muestra en la figura 1.

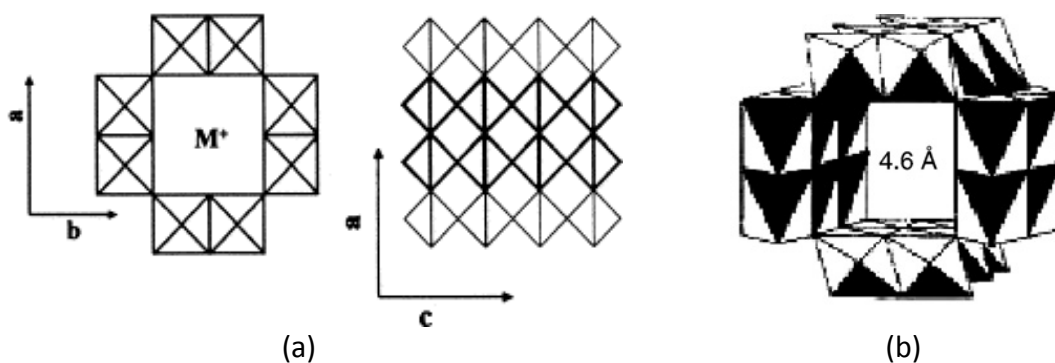


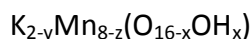
Figura 1: (a) Estructura de holandita, con $\text{M}^+ = \text{K}^+$ o Ba^{+2} (19). (b) estructura de criptomelano tipo K-OMS-2 con un tamaño específico de poro de $4,6 \text{ \AA}$ (21).

Los túneles se encuentran parcialmente ocupados por los cationes grandes mono o 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} (22). En 1950 por estudios de difracción de rayos X, Byström y Byström (23), en un primer momento, determinaron que las estructuras cristalinas de los minerales holandita eran esencialmente tetragonales y en algunos casos estaban distorcionadas a monoclinica.

El criptomelano es un óxido de manganeso tetravalente, de color negro, cuya fórmula general aceptada es $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, aunque posee un rango de composición bastante amplio

para una misma estructura, ya que se producen sustituciones del catión K^+ por otros cationes; del manganeso en estado de oxidación +4 por otros estados de oxidación inferiores y del oxígeno por iones OH^- (3).

Estudios más detallados lo presentan como:



donde: y varía entre 0,8 y 1,3

z varía entre 0,1 y 0,5

x es prácticamente 1

Los criptomelanos pueden ser sintetizados siguiendo diferentes técnicas:

- “High-temperature solid-state”, transformación de birnesita por intercambio iónico a elevada temperatura (16, 24).
- Hidrotérmicamente, mediante reflujo hidrotérmico bajo condiciones ácidas, los compuestos de manganeso (II) son tratados con oxidantes fuertes tales como $KMnO_4$, H_2O_2 , y $K_2S_2O_8$ (25, 26).
- Sol-gel, reducción de $KMnO_4$ con HCl y luego digestión con HNO_3 (27, 28).
- Por oxidación de $Mn(NO_3)_2$ con $KMnO_4$, haciendo reaccionar $KMnO_4$ con una solución de $Mn(NO_3)_2$, posterior secado a $120^\circ C$ y calcinado a $350^\circ C$ (29).
- Reacción por molienda sin disolvente, se somete a molienda $KMnO_4$ y acetato de manganeso (relación estequiométrica 2/3) durante 1 hora, luego se deja 4 horas a $80^\circ C$ en un recipiente hermético, se lava con agua destilada hasta pH neutro y finalmente se lleva a $80^\circ C$ por 12 horas (30).

Debido a su estructura en túneles, estos óxidos de manganeso son usados como cátodos en baterías de litio (31), catalizadores (27) y tamices moleculares, y para inmovilizar cationes radiactivos (32).

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 (33).

Dentro de los túneles pueden encontrarse cationes tales como Ba^{+2} , Na^+ y moléculas de agua, la carga es balanceada por la sustitución de Mn^{+3} por algunos de los cationes Mn^{+4} . Presentan una composición general $(\text{Ba},\text{Na},\text{K})\text{Mn}_5\text{O}_{10}\cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Birnesita. Es uno de los óxidos de manganeso sometidos a mayor controversia en cuanto a su denominación y estructura. Está presente en la naturaleza (suelos, depósitos de minerales, nódulos marinos, etc.) y puede ser producido sintéticamente (hidrotérmicamente, sol-gel, etc.) (34).

Es de color negro y posee estructura laminar construida a partir de láminas de octaedros de MnO_6 que comparten aristas, entre éstas láminas se sitúan cationes, normalmente alcalinos o alcalinos térreos junto a moléculas de H_2O , para compensar el exceso de carga negativa producido por las láminas octaédricas de manganeso (32). La fórmula molecular puede escribirse como $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pero al igual que sucede con el criptomelano, estudios más detallados incluyen cationes extraños dentro de la citada fórmula (35), por lo que dicha fórmula estructural puede escribirse como $\text{A}_x\text{MnO}_{2-y}\cdot z(\text{H}_2\text{O})$, donde A representa el catión interlaminar.

La estructura de las capas intermedias parece consistir en cationes Mn^{+2} y Mn^{+3} coordinados a iones OH^- y moléculas H_2O , conteniendo además cationes extraños como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , tal como se muestra en la figura 2 (34).

Está asumido que las fuertes fluctuaciones en la composición química, así como las desviaciones en la estequiometría se deben a la facilidad que tienen estos compuestos para sustituir tanto los cationes extraños como el H_2O dentro de las capas. El espaciado típico es aproximado a 7 Å, pero tras la hidratación el espaciado puede aumentar hasta 10 Å (buserita). También se ha obtenido e identificado una forma deshidratada con espaciado laminar de aproximadamente 5,5 Å.

Debido a que los iones metálicos internos en la birnesita son intercambiables, los óxidos de manganeso con estructura laminar se aplican en muchos campos, utilizándose como precursores importantes para la síntesis de óxidos de manganeso tipo túnel. Cuando los óxidos de manganeso tipo birnesita son tratados en algunas condiciones favorables de reacción, pueden ser convertidos en óxidos de manganeso tipo túnel con diferentes

tamaños de túneles (36), por ejemplo, tras un tratamiento térmico favorable, a ramsdellita [2x1], holandita [2x2], romancita [2x3], todorokita [3x3] y otros con composición estructural de holandita y pirolusita, con túneles [2x2] y [2x3] (37).

Este óxido puede ser preparado de diferentes maneras, una de ellas es una simple reacción REDOX mediante la técnica sol-gel a partir de permanganato (38); calcinación (39) y reacción hidrotérmica del permanganato (40).

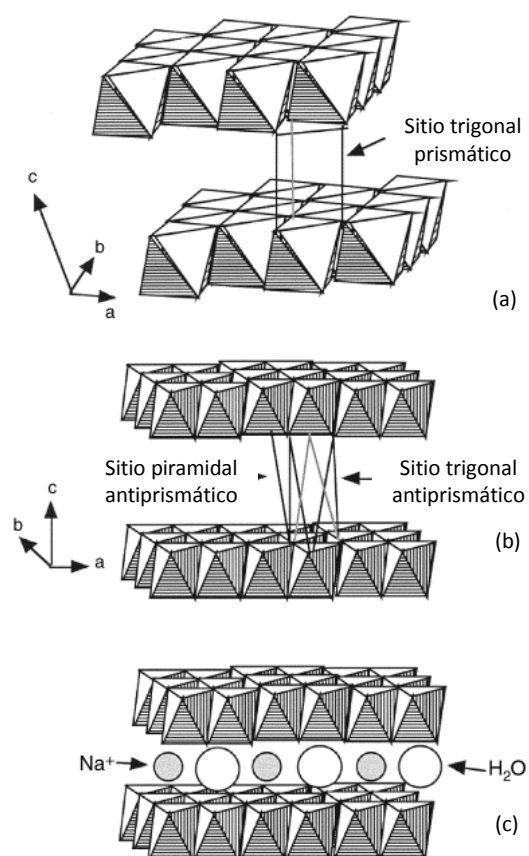


Figura 2: (a) Estructura en capa de birnesita de sodio. Los sitios prismáticos trigonales son ocupados por iones sodio. (b) Estructura en capas de birnesita libre de álcali. El espacio interlaminar define sitios antiprismáticos trigonales y piramidales. (c) Representación esquemática de iones metálicos insertados en sitios interlaminares de una estructura de birnesita hidratada.

Todorokita. Posee una estructura tipo túnel [3x3] construida por triples cadenas de octaedros MnO_6 unidos por los vértices. Dentro de estos túneles se encuentran cationes como Na^+ , Ca^{+2} y K^+ y moléculas de agua (17) (figura 3).

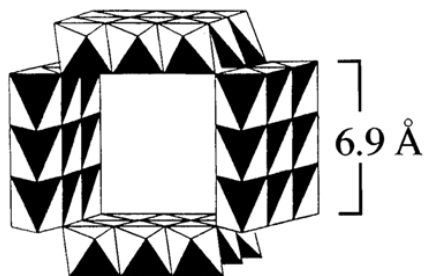


Figura 3: Estructura de túnel de todorokita que muestra la disposición 3x3 de octaedros MnO_6 compartiendo bordes (41).

En estos materiales el manganeso, tiene valencias mezcladas, con estados de oxidación que van desde 3,4 a 3,8.

Posee propiedades interesantes como intercambio catiónico y adsorción molecular, similares a las que presentan las zeolitas y las arcillas por lo que están siendo empleados como tamices moleculares. Generalmente esta fase se denomina OMS-1, de manera similar a lo que ocurría con el grupo de las holanditas.

Estos óxidos de manganeso microporosos tipo todorokita, pueden ser sintetizados oxidando MnCl_2 con KMnO_4 y NaOH (42). O bien siguiendo una ruta que tiene como precursor a la birnesita de sodio, preparada por oxidación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en NaOH acuoso (figura 4) (41).

La birnesita, mediante una reacción de intercambio iónico en la que se incorporan en la capa del óxido de manganeso cationes metálicos tales como Mg^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} o Cu^{+2} , pasa a buserita. Finalmente, por tratamiento hidrotérmico la buserita se convierte en todorokita.

Los óxidos de manganeso tipo todorokita, son de gran importancia en la catálisis heterogénea, ya que como materiales catalíticos poseen túneles microporosos que ofrecen tamaño y selectividad en reacciones químicas. De hecho, los estudios de todorokitas sintéticas han demostrado actividad catalítica en la oxidación de CO (43),

descomposición de H_2O_2 (44), funcionalización de ciclohexano (45), y dehidrogenación de etanol (46).

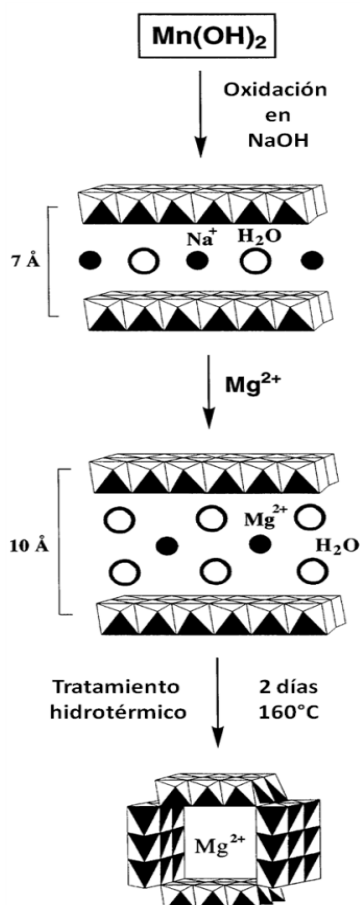


Figura 4: Esquema general de síntesis para la Mg-todorokita.

Espinela ($\lambda\text{-MnO}_2$). Presenta un empaquetamiento cúbico compacto de aniones oxígeno donde el Mn(IV) ocupa sitios octaédricos (47). Este óxido se obtiene a partir de la espinela LiMn_2O_4 por extracción de Li^+ .

2. Caracterización

Las características espectroscópicas de los óxidos de manganeso fueron ampliamente discutidas en la bibliografía (48, 49) mediante la técnica de XPS.

Para la identificación de los diferentes estados de oxidación del manganeso se tienen en consideración tres parámetros (50-53): (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 $2p_{3/2}$ – O $1s$ y; (c) la diferencia de energía entre los picos del Mn $3s$, conocido como splitting múltiple del Mn $3s$ (originado por el acoplamiento entre el hueco $3s$ y los electrones $3d$).

El pico correspondiente a Mn $2p_{3/2}$ generalmente es ancho y asimétrico, por lo que algunos autores (54, 55) sugieren que los dos primeros métodos presentan inconvenientes y no resultan precisos para calcular estados de oxidación. Por lo que, preferentemente utilizaremos el splitting del Mn $3s$ como método para obtener el estado de oxidación del manganeso.

El valor del splitting del Mn $3s$ varía con el estado de oxidación del manganeso: a mayor número de oxidación, menor el valor del splitting del Mn $3s$ (48-52).

En la tabla I se muestran los datos de la energía de enlace de Mn $2p_{3/2}$ y del splitting múltiple del Mn $3s$ para los óxidos de manganeso puros, obtenidos de la bibliografía (55-57).

Tabla I: Características del espectro de XPS de óxidos de manganeso.

Compuesto	Mn $2p_{3/2}$ Energía de Enlace (eV)	Mn $3s$ (eV) ^a Splitting Múltiple
MnO	640,5	5,8
α -Mn ₂ O ₃	641,4	5,4
γ -Mn ₂ O ₃	641,7	5,4
Mn ₃ O ₄	641,4	5,5
α -MnOOH	641,7	5,4
β -MnO ₂	642,3	4,7

^a Los valores de energía de enlace y de splitting múltiple poseen un error de $\pm 0,2$ eV

En general los sólidos sintetizados presentan un estado de oxidación promedio entre 3,5 y 3,9. Sin embargo, de acuerdo a distintos autores (58-61) señalan que un mayor estado de oxidación del Mn podría deberse a la anulación del efecto Jahn Teller, ya que como es

sabido, la distorsión octaédrica favorece al estado +3 y por lo tanto a una disminución del estado de oxidación promedio del Mn.

Además de la variabilidad en la composición química, el estudio de los minerales de manganeso presenta otros problemas, tales como el tamaño de la partícula y el desorden estructural de estos óxidos. Como consecuencia de ello, la técnica de difracción de rayos x, ampliamente utilizada en la caracterización de minerales, no resulta demasiado satisfactoria, debido a que los diagramas obtenidos presentan bandas muy anchas, se dan casos en los que algunas no aparecen y a veces, dentro de una misma especie, se observan variaciones en la posición de algunas bandas de una muestra a otra. Hay que tener en cuenta también el problema de la falta de uniformidad en la nomenclatura de los óxidos e hidróxidos de manganeso, ya que con ella se dificulta la certidumbre en la identificación de los mismos. La espectroscopia infrarroja (IR) se presenta como alternativa o complemento de la difracción de rayos x en la caracterización de estas especies.

Según algunos autores (62, 63), las bandas en la región entre 400 y 800 cm^{-1} pueden ser asignadas a la vibración de red de Mn-O. En general para los óxidos de manganeso de estructura laminar se observan tres bandas fuertes cercanas a 427, 482 y 514 cm^{-1} (64-66). Por su parte, Dai y col (19) sintetizaron un MnO_2 tipo Holandita ($\alpha\text{-MnO}_2$), y lo caracterizaron empleando FT-IR, el espectro resultante se muestra en la figura 5.

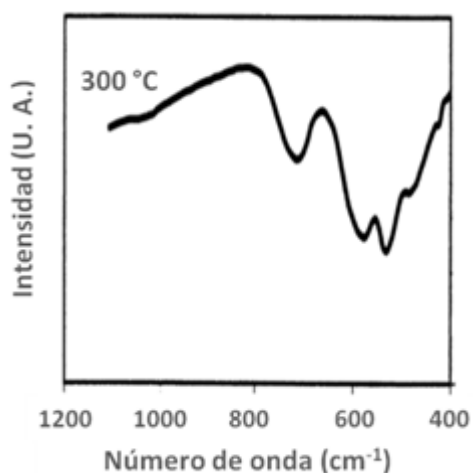


Figura 5: Espectro FT-IR de una Holandita.

En la siguiente tabla (tabla II), se presenta un resumen de las principales bandas obtenidas en el espectro infrarrojo para algunos óxidos de manganeso.

Tabla II: Principales bandas encontradas en IR para óxidos de manganeso.

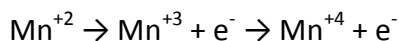
Compuesto	Bandas características en IR (cm ⁻¹)	Referencias
α-Mn ₂ O ₃	490-501 525 580-574 599-605 665 676	(67-69)
Mn ₃ O ₄	356 475 527 594-600 655 843 975	(69, 70)
MnO	258 329 473	(70)
Criptomelano	470 520 525 600 700 1150 3100-3600	(64, 71)
Pirolusita	545 615-618 626	(70, 72)
Nsutita	476 535 570 712-715 800 1068 1633 3500	(64, 70, 71)
Ramsdelita	515 740	(64, 70)
Birnesita	423 477 513 583 635 1630 3200-3500	(64, 70)
Romancita	400 432 461 520 577 716 748	(70)

3. Óxidos de manganeso como catalizadores

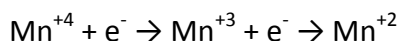
Debido a que los óxidos de manganeso son baratos y no tóxicos, presentan considerable interés científico para su utilización en catálisis heterogénea, remediación de residuos peligrosos y tecnología de pilas recargables (27, 32, 73, 74).

En general, los MnO_x son compuestos que contienen oxígenos de red lábiles en sus estructuras. Sus propiedades catalíticas son atribuidas a la capacidad del manganeso para formar óxidos con variados estados de oxidación (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Mn₅O₈, MnO), y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina.

Debido a la labilidad de su enlace con el oxígeno, el Mn es capaz de actuar tanto como agente reductor



o como agente oxidante



actuando en ambos casos como un componente activo en el sistema REDOX (75).

Los óxidos de Mn resultaron ser catalizadores muy activos para la combustión de algunos compuestos orgánicos (76-79). Distintos autores han detallado ejemplos sobre la actividad catalítica de los diferentes óxidos de manganeso, contemplando reacciones de eliminación de contaminantes tales como COVs, NO_x, CO.

Los COVs junto con los NO_x constituyen los principales contaminantes del aire. La eliminación mediante oxidación catalítica es una buena alternativa cuando deben tratarse grandes volúmenes con bajas concentraciones de COVs. Los óxidos de manganeso, han demostrado buen desempeño catalítico en reacciones de oxidación y tienen la ventaja adicional de poseer menor costo y mayor resistencia térmica (80).

Los óxidos de manganeso tales como β-MnO₂, Mn₂O₃ son utilizados en distintas reacciones de oxidación parcial de alcoholes como butanol, ciclohexanol, alcohol bencílico y fenoles a sus respectivas cetonas y quinonas (81- 87), reacciones de deshidrogenación oxidativa como etilbenceno a estireno (88) propano a propileno (53, 85) y 1-buteno a 1-3-butadieno (84).

Entre los óxidos de manganeso, birnesita y criptomelano demostraron tener alta actividad catalítica para diferentes reacciones, tales como reducción catalítica selectiva de NO_x con NH₃, descomposición de ozono (89) o combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles (56).

También se estudió la actividad de birnesita y criptomelano para la combustión catalizada de hollín en mezclas de gases NO_x/O₂ (90) y en comparación con otros óxidos de manganeso puros disponibles comercialmente (MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄), los dos primeros resultaron ser más activos que los óxidos comerciales.

Catalizadores de manganeso con valencia mixta, donde átomos de manganeso con diferentes estados de oxidación residen en la misma red, tales como Mn₃O₄ (Mn⁺²Mn₂⁺³O₄) y Mn₅O₈ (Mn₂⁺²Mn₄⁺⁴O₈), mostraron ser tan o más activos en reacciones de combustión que los óxidos con átomos de manganeso con una única valencia (MnO₂ ó Mn₂O₃). De acuerdo con Zener (91-94) la presencia en redes sólidas de iones íntimamente acoplados de un metal en particular (en este caso Mn), en diferentes estados de oxidación, facilita las interacciones de intercambio de electrones d-d, que controlan la disponibilidad de

electrones (paramagnetismo) en el material bulk. La exposición de tales cuplas de iones en la superficie ha sido considerado por algunos autores (95-97) para generar un ambiente de movilidad electrónica necesario para obtener una actividad REDOX en la superficie del catalizador. El fuerte paramagnetismo de MnO_x se atribuye al dominio de la fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (Mn^{+3} , $3d^4$) (98).

Parida y col. (99) estudiaron la eliminación de CO utilizando catalizadores formados por distintas fases de dióxido de manganeso ($\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$), concluyeron que la actividad estaba relacionada con la presencia del par $\text{Mn}^{+3}\text{-Mn}^{+4}$, encontrando un orden de actividad decreciente $\gamma > \alpha > \beta$. Peluso y col (12) sintetizaron catalizadores mixtos MnO_x que mostraron una actividad mayor en la combustión de etanol que el catalizador de Mn_2O_3 puro y lo atribuyeron a la presencia del par $\text{Mn}^{+3}\text{-Mn}^{+4}$. Este mismo autor, realizó un estudio de oxidación total de etanol sobre óxidos de manganeso fase criptomelano (OMS-2) (29) obteniendo un porcentaje de conversión de etanol del 50% a 155°C , y basándose en los resultados obtenidos sugirieron que la cantidad de moléculas de etanol adsorbidas y la baja temperatura de desorción de CO_2 detectada, son fenómenos atribuidos a la alta concentración de Mn^{+3} , lo cual podría originar la ruptura del enlace Mn-O y la formación de más especies de oxígeno activo que podrían mejorar el rendimiento catalítico. Mientras que de acuerdo a lo investigado por Stobbe y col. (100) y Shaheen y Selim (101) los sólidos estequiométricos Mn_2O_3 y $\beta\text{-MnO}_2$ poseen una estructura cristalina definida, dando lugar a una actividad catalítica más baja.

Según Bielanski y Haber (102) los óxidos de manganeso, se caracterizan por presentar una alta concentración de centros donores de electrones, debido a que especies ricas en electrones (O^- y O^{2-}) son formadas durante la adsorción de oxígeno. Es sabido que las especies O^- , son las que proveen una oxidación completa, razón por la cual estos óxidos son elegidos como catalizadores de combustión (102-104).

El manganeso bajo la forma de Mn_2O_3 , presenta una mayor capacidad de adsorción de oxígeno por ser un semiconductor tipo-p, lo cual conduce a un aumento en la performance catalítica respecto a semiconductores tipo-n o aislantes (105, 106). Por otro lado, Mc Lean y col. (9) han demostrado que los defectos estructurales y químicos son

responsables de las propiedades electroquímicas por la inserción de H^+ y aumento de la energía del nivel de Fermi.

Otras propiedades catalíticas de los óxidos de manganeso son del tipo estructural, ya que además de generar sólidos con iones de manganeso con más de un estado de oxidación, generan estructuras sólidas amorfas o poco cristalinas, las cuales poseen vacancias que favorecen las reacciones de combustión. Se ha observado que catalizadores cristalinos y con una menor área superficial específica, presentan una actividad catalítica más baja que catalizadores menos cristalinos y con superficie específica más alta (107). Este conjunto de propiedades fisicoquímicas, fueron observadas por Van de Kleut (108). Este autor señaló que la actividad de los óxidos de manganeso puede depender de la fuerza de enlace de los átomos de oxígeno en las capas superficiales de las muestras. Esto ha sido relacionado con que la fuerza de enlace de oxígeno es menor para los óxidos de manganeso que son termodinámicamente menos estables ($\gamma\text{-MnO}_2$ y $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$). Los óxidos termodinámicamente más estables ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$) presentan una estructura cristalina con menos defectos debido a que cristalográficamente tienen una estructura ordenada.

La adsorción de metanol sobre la superficie de catalizadores es un método muy útil para obtener características estructurales de la superficie de óxidos metálicos. Fenocchio y Busca (69) investigaron las propiedades superficiales y REDOX de los óxidos de manganeso, Mn_3O_4 (hausmannita), Mn_2O_3 (bixbyita) y MnO_2 (pirolusita), mediante adsorción de moléculas de metanol por espectroscopía FT-IR, encontrando que la adsorción de metanol sobre los mismos es principalmente disociativa, por lo tanto es posible la utilización de especies metoxi superficiales como test para estudiar la composición superficial y el estado de oxidación de los cationes. Siendo probable que puedan distinguirse los cationes superficiales Mn^{+4} , Mn^{+3} y Mn^{+2} , debido a que el Mn^{+4} causa la oxidación de los grupos metoxi, mientras que los grupos metoxi sobre Mn^{+3} y Mn^{+2} son estables.

En base a estudios de actividad catalítica realizados sobre dióxido de manganeso (tipo OMS-2), diferentes autores (109, 110) demostraron que éstos poseen sitios básicos.

Luo y col. (111) hallaron que la actividad catalítica de la holandita tipo OMS-2 con estructura de túnel (4,6 x 4,6 Å) para la oxidación total de benceno fue mayor que la obtenida para la todorokita, la cual posee una estructura túnel de 6,9 x 6,9 Å, atribuyéndolo a la estructura de túnel especial de OMS-2, representada principalmente por la fuerte afinidad hacia compuestos orgánicos. Recientemente, en otros estudios realizados por estos mismos autores, compararon el efecto de la estructura túnel de los diferentes óxidos de manganeso en la oxidación completa de H₂CO, encontrando que el tipo OMS-2 exhibe mayor actividad catalítica que la pirolusita o la todorokita (112).

Baldi y col (77) emplearon un catalizador de Mn₃O₄ obtenido por precipitación del acetato de Mn, en la combustión de compuestos orgánicos de tres átomos de carbono (propano, propeno, 1-propanol, 2-propanol, propanal, acetona y acroleína), observaron que Mn₃O₄ resultó eficiente y activo en dichas reacciones de combustión, mostrando una producción selectiva de CO₂ cuando operan en exceso de oxígeno, proponiendo que en la combustión de alcoholes tiene lugar un mecanismo de tipo Mars van Krevelen.

El manganeso bajo la forma de óxido es un excelente catalizador principalmente para reacciones de combustión. La presencia de otro elemento en los sistemas catalíticos de manganeso, generalmente potencia sus propiedades catalíticas, lo cual es atribuido principalmente a efectos cooperativos entre manganeso y el otro elemento y/o cambios estructurales (75).

Teniendo en cuenta las conclusiones de los trabajos citados previamente sobre la correlación entre las propiedades fisicoquímicas y cristalinidad, podemos decir, a manera de resumen de este capítulo, que la alta actividad de los catalizadores de óxidos de manganeso puede ser explicada fundamentalmente por:

- (i) la existencia del par Mn⁺³-Mn⁺⁴ y la labilidad de los O de red y
- (ii) la pobre cristalinidad de los óxidos.

4. Trabajos citados

1. **Cotton, A., Wikinson, G.** *Química Inorgánica Avanzada*. México : Limusa, (1998).
2. **Sharpe, A. G.** *Química Inorgánica*. Barcelona : Reverté (1993).
3. **McKenzie, R. M.** The manganese oxides and hydroxides. [ed.] J. B. Dixon y S. B. Weed. *Minerals in soil environments*, págs. 181-193 (1977).
4. **Ezhil Raj, A.M., Victoria, S.G., Jothy, V.B., Ravidhas, C., Wollschläger, J., Suendorf, M., Neumann, M., Jayachandran, M., Sanjeeviraja, C.** *Applied Surface Science*, Vol. 256, pág. 2920 (2010).
5. **Fernandez, J., Desai, B., Dalal, K. J.** *Power Sources* , Vol. 15, pág. 209 (1985).
6. **Bour, W.** *Acta Crystallogr. B*, Vol. 32, pág. 2200 (1976).
7. **Byström, A.** *Acta Chem. Scand.*, Vol. 3, pág. 163 (1949).
8. **De Wolf, P. M.** *Acta Crystallogr.*, Vol. 12, pág. 341 (1959).
9. **McLean, L., Poinsignon, Ch., Amarilla, J., Le Cars, F., Strobel, P.** *J.Mater. Chem*, Vol. 5, pág. 1183 (1995).
10. **Volkenshtein, F.** *The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors*. New York : Pergamon, (1963).
11. **Lahousse, C., Bernier, A., Gaigneaux, E., Ruiz, P., Grange, P., Delmon, B.** *Third World Congress on Oxidation Catal.* pág. 777 (1997).
12. **Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H.** *React. Kinet. Catal. Lett.* , Vol. 80, pág. 241 (2003).
13. **Chabre, Y., Pannetier, J.** *Prog. Solid State Chem.*, Vol. 23, pág. 1 (1995).
14. **Callister, W. D.** *Materials Science and Engineering - An Introduction*. 7ma. Ed. (2007), Wiley. pág. 95.
15. **Balmer, R. B.** *Chimia*, Vol. 35, pág. 53 (1981).
16. **Chen, C. C., Golden, D. C., Dixon, J. B.** *Clays Clay Minex*, Vol. 34, pág. 565 (1986).
17. **Post, J. E., Bish, D. L.** *Am. Miner.*, Vol. 74, pág. 913 (1989).
18. **Tsuji, M., Abe, M.** *Solvent Extr. Ion Exch.* , Vol. 2, pág. 253 (1984).
19. **Dai, J., Li, F. Y., Siow, K. S., Gao, Z.** *Electrochimica Acta* , Vol. 45, pág. 2211 (2000).
20. **Post, J., Von Dreele, R., Buseck, P.** *Crystallogr. B* , pág. 1056 (1982).
21. **Jothiramalingam, R., Viswanathan, B., Varadaraj, T. K.** *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 100, pág. 257 (2006).
22. **Post, J., Bish, D.** *Am Mineral.*, Vol. 73, pág. 861 (1988).

23. **Byström, A., Byström, A. M.** Acta Crystallogr. , Vol. 3, pág. 146 (1950).
24. **Golden, D. C., Dixon, J. B., Chen, C. C.** Clays Clay Miner. , Vol. 34, pág. 511 (1986).
25. **De Guzman, R., Shen, Y., Eeth, E., Suib, S., O'Young, C., Levine, S., Newsam, J.** Chem. Mater., Vol. 6, pág. 815 (1994).
26. **Li, W., Yuan, J., Shen, X., Mower, S., Xu, L., Sithambaram, S., Aindow, M., Suib, S.** Adv. Funct. Mater., Vol. 6, pág. 1247 (2006).
27. **Brock, S., Duan, N., Tian, Z., Giraldo, O., Zhou, H., Suib, S.** Chem. Mater., Vol. 10, pág. 2619 (1998).
28. **Ching, S., Roark, J., Duan, N., Suib, S.** Chem. Mater., Vol. 9, pág. 750 (1997) .
29. **Peluso, A., Gambaro, L., Proncato, E., Gazzoli, D., Thomas, H., Sambeth, J.** Catalysis Today, Vols. 133-135, pág. 487 (2008).
30. **PI0269, CYTED.** *"Tratamiento de Emisiones Gaseosas Industriales de Disolventes para la Protección Ambiental"*. (2005-2008).
31. **Thakeray, M. M.** Prog. Solid. State Chem., Vol. 25, pág. 1 (1997).
32. **Feng, Q., Kanoh, H., Ooi, K.** J. Mater. Chem., Vol. 9, pág. 319 (1999).
33. **Turner, S., Post, J.** Am. Mineral, Vol. 73, pág. 1155 (1988).
34. **Julien, C., Massotb, M., Baddour-Hadjeanc, R., Frangered, S., Bachd, S., Pereira Ramos, J.** Solid State Ionics, Vol. 159, pág. 345 (2003).
35. **Giovanoli, R., Stahli, E.** Chimia, Vol. 24, pág. 49 (1970).
36. **kang, L., Zhang, M., Liu, Z., Ooi, K.** Spectrochimica Acta Part A , Vol. 67, pág. 864 (2007).
37. **Boullay, P., Hervieu, M., Raveau, B.** J. Solid State Chem., Vol. 132, pág. 239 (1997).
38. **Renuka, R., Ramamurthy, S.** J. Power Sources, Vol. 87, pág. 144 (2000).
39. **Komaba, S., Kumagai, N., Chiba, S.** Electrochim. Acta, Vol. 46, pág. 31 (2000).
40. **Chen, R., Whittingham, M. J.** Electrochem. Soc., Vol. 144, pág. 64 (1997).
41. **Ching, S., Krukowska, K., Suib, S.** Inorganica Chimica Acta , Vol. 294, pág. 123 (1999).
42. **Vileno, E., Zhou, H., Zhang, Q., Suib, S., Corbin, D., Koch, T.** J. Catal., Vol. 187, pág. 285 (1999).
43. **Shen, Y., Suib, S., O'Young, C.** J. Catal., Vol. 161, pág. 115 (1996).
44. **Zhou, H., Shen, Y., Wang, J., Chen, X., O'Young, C., Suib, S.** J. catal., Vol. 176, pág. 321 (1998).
45. **Wang, J., Xia, G., Yin, Y., Suib, S., O'Young, C.** J. Catal., Vol. 176, pág. 275 (1998).
46. **Zhou, H., Wang, J., Chen, X., O'Young, C., Suib, S.** Microporous Mesoporous Mater. , Vol. 21, pág. 315 (1998).

47. **Thackeray, M., Rossouw, M., Gummow, R., Liles, D., Pearce, K., De Kock, A., David, W., Hull, S.** *Electrochim. Acta*, Vol. 38, pág. 1259 (1993).
48. **Oku, M., Hirokawa, K., Ikeda, S.** *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 7, pág. 465 (1975).
49. **Zhao, L., Young, V. J.** *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 34, pág. 45 (1984).
50. **Ardizzone, S., Bianchi, C., Tirelli, D.** *Colloids Sur. A: Physicochem. And Eng. Aspects* , Vol. 134, pág. 305 (1998).
51. **Zhang-Steenwinkel, Y., beckers, J., Bliiek, A.** *Appl. Catal. A*, Vol. 235, pág. 79 (2002).
52. **Lee, Y., Lago, R., G. Fierro, J., Cortés, V., Sapiña, F., Martinez, E.** *Appl. catal. A*, Vol. 207, pág. 17 (2001).
53. **Cadus, L., Ferreti, O.** *Appl. Cata. A*, Vol. 233, pág. 79 (2002).
54. **Chigane, M., Ishikawa, M.** *J. Electrochim. Soc.*, Vol. 147, pág. 2246 (2000).
55. **Toupin, M., Brousse, T., Belanger, D.** *Chem. Mater.*, Vol. 14, pág. 3946 (2002).
56. **Barrio, I., Legorburu, I., Montes, M., Domínguez, M. I., Centeno, M. A., Odriozola, A.** *Catal. Lett.*, Vol. 101, pág. 151 (2005).
57. **Peluso, A.** Tesis Doctora, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, (2006).
58. **Reinen, D., Kesper, U., Belder, D. J.** *Solid State Chem.* , Vol. 116, pág. 355 (1995).
59. **Kumar, P. S. A., Joy, P. A., Pate, S. K. .** *J. Phys. B*, Vol. 10, pág. 269 (1998).
60. **Zheng, R.K., Zhu, C.F., Cie, J.Q., Li, X.G.** *Phys. ReV. B*, Vol. 63, pág. 24427 (2001).
61. **Shen X., Ding Y., Liu J., Han Z., Budnick J., Hines W., Suib S.** *JACS*, Vol. 127, pág. 6166 (2005).
62. **Shen, X., Clearfield, A. J.** *Solid State Chem.*, Vol. 64, pág. 270 (1986).
63. **Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H., Ooi, K.** *Langmuir*, Vol. 8, pág. 1861 (1992).
64. **Potter, R., Rossman, G.** *Am. Mineral.*, Vol. 64, pág. 1199 (1979).
65. **Luo, J., Huang, A., Park, S., Suib, S., O'Young, C.** *Chem. Mater.*, Vol. 10, pág. 1561 (1998).
66. **Golden, D., Chen, C., Dixon, J.** *Science*, Vol. 231, pág. 717 (1986).
67. **Boyero Macstre, J., Lopez, E., Amores, G., Casero, R., Escribanol, V., Bernal, E.** *International J. Inorg. Mat*, Vol. 3, pág. 889 (2001).
68. **Nohman, A., Zaki, M., Mansour, S., Fahim, R., Kappenstein, C.** *Termochim. Acta*, Vol. 210, pág. 465 (1992).
69. **Finocchio, E., Busca, G.** *Catal. Today*, Vol. 70, pág. 213 (2001).
70. **Julien, C., Massot, M., Poinignon, C.** *Spect. Acta A*, Vol. 60, pág. 689 (2004).
71. **Fernandes, J., Desai, B., Dalal, V.** *Electrochem. Acta*, Vol. 28 (3), pág. 309 (1983).

72. **Ferraro, J.** *Low Frequency Vibrations of Inorganics and Coordination Compounds*. New York : Plenum Press, (1971).
73. **Manthiram, A., Kim, J.** Chem. Mater., Vol. 10, pág. 2895 (1998).
74. **Thackeray, M. M.** J. Electrochem. Soc. , Vol. 142, pág. 2558 (1995).
75. **Barbero, B. P., Morales, M. M., Garreto, T., Sun Kou, M. R., Picasso, G., Cadús, L. E.** *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. 6, pág. 37 (2008).
76. **Germain, J.E., Perez, R.** Bull. Soc. Chim. Fr., pág. 4683 (1972).
77. **Baldi, M., Fenocchio, E., Milella, F. Busca, G.** Appl. Catal. B , Vol. 16, pág. 43 (1998).
78. **Baldi, M., Milella, F., Ramis, G., Sanchez Escribano, V., Busca, G.** Appl. Catal. A , Vol. 4010, pág. 1 (1997).
79. **Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X. J.** Catal. , Vol. 178, pág. 214 (1998).
80. **Trawczynski, J., Bielak, B., Mista, W.** Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 55, pág. 277 (2005).
81. **Kanungo, S., Parida, S.** Electrochimica Acta , Vol. 26 (8), pág. 1147 (1981).
82. **Jothiramalingam, R., Viswanathan, B., Varadarajan, T.** Catal. Comm. , Vol. 6, pág. 41 (2005).
83. **Goldman, I.M.** J. Org. Chem. , Vol. 34, pág. 1979 (1969).
84. **Krishnan, V., Suib, S.** Journal of Catalysis, Vol. 184, pág. 305 (1999).
85. **Katranas, T., Godelitsas, A., Vlessidis, A., Evmiridis, N.** Microporous and Mesoporous Materials , Vol. 69, pág. 165 (2004).
86. **Makwana, V., Garces, L., Lui, L., Cai, J., Son, Y., Suib, S.** Catal. Today, Vol. 85, pág. 225 (2003).
87. **Mcbride, M.** Soil. Sci. Soc. Am. J., Vol. 51, pág. 1466 (1987).
88. **Cracium, R., Dulamita, N.** Ind. Eng. Chem. Res. , Vol. 38, pág. 1357 (1999).
89. **Dhandapani, B., Oyama, S.T.** Chem. Lett. , pág. 413 (1995).
90. **Atribak, I., Bueno-López, A., Garcia-Garcia, A., Navarro, P., Frias, D., Montes, M.** Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 3, pág. 267 (2010).
91. **Zener, C.** Phys. Rev., Vol. 81, pág. 440 (1951).
92. **Zener, C.** Phys. Rev., Vol. 82, pág. 403 (1951).
93. **Zener, C.** Phys. Rev., Vol. 83, pág. 299 (1951).
94. **zener, C.** Phys. Rev., Vol. 85, pág. 324 (1952).

95. **Ellison, A., Oubridge, J.O.V., Sing, K.S.W.** J. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol. 166, pág. 1004 (1970).
96. **Fahim, R.B., Zaki, M.I., Gabr, R.M.** Powder Technol., Vol. 30, pág. 105 (1981).
97. **Fouad, N.E., KnoÈzinger, H., Zaki, M.I.** Z. Phys. Chem. , Vol. 203, pág. 131 (1998).
98. **Selwood, P.W.** Adv. Catal., Vol. 3, pág. 27 (1951).
99. **Parida, K. M., Kanungo, S. B.** Termochem. Acta, Vol. 64, pág. 131 (1983).
100. **Stobbe, E., de Boer, B, Geus, J.** Catal. Today, Vol. 47, pág. 161 (1999).
101. **Shaheen, W., Selim, M.** Thermochim. Acta, Vol. 332, pág. 117 (1998).
102. **Bielanski, A., Haber, J.** Catal. Rev. , Vol. 19 (1), pág. 1 (1979).
103. **Naccache, C., Tecn.A.J.** Adv. Catal., Vol. 32(2), pág. 77 (1982).
104. **Libre, J.M., Barbaux, Y., Grzybowska,B., Bonnelle, J.P.** React. Kinet. Catal. Lett., Vols. 20 (3-4), pág. 323 (1971).
105. **Dell, R. M., Stone, F. S., Tiley, P. F.** Trans. Faraday Soc. , Vol. 49, pág. 201 (1953) .
106. **Buciuman, F. C., Patcas, F., Hahn, T.,.** Chem. Eng. Proc. , Vol. 38, pág. 563 (1999).
107. **Lamaita, L., Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H.** Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 61, pág. 114 (2005).
108. **Van de Kleut, D.** *Ph. D. Thesis.* Utrecht University (1994).
109. **Cai, J., lui, J., Willis, W., Suib, S.** Chem. Mater., Vol. 13, pág. 2413 (2001).
110. **Xia, G., Tong, W., Tolentino, E., Duan, N., Brock, S., Wang, J., Suib, S.** Chem. Mater., Vol. 13, pág. 1585 (2001).
111. **Luo, J., Zhang, Q., Huang, H., Suib, S.** Microporous Mesoporous Mater. , Vols. 35-36, pág. 209 (2000).
112. **T. Chen, T., Dou, H., Li, X., Tang, X., Li, J., Hao, J.** Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 122, pág. 270 (2009).

CAPITULO III

Vanadio. Generalidades

1. El Vanadio y sus Compuestos

El vanadio es uno de los metales más abundantes, está extensamente distribuido en la corteza terrestre. Forma parte de aproximadamente 152 minerales diferentes.

Alrededor del 5% de la producción anual de vanadio es para catálisis. Los catalizadores de vanadio son usados en la manufactura de importantes químicos (por ej. ácido sulfúrico, anhídrido ftálico) y en la reducción de la contaminación ambiental. Es el metal más importante usado en catalizadores como óxidos metálicos (1).

El vanadio es un elemento químico de número atómico 23 situado en el Grupo V, Período 4 de la tabla periódica de los elementos, tiene la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Los principales estados de oxidación son: +2, +3, +4 y +5, que se encuentran en forma de VO, V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 . Sin embargo el diagrama de fase del vanadio-oxígeno, también incluye óxidos de valencia mixtas conteniendo dos estados de oxidación, tales como V_6O_{13} con V^{+5} y V^{+4} y una serie de óxidos entre VO_2 y V_2O_3 (ej. V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11}), que contienen especies V^{+4} y V^{+3} (2). Estos óxidos de valencia mixta, se forman por defectos de vacancias de oxígenos en los respectivos óxidos superiores. Si el número de vacancias de oxígeno excede un cierto valor, las vacancias tienden a agruparse y formar los llamados planos de corte cristalográficos, como por ejemplo, las vacancias asociadas a lo largo de un plano reticular subsecuentemente son eliminadas por reorganización de unidades de coordinación de V-O (3). Por lo general tienen fórmula $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$.

El **vanadio (V) (d^0)**, puede estar presente en el entorno de coordinación tetraédrico (VO_4), pentaédrico (VO_5) y octaédrico (VO_6) y tiende a formar polioxoaniones (1).

El **vanadio (IV) (d^1)** también es estable y sobre todo está presente en estructuras de coordinación piramidal o pseudo-octaédrico como catión aislado.

Otros estados de oxidación tales como **vanadio (III) (d^2)** y **vanadio (II) (d^3)** son menos estables y solo están presentes bajo condiciones reductoras.

El **pentóxido de vanadio** es un óxido ácido color naranja rojizo, tiene ligera solubilidad en agua y es fácilmente soluble en ácidos. Se disuelve en hidróxido de sodio para dar soluciones incoloras, y en la región altamente alcalina ($\text{pH} > 13$), el ion principal es VO_4^{-3} .

En este óxido los iones vanadio están presentes en octaedros distorsionados. La estructura del V_2O_5 está constituida por bipirámides triangulares VO_5 distorsionadas, ya que cada átomo de vanadio y sus cinco vecinos más cercanos de oxígeno forman pirámides, las cuales comparten sus esquinas, creando cadenas dobles que están conectadas por sus bordes formando cadenas en zigzag. Como resultado, una unidad de óxido de vanadio consiste en un octaedro coordinado VO_6 con tres tipos diferentes de oxígenos que están monocoordinados ($V=O$ (O_1)), dicoordinados (O_2) y tricoordinados (O_3) a átomos de vanadio, con distancias de enlaces V-O diferentes (figura 1) (1, 4). El ion vanadio es ligeramente desplazado del plano basal hacia el vértice de la pirámide, creando un enlace $V=O_{(1)}$ fuerte y corto de 1,58 Å. La distancia $V-O_{(3)}$ en dirección opuesta es mucho más larga (2,79 Å). Las cuatro uniones $V-O_{(2)}$ en el plano basal tienen una longitud de 1,83 Å. Del estudio de la carga neta de los diferentes tipos de oxígenos, se observó que los mismos varían en orden decreciente en la forma $O_1 > O_2 > O_3$.

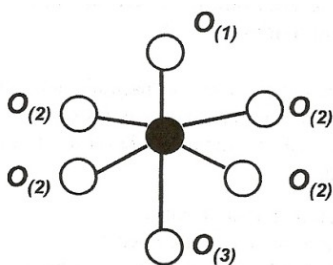


Figura 1: estructura molecular de V^{+5} en cristales V_2O_5 .

El V_2O_5 , es un catalizador poderoso y versátil utilizado ampliamente en los procesos industriales y de aplicación reciente en nanomateriales, mientras que los peroxovanadatos son oxidantes útiles de uso frecuente en la síntesis orgánica (5).

El **óxido VO_2** es de color azul oscuro, se obtiene por reducción moderada de V_2O_5 . Posee la estructura del rutilo distorsionada por la presencia de pares de átomos de vanadio unidos entre sí. El enlace $V=O$, es mucho más corto que los otros enlaces en la unidad VO_6 . Se disuelve en ácidos no oxidantes para dar VO^{+2} azul, el cual aparece en agua como una

bipirámide tetragonal de forma $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$. En medio alcalino, se transforma de color amarillo a marrón ($\text{V}_4\text{O}_9^{-2}$) o en pH altos a VO_4^{-4} (1).

El V_2O_3 es de color negro y se obtiene por reducción de V_2O_5 con hidrógeno o monóxido de carbono, pero es difícil obtenerlo puro, ya que tiene marcada tendencia a volverse deficiente de oxígeno sin cambios en la estructura. Tiene la estructura corindón y es básico, se disuelve en ácidos para dar soluciones del ion acuoso V^{+3} (azul) fuertemente reductoras.

El **VO** es de color gris, posee brillo metálico y buena conductividad eléctrica de naturaleza metálica. Puede disolverse en ácido minerales para dar soluciones de V^{+2} violetas sensibles al aire.

La estructura del V_6O_{13} está compuesta por octaedros deformados que se encuentran compartiendo bordes y esquinas. Éste óxido presenta tres átomos de vanadio y siete átomos de oxígeno que son diferentes entre sí (4).

En el V_3O_7 la coordinación de un tercio de los átomos metálicos es octaédrica (distorsionada) mientras que los restantes tienen solamente cinco átomos vecinos más próximos (6).

Los **minerales de vanadio** representan el más complicado de los sistemas, debido al estado de oxidación variable del vanadio, incluyendo V(III), V(IV), V(V). Algunos de los minerales identificados se listan en la tabla I (7).

Tabla I: Ejemplos de minerales de vanadio.

Mineral	Fórmula
Barnesita	$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hewettite	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Metahewettite	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Huemulite	$\text{Na}_4\text{MgV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Hummerite	$\text{KMgV}_5\text{O}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pascoite	$\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Rossite	$\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Metarossite	$\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un vanadato es un compuesto que contiene un oxoanión de vanadio, en general, en su estado de máxima oxidación (+5). El ion más simple es el vanadato tetraédrico, ortovanadato, $(\text{VO}_4)^{-3}$, que está presente en, por ejemplo ortovanadato de sodio y en soluciones básicas fuertes de V_2O_5 (4). En la nomenclatura química, cuando “vanadato” forma parte del nombre del compuesto, está indicando que el compuesto contiene un anión con un átomo de vanadio central.

Algunos ejemplos de iones vanadatos son (8):

VO_4^{-3} "ortovanadato", tetraédrico.

$\text{V}_2\text{O}_7^{-4}$ "pirovanadato", tetraedros VO_4 compartiendo aristas.

$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{-6}$ "decavanadato", octaedros VO_6 compartiendo bordes y aristas (figura 2a).

$[\text{VO}_3]_n^{-n}$ “metavanadato” cadena lineal VO_3 formada por tetraedros VO_4 compartiendo dos aristas (Ejemplo: NaVO_3 , metavanadato de sodio) (figura 2b).

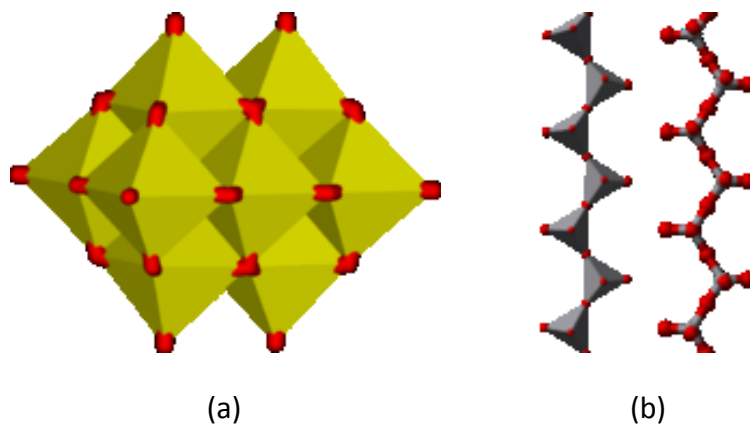


Figura 2: (a) ion decavanadato. (b) cadenas de metavanadatos

Así, el $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ está compuesto por octaedros MnO_6 compartiendo bordes, formando capas $(\text{MnO}_3)_n$ conectadas entre sí por grupos divanadatos ($\text{V}_2\text{O}_7^{-4}$) situados a ambos lados de las cavidades en forma de panel. Todos los átomos de oxígenos de las capas $(\text{MnO}_3)_n$ están compartidos con grupos $\text{V}_2\text{O}_7^{-4}$, los cuales adoptan una conformación alternada con una fracción lineal V-O-V (9).

La polimerización de V(V) como $(VO_4)^{-3}$, en soluciones concentradas da lugar a tres tipos de aniones complejos (7). Si el pH está entre 9 y 13 se forman pirovanadatos $[(V_2O_7)^{-4}$, $(HV_2O_7)^{-3}$, $(H_2V_2O_7)^{-2}]$, para pH de 5 a 9 predominantemente se forman metavanadatos $[(V_3O_9)^{-3}$, $(V_4O_{12})^{-4}$, $(H_2V_3O_{10})^{-3}$, $(HV_3O_{10})^{-4}]$ y en soluciones más ácidas decavanadatos $[(V_{10}O_{28})^{-6}]$. Otros minerales de vanadio pueden precipitarse de la solución, tales como los hexavanadatos basados en polímeros $(V_6O_{16})^{-2}$ que contienen capas distorsionadas de VO_5 y VO_6 (10).

2. Caracterización

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X provee información de los estados de oxidación y del ambiente químico de un determinado átomo, debido a los cambios en las energías de enlace. La información es, sin embargo, limitada, ya que no puede discriminar entre diferentes estructuras de VO_x , otra desventaja son las condiciones de ultra vacío (que puede resultar en la reducción de las especies superficiales de vanadio en la cámara de medición). Por otro lado la técnica proporciona información sólo de la superficie del catalizador (1).

En base a estudios realizados se sabe que la energía de enlace del V2p aumenta con el estado de oxidación del catión vanadio. En la tabla II se muestran algunos valores de energías de enlace para V_2O_5 , VO_2 y V_2O_3 publicados por diferentes autores (9, 11-13).

Medidas de XPS realizadas por Chen y col. (14) mostraron un espectro con seis picos con energías de enlace de 514,7 eV correspondiente al $V^{+4}2p_{3/2}$; 516,8 eV $\rightarrow V^{+5}2p_{3/2}$; 520,9 eV $\rightarrow O\ 1s$ satélite del O^{-2} ; 524,3 eV $\rightarrow V^{+5}2p_{1/2}$; 529,7 eV $\rightarrow O\ 1s$ del O^{-2} y 532,5 eV $\rightarrow O\ 1s\ O^{\cdot}$.

Tabla II: Energías de enlaces para V2p y O1s para óxidos de vanadio

Material	Energía de Enlace (eV)	
	V2p _{3/2}	O1s
V ₂ O ₅	516,9 (11)	529,8
	517,0 (9)	529,8
	517,2 (12)	--
	517,7 (13)	530,5
VO ₂	515,7 (9)	530,0
	516,0 (12)	--
	516,2 (11)	529,9
V ₂ O ₃	515,2 (9)	530,0
	515,7 (11)	530,1
	515,9 (12)	--

La técnica de espectroscopía infrarrojo (IR) provee información sobre la estructura molecular de los catalizadores. Frederickson (15) obtuvo datos espectrales en base a estudios realizados sobre diferentes compuestos de vanadio, tales como óxidos, sales de vanadilos y vanadatos (deca, hexa, meta, piro y ortovanadatos) (Figura 3). Asignó la banda ubicada en la región de 1020 cm^{-1} del espectro del V₂O₅ al estiramiento del enlace V=O, el cual es considerablemente más corto que los otros enlaces de su estructura, y el hombro a 820 cm^{-1} lo atribuyó a las vibraciones de las cadenas poliméricas V-O-V. Mientras que las bandas obtenidas para el espectro del VO₂, no fueron tan intensas como las del pentóxido de vanadio. Para el V₂O₃ obtuvo un espectro pobre con una amplia y débil banda de absorción entre los 1000 y 900 cm^{-1} .

Las bandas características de vibración obtenidas por De Waal (16) en el espectro infrarrojo del NaVO₃ fueron: a 480 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico (V-O-V); a 836 y 911 cm^{-1} asignadas a estiramiento antisimétrico (VO₂) y 940 y 961 cm^{-1} al estiramiento simétrico (VO₂).

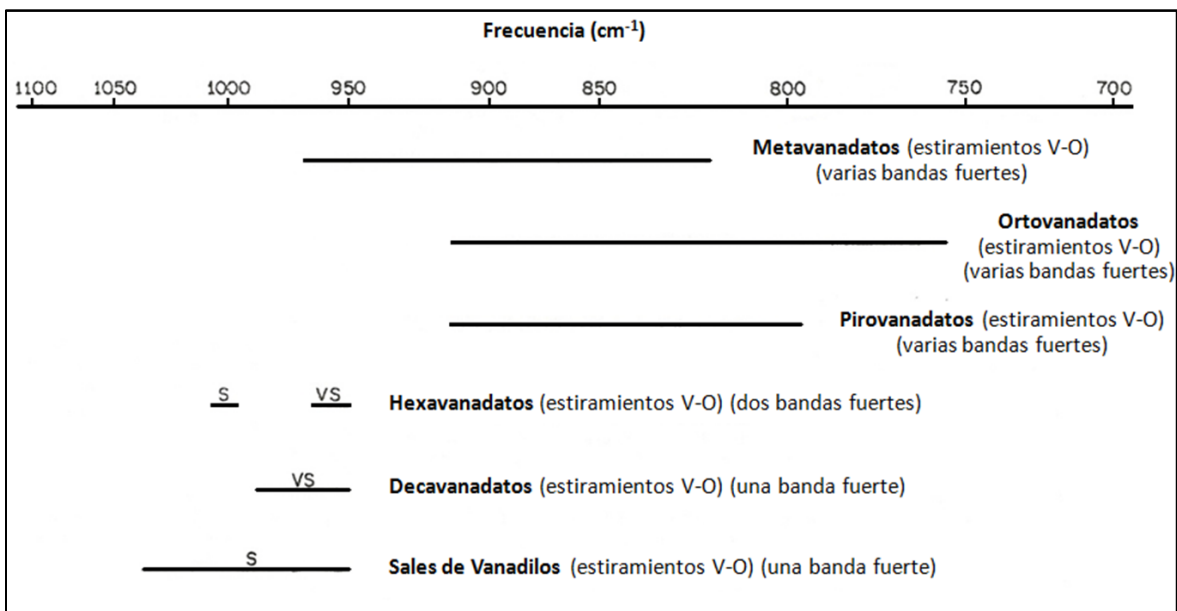


Figura 3: Absorción en el infrarrojo para compuestos de vanadio.

3. Óxidos de vanadio como catalizadores

La mayoría de los catalizadores de vanadio consisten en el óxido depositado sobre la superficie de un soporte. Los óxidos metálicos soportados tienen ventajas tales como mayor resistencia mecánica, mejor estabilidad térmica y mayor área superficial. Sin embargo, el comportamiento catalítico del óxido de vanadio soportado es modificado por la naturaleza del óxido del soporte y la carga del vanadio (17). En base a esto, durante la última década, los científicos catalíticos, demostraron de forma inequívoca que la actividad y selectividad de los catalizadores soportados están significativamente afectadas por las propiedades del material usado como soporte.

Los catalizadores de óxidos de vanadio, son materiales complejos inorgánicos que juegan un rol importante en la catálisis REDOX heterogénea. El pentóxido de vanadio es un catalizador representativo de un grupo de óxidos de los metales de transición 3d, y es activo en la mayoría de las reacciones de óxido-reducción. En algunos casos la selectividad al producto deseado es baja favoreciendo la oxidación total (18, 19).

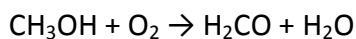
En general, los óxidos de vanadio son excelentes catalizadores usados en la manufactura

de químicos importantes y en la reducción de contaminantes ambientales. De hecho el vanadio es el metal más importante usado en la catálisis de óxidos metálicos (20). Los óxidos de vanadio soportados son catalizadores selectivos en un número de reacciones catalíticas en procesos de oxidación industrial (17, 21, 22). Fueron exitosamente usados para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído (23), oxidación parcial de metano a formaldehído (24-26), oxidación total de benceno (27), oxidación y amoxidación de hidrocarburos aromáticos y la reducción catalítica selectiva de NO_x (28-38).

La diversidad química y la performance catalítica de los óxidos de vanadio están basados en dos factores, (i) la variedad de los estados de oxidación (de +2 a +5) y (ii) las geometrías de coordinación del oxígeno, las cuales pueden ser octaédricas, bipirámides pentagonales, pirámides trigonales, y tetraédricas, que pueden combinarse compartiendo esquinas, aristas y caras, dando lugar a una variedad impresionante de arreglos estructurales. Esta riqueza estructural es la fuente para la existencia de los iones de oxígenos coordinados de manera diferente, lo cual provee un ingrediente importante para las propiedades superficiales físicas y químicas.

Aunque muchas de las reacciones pueden ser catalizadas por óxidos de vanadio soportados, como se mencionó anteriormente, un ejemplo particularmente útil es la oxidación selectiva de metanol a formaldehído (1) ya que ésta reacción catalítica puede ser considerada como una reacción test para otras reacciones de oxidación selectiva.

La oxidación selectiva de metanol puede ser escrita como:



Esta reacción se realiza normalmente a 230°C en un reactor de lecho fijo. Durante la oxidación de metanol a formaldehído, los óxidos de vanadio soportados fueron parcialmente reducidos por la reacción del medio ambiente (39, 40). Además se reveló por espectroscopía infrarrojo la presencia de intermediarios metoxi.

El TOF (turnover frequency), considerado como el número de moléculas de metanol convertidas por sitio superficial de óxido de vanadio por segundo, indica que la velocidad de reacción es de primer orden con respecto a los sitios superficiales del óxido de vanadio,

sugiriendo que la oxidación selectiva de metanol a formaldehído sobre catalizadores de óxido de vanadio soportados es una reacción uni-molecular que requiere solo una especie de óxido de vanadio superficial, que puede ser denominado el sitio catalítico activo.

En la figura 4 se presenta un posible mecanismo de reacción propuesto por Weckhuysen y Wachs (39). Se muestra un proceso de cuatro pasos. En el primero el metanol es quimisorbido sobre la superficie del óxido de vanadio con la formación de un grupo metoxi. En el segundo paso, el enlace C-H del grupo metoxi adsorbido se rompe y se libera el formaldehído. La ruptura del enlace C-H en la unidad V-O-CH₃ es el paso determinante de la velocidad en la oxidación de metanol a formaldehído. El tercer paso en la reacción es la re oxidación del vanadio reducido a V⁺⁵ seguido de la liberación de agua. Éste es un ejemplo típico del mecanismo REDOX Mars-Van Krevelen, en el que la oxidación de hidrocarburos procede de la reducción de un sitio superficial oxidado, que es subsecuentemente re oxidado con el oxígeno molecular de la fase gaseosa.

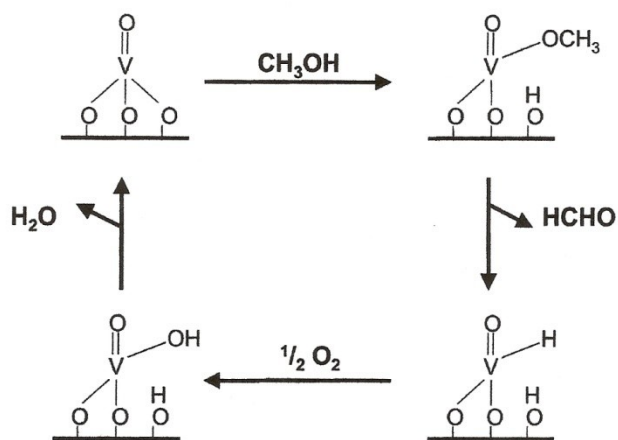


Figura 4: mecanismo de reacción para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído sobre catalizadores de óxidos de vanadio soportado.

Este mecanismo solo representa la reacción principal a formaldehído, sin embargo en investigaciones realizadas por Cozzolino y col. (41) se han encontrado cantidades significativas de otros productos, dependiendo de las condiciones operativas adoptadas. En particular, manteniendo bajo el tiempo de contacto, el producto de reacción principal fue

dimetoximetano, en cambio, al incrementar el tiempo de contacto, se observaba un aumento en la concentración de formaldehído. Este comportamiento es típico en los mecanismos de las reacciones consecutivas, y sugiere que la formación de dimetoximetano y formaldehído se produce en serie, es decir, mediante la reacción inversa de equilibrio más agua, el dimetoximetano se convierte en formaldehído. En base a las observaciones registradas, plantearon un mecanismo para el ciclo catalítico de oxidación dehidrogenativa de metanol (figura 5), que se inicia desde un sitio de vanadio en forma hidratada, (A). El primer paso elemental en este mecanismo es la formación del intermediario metoxi por adsorción disociativa de metanol (B). En el paso siguiente este intermediario se reordena a una especie dioximetilénica superficial, observado espectroscópicamente por Busca (42) con el átomo de vanadio, el cual presenta un enlace hidruro (V-H). El grupo dioximetilénico puede reaccionar con el metanol adsorbido de la fase gaseosa y conducir a la formación de dimetoximetano en dos pasos sucesivos. Luego, cuando la conversión de metanol es elevada y el agua está presente en el sistema en una concentración suficientemente alta, ocurre la hidrólisis (F) y se produce el formaldehído. El sitio catalítico en la forma inicial (A), finalmente se restaura por la eliminación de agua, cerrando el ciclo.

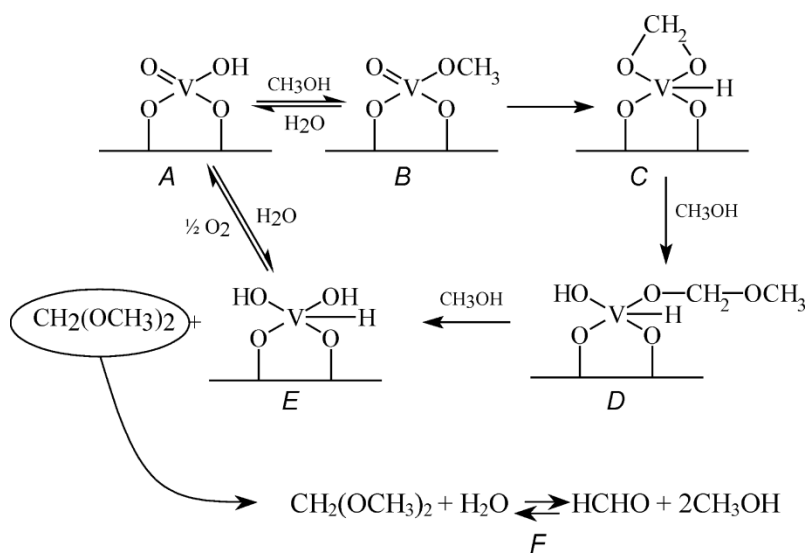


Figura 5. Mecanismo para el ciclo catalítico de oxidación dehidrogenativa de metanol.

Durante años se cuestionó cual es el enlace molecular en el óxido de vanadio soportado responsable de la actividad en diferentes reacciones de oxidación catalítica (43-45). Se pueden distinguir tres tipos de enlaces: enlace terminal $V=O$, enlaces puente $V-O-V$ y $V-O$ -soporte (figura 6).

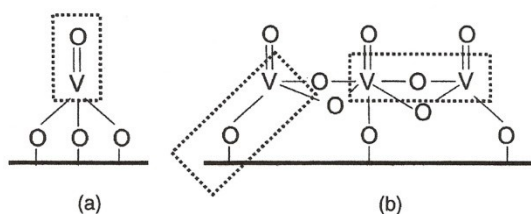


Figura 6: tres posibles enlaces involucrados en la oxidación selectiva de metanol a formaldehído: (a) especie VO_4 monomérica y (b) especies VO_4 poliméricas caracterizadas por enlaces $V=O$, $V-O-V$ y $V-O$ -soporte.

Algunos autores como Ai (46), Anderson (47), Louis y col. (48) y Allison (49) encontraron que el oxígeno terminal ($V=O$) participa en la oxidación de hidrocarburos, mientras que otros autores como Deo y Wachs (50) y Weber (51) sugirieron que los oxígenos que forman parte del enlace puente también están involucrados en reacciones de oxidación.

Witko y col (52) realizaron estudios teóricos referentes al sistema V_2O_5 , analizaron la adsorción de H sobre los tres tipos de oxígenos que se encuentran en la red de V_2O_5 . Ellos construyeron el plano (010) de la superficie con distancias de 1,58 Å para los enlaces $V=O$ y 1,83 Å para los $V-O$ tomando un promedio de los cinco enlaces de este tipo que existen en un monómero. La adsorción del átomo de H la produjeron en forma vertical sobre los distintos oxígenos de la red, concluyendo que una especie OH formada sobre un vanadilo ($V=O$) está fuertemente ligada y sirve como sustracción de H de las especies orgánicas, mientras que en los dos tipos de oxígenos puente (di y tricoordinados a átomos de vanadio) los enlaces son más débiles y pueden desorberse de la superficie.

Busca (42) estudió la adsorción de CH_3OH y de H_2CO sobre catalizadores de V_2O_5 y V_2O_5/SiO_2 , encontrando que el metanol se adsorbe como una especie metoxi sobre ambos catalizadores, mientras que H_2CO se adsorbe débilmente a bajas temperaturas como dioximetileno o polioximetileno.

Sambeth y col. (53) estudiaron la adsorción/oxidación de metanol sobre pentóxido de vanadio. Por análisis de espectrometría de masa de la composición de la fase gaseosa y un estudio de la variación de las propiedades eléctricas de los sólidos, concluyeron que en primer lugar ocurre la adsorción, seguido de la oxidación de metanol a formaldehído, hemimetilal, formiato de metilo, metilal, CO y CO₂, en cantidades que dependen de la temperatura y del tiempo de contacto. Sugirieron un mecanismo de reacción en el cual el metanol primero se oxida a H₂CO. Ésta especie puede desorberse, oxidarse a CO, o condensarse con otra molécula de metanol para dar hemimetilal (figura 7). A su vez, el hemimetilal adsorbido puede oxidarse a formiato de metilo o condensarse con otra molécula de metanol para formar metilal.

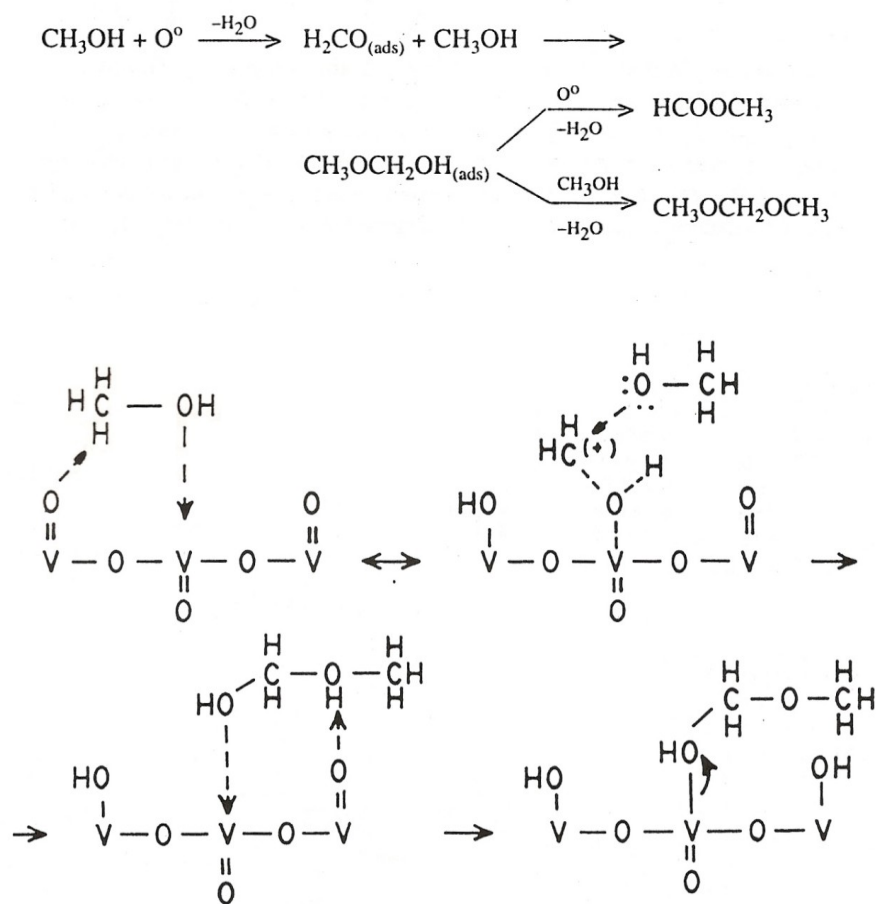


Figura 7: Formación de hemimetilal propuesta por Sambeth y col. (53)

En trabajos posteriores, este mismo autor (54, 55), realizó estudios teóricos y experimentales de la adsorción de metanol sobre el plano (010) del V_2O_5 , determinando que existe una desprotonación del grupo OH del alcohol sobre los oxígenos de la red, mientras que el metanol se adsorbe sobre un ion V como metoxi. La eliminación tiene dos efectos: alta hidroxilación y reducción superficial ($V^{+5} \rightarrow V^{+4}$). Los resultados teóricos confirmaron ambas suposiciones, la eliminación de átomos de H y la formación de grupo metoxi, y demostraron que los oxígenos terminales ($V=O$, O_1) y puentes (O_3) en el plano (010) pueden participar del mecanismo.

Blasco y Lopez Nieto (17) llevaron a cabo la dehidrogenación oxidativa (ODH) de cortas cadenas de alcanos sobre catalizadores de vanadio soportados, concluyendo que los números de coordinación y estados de agregación de las especies superficiales de los óxidos de vanadio soportados y la presencia de sitios ácido-base en los mismos, son factores importantes y deben ser considerados para el desarrollo de catalizadores selectivos en reacciones de ODH.

Los catalizadores VTiO son usados en la industria para la oxidación parcial de hidrocarburos y para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con NH_3 (34). También mostraron buenas propiedades en una variedad de reacciones de oxidación/amoxidación de distintos sustratos orgánicos, tales como alcanos, dienos, alquilpiridinas, tolueno, metanol, etc. (56-64). Briand y col. (65) analizaron la actividad catalítica de V_2O_5 coprecipitado con diferentes concentraciones de TiO_2 . Las pruebas catalíticas se realizaron bajo condiciones integrales y diferenciales. En la primera serie de experimentos (integrales) como productos principales de la oxidación parcial de metanol se obtuvo: formaldehído, formiato de metilo, metilal y CO, CO_2 y dimetil éter en menor concentración. Bajo condiciones de ensayo diferenciales, los resultados mostraron que la actividad catalítica (velocidad de reacción) depende de la concentración de vanadio superficial. A partir del cálculo de TOF se concluyó que tanto la actividad catalítica como la producción de H_2CO disminuyen con la fuerza del enlace $V=O$.

Diversos estudios fueron llevados a cabo para investigar el efecto de compuestos alcalinos u óxidos básicos de V_2O_5 en la performance catalítica de diferentes reacciones (66-69). Generalmente los catalizadores de V_2O_5 bulk y soportados con compuestos alcalinos

mejoran la selectividad a productos de oxidación parcial. Este efecto, principalmente de compuestos de potasio fue explicado por: (i) disminución de los sitios ácidos y/o (ii) cambio en las propiedades REDOX de los catalizadores. Además la adición de potasio influye en la concentración superficial de oxígeno electrofílico (responsable de la oxidación) y de la concentración de oxígeno nucleofílico (responsable de la oxidación parcial) (69). Estudios más recientes de la oxidación parcial de toluenos sustituidos a sus correspondientes aldehídos realizados sobre catalizadores de vanadio conteniendo metales alcalinos, han mostrado que la conversión de tolueno y la selectividad a aldehído cambian con el tamaño del catión alcalino (23). Incrementando el tamaño del catión de Li a Cs disminuye la conversión de tolueno pero aumenta la selectividad a aldehído.

Sobre catalizadores de V_2O_5/Al_2O_3 , con diferentes concentraciones de vanadio se estudió la oxidación total de benceno (70), se observó que el catalizador que contenía mayor concentración de V (20%) fue el más activo en todos los rangos de temperaturas medidos, logrando conversión total a $400^\circ C$ y obteniéndose como único producto formado CO_2 . Además se vio que la velocidad de reacción aumentaba con el incremento en la concentración de V.

4. Trabajos citados

1. **Weckhuysen, B. M., Keller, D. E.** Catal. Today, Vol. 78, pág. 25 (2003).
2. **Kosuge, K.,** J. Phys. Chem. Solids, Vol. 28, pág. 1617 (1967).
3. **Henrich, V., Cox, P.** *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge : University Press (1994).
4. **Cotton, A., Wilkinson, G.** *Química Inorgánica Avanzada*. México : Limusa (1998).
5. **Tracey, A., Willsky, G., Takeuchi, E.** *VANADIUM: chemistry, biochemistry, pharmacology, and practical applications*. Florida : CRC Press Taylor & Francis Group (2007).
6. **Wells, A.F.** *Química Inorgánica Estructural*. Barcelona : Reverté, s.a. (1978).
7. **Frost, R., Erickson, K., Weier, M., Carmody, O.** Spectrochim. Acta Part. A, Vol. 61, pág. 829 (2005).
8. **Greenwood, N. N., Earnshaw, A.** *Chemistry of the Elements* . (2nd ed.) Oxford : Butterworth-Heinemann (1997).
9. **Mendialdua, J., Casanova, R. y Barbaux, Y. J.** Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., Vol. 71, pág. 249 (1995).
10. **Evans, H., Mrose, M.** Acta Cryst., Vol. 11, pág. 56 (1958).
11. **Sawatzky, G. y Post, D.** Phys. Rev. B, Vol. 20, pág. 1546 (1976).
12. **Demeter, M., Neumann, M. y Reichelt, W.** Surf. Sci. , Vols. 454–456, pág. 41 (2000).
13. **Silversmit, G., y otros.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 135, pág. 167 (2004).
14. **Chen, Y., Xie, K., Liu, Z.** Appl. Surf. Science, Vol. 126, pág. 347 (1998).
15. **Frederickson, L. D.** Anal. Chem., Vol. 35 (7), pág. 818 (1963).
16. **De Waal, D.** Mar. Res. Bull, Vol. 26, pág. 893 (1991).
17. **Blasco, T., Lopez Nieto, J. M.** Appl. Catal. A: General, Vol. 157, pág. 117 (1997).
18. **Reddy, B.M.** Redox Properties of Metal Oxides. [aut. libro] J.L.G. Fierro. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Florida, USA : CRC Press Taylor & Francis (2005).
19. **Ioffe, V., Patrino, I.** Sov. Phys. Solid State, Vol. 10, pág. 639 (1968).
20. **Weckhuysen, B. M., Keller, D. E.** Catal Today, Vol. 2811, pág. 1 (2002).
21. **Albonetti, S., Cavani, F., Trifiro, F.** Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 38, pág. 414 (1996).
22. **Centi, G.** Appl. Catal. A: General, Vol. 147, pág. 267 (1996).
23. **Burchman, L., Deo, G., Gao, X., Wachs, I.** Top. Catal. , Vol. 11/12, pág. 85 (2000).
24. **Bañares, M.A., Alemany, L.J., Granados, M.L., Faraldos, M, Fierro, J.L.** Catal. Today, Vol. 33, pág. 73 (1997).
25. **Parmaliana, A., Fursteri, F., Mezzapica, A., Scurrill, M.S., Giordano, N.** J. Chem. Soc., Chem. Commun., pág. 751 (1993).
26. **Herman, R.G., Sun, Q., Shi, C., Klier, K., Wang, C.B., Hu, H., Wachs, I., Bashin, M.** Catal. Today, Vol. 37, pág. 1 (1997).
27. **Vassileva, M., Andreev, A., Dancheva, S.** Appl. Catal., Vol. 69, pág. 221 (1991).
28. **Hucknall, D. J.** Selective Oxidation of Hydrocarbons. New York : Academic Press (1974).

29. **Wainwright, M. S., Foster, N. E.** Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 19, pág. 211 (1979).
30. **Dadyburjor, D. B., Jewur, S. S., Ruckenstein, E.** Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 19, pág. 293 (1979).
31. **Gellings, E. J., Bond, G. C.** Catalysis-Specialist Periodical Reports. Londres. G. Webb, pág. 105 (1985).
32. **Kung, H. H.** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 25, pág. 171 (1986).
33. **Bond, G. C., Tahir, S. E.** Appl. Catal., Vol. 71, pág. 1 (1991).
34. **Centi, G., Perathoner, S., Trifiró, F.** Res. Chem. Intermed., Vol. 15, pág. 49 (1991).
35. **Oyama, S. T.** Res. Chem. Intermed., Vol. 15, pág. 165 (1991).
36. **Deo, G., Wachs, I. E., Haber, J.** Crit. Rev. Surf. Chem., Vol. 4, pág. 141 (1994).
37. **Corma, A., Iglesias, M., Sanchez, F.** Catal. Lett., Vol. 39, pág. 153 (1996).
38. **Lee, C. W., Lee, W. J., Park, Y. K.** Catal. Today, Vol. 61, pág. 137 (2000).
39. **Weckhuysen, B., Wachs, I.** *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. San Diego : H.S. Nalwa, Academic Press, Vol. 1, pág. 613 (2001).
40. **Deo, G., Wachs, I.** J. Phys. Chem., Vol. 95, pág. 5889 (1991).
41. **Cozzolino, M., Tesser, R., Di Serio, M., D'Onofrio, P., Santacesaria, E.** Catalysis Today, Vol. 128, pág. 191 (2007).
42. **Busca, G. J.** Mol. Catal., Vol. 50, pág. 241 (1989).
43. **Wachs, I., Deo, G., Weckhuysen, B., Andreini, A., Vuurman, M., De Boer, M., Amiridis, M., J.** Catal., Vol. 161, pág. 211 (1996).
44. **Wachs, I., Jehng, J., Deo, G., Weckhuysen, G., Gulians, G., Benzinger, J.** Catal. Today, Vol. 32, pág. 47 (1996).
45. **Wachs, I., Jehng, J., Deo, G., Weckhuysen, G., Gulians, G., Benzinger, J., Sundaresan, S. J.** Catal., Vol. 170, pág. 75 (1997).
46. **Ai, M. J.** J. Catal., Vol. 77, pág. 279 (1982).
47. **Andersson, A. J.** Solid State Chem., Vol. 42, pág. 263 (1982).
48. **Louis, C., Tatibouët, J., Che, M. J.** J. Catal., Vol. 109, pág. 354 (1988).
49. **Allison, J., Goddard, W. J.** Catal., Vol. 92, pág. 127 (1985).
50. **Deo, G., Wachs, I. J.** Catal, Vol. 129, pág. 307 (1991).
51. **Weber, R. J.** Phys. Chem., Vol. 98, pág. 2999 (1994).
52. **Witko, M., Hermann, k.** *New developments in selective oxidation*. [ed.] Cortés Corverán / Vic Bellón. Elsevier. pág. 36 (1993).
53. **Sambeth, J., Gambaro, L., Thomas, H.** Adsorpt. Sci. Technol., Vol. 12, pág. 171 (1995).
54. **Sambeth, J., Juan, A., Gambaro, L., Thomas, H.** Ads. Sci. Technology, Vol. 15, pág. 517 (1997).
55. **Sambeth, J., Juan, A., Gambaro, L., Thomas, H.** J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 118, pág. 283 (1997).
56. **Slinkard, W. E., Degroot, P. B.** J. Catal., Vol. 68, pág. 423 (1981).
57. **Bond, G. C., Sárkány, A. J., Parfitt, G. D. J.** Catal., Vol. 57, pág. 476 (1979).
58. **Lars, S., Anderson, J. J.** Chem. Soc. Faraday Trans., Vols. 1, 75, pág. 1356 (1979).

59. **Andersson, A., Lundin, S. T.** J. Catal, Vol. 65, pág. 9 (1980).
60. **Andersson, A., Andersson, S.L.T.** Solid State Chemistry and Catalysis. [ed.] R. K., Brazdil, J. F. Grasselli. Washington, DC : Copyright, ACS Symposium Series, Vol. 279, pág. 121 (1985).
61. **Grzybowska, B., Czerwenska, M., Sloczynski, j.** Catal. Today, Vol. 1, pág. 157 (1987).
62. **Deo, G., Wachs, I.** J. Catal., Vol. 146, pág. 323 (1994).
63. **Busca, G., Elmi, A. S., Forzatti, P.** J. Phys. Chem., Vol. 91, pág. 5263 (1987).
64. **Elmi, A., Tronconi, E., Cristiani, C., Martin, J., Forzatti, P., Busca, G.** Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, pág. 387 (1989).
65. **Briand, L., Gambaro, L., Thomas, H.** J. Catal, Vol. 161, pág. 839 (1996).
66. **Ponzi, M., Duschatzky, C., Carrascull, A., Ponzi, E.** Apl. Ctal. A: Gen., Vol. 169, pág. 373 (1998).
67. **Ono, T., Tanaka, Y., Tekeuchi, T., Yamamoto, K.** J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 159, pág. 293 (2000).
68. **Martin, A., Bentrup, U., Wolf, G.** Appl. Catal. A: Gen., Vol. 227, pág. 131 (2002).
69. **Bulushev, D., Kiwi Minsker, L., Zaikovsklapina, O., Ivanov, A.y, V.,.** Appl. Catal. A: Gen., Vol. 202, pág. 243 (2002).
70. **Ferreira, R., de Oliveira, P., Noronha, F.** Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 29, pág. 275 (2001).

CAPITULO IV

Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales

1. Introducción

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador tanto en el bulk como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo una reacción química.

La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura (bulk y superficial).
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

Composición química y estructura. Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el bulk y en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

Textura y propiedades mecánicas. Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.

Actividad catalítica. Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

Aunque existe una gran variedad de técnicas usadas para la caracterización de sólidos y superficies, presentaremos una breve descripción de las técnicas empleadas en la presente tesis.

2. Difracción de Rayos X (DRX)

2.1 Conceptos generales

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química (1).

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la

profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura (figura 1):

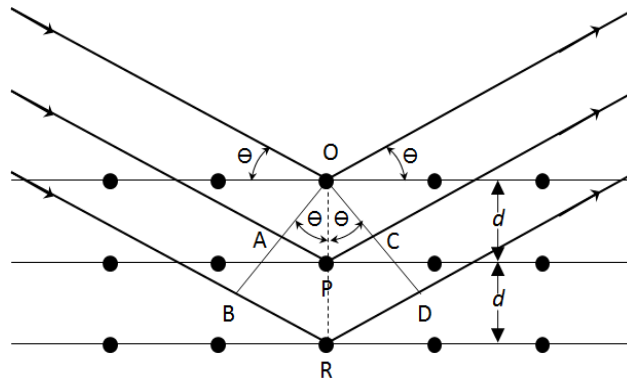


Figura 1: Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En ésta ecuación llamada *Ecuación de Bragg*, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2 d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

2.2 Técnica de Difracción

2.2.1 Preparación de la muestra:

La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y, por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

2.2.2 Colocación de la muestra

Las muestras adecuadamente pulidas, o en polvo alisadas, van colocadas en un porta-muestra que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el dispositivo del equipo. El difractómetro consta de un detector móvil de rayos X que para cada ángulo 2θ registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material.

2.2.3 Interpretación de los diagramas de difracción

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos.

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material (composición, color, punto de

fusión, clasificación mineralógica, densidad) y las condiciones en que se hizo la difracción (información bibliográfica). Hasta el 2005 este archivo contenía diagramas de más de 477000 materiales de referencia. Las bases de datos están disponibles en CD-ROM.

Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, la identificación se hace más difícil. En este caso se utilizan varias combinaciones de las líneas más intensas hasta encontrar una coincidencia.

Los materiales producen picos de difracción cuyas anchuras se relacionan con el tamaño de los cristales. Los materiales con cristales muy desarrollados producen picos bien definidos, y los menores a 1 μm generan picos de difracción anchos y hasta domos.

3. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

3.1 Conceptos generales

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0,78 a 1000 μm . según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo **cercano**, **medio** y **lejano**; en la tabla se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Las más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz

de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados (1).

3.2 El espectrofotómetro de Infrarrojo

Los instrumentos para la medida de la absorción en el infrarrojo requieren una fuente de radiación continua y un detector sensible a la radiación, en el infrarrojo.

Fuente Global, es una barra de carburo de silicio de 5 cm de longitud y 0,5 cm de diámetro. Se calienta eléctricamente hasta temperaturas de 1500 K. Tiene una radiación estable entre 1 y 40 μm ($10000 - 250 \text{ cm}^{-1}$).

Detector fotoconductor: Consisten en una delgada película de un material semiconductor colocada sobre una superficie de vidrio no conductora y sellada en una cámara al vacío para proteger al semiconductor de la atmósfera. La absorción de radiación impulsa

electrones de valencia no conductores a estados conductores de mayor energía, disminuyendo así la resistencia eléctrica del semiconductor. Se colocan en serie un fotoconductor, una fuente de voltaje y una resistencia; el descenso de voltaje en la resistencia está relacionado con la intensidad de la radiación electromagnética

Espectrofotómetro con transformada de Fourier: En la figura 2 se muestra un esquema óptico de un espectrofotómetro basado en la **transformada de Fourier**. En él se observa que el rayo infrarrojo es generado en la fuente A y posteriormente colimado y dirigido hacia el interferómetro C por medio de un espejo fijo B.

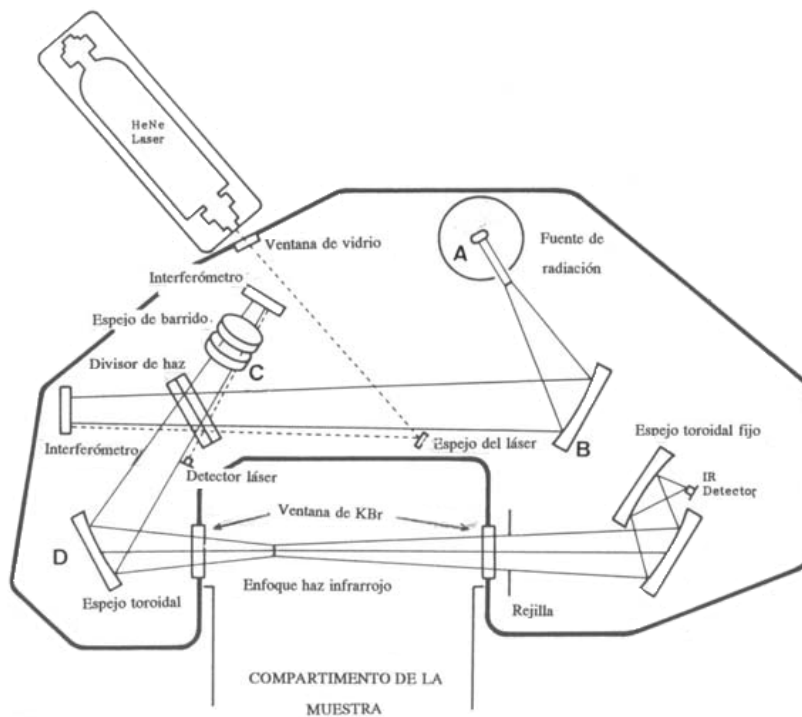


Figura 2: Diagrama de un espectrofotómetro por transformada de Fourier

El rayo del láser de Helio-Neón sigue a la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil y para conocer la longitud de onda a la que se produce la absorción de radiación.

A la izquierda del compartimento de la muestra se encuentra un espejo ajustable D que conduce el rayo procedente del interferómetro a la muestra. Desde el compartimento de la muestra el rayo llega, a través de una rendija, a un detector.

4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

4.1 Conceptos generales

La espectroscopía de electrones para el análisis químico proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados.

La figura 3 muestra una representación esquemática del proceso físico implicado en XPS, donde las tres líneas más bajas designadas por E_b , E'_b y E''_b , representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia.

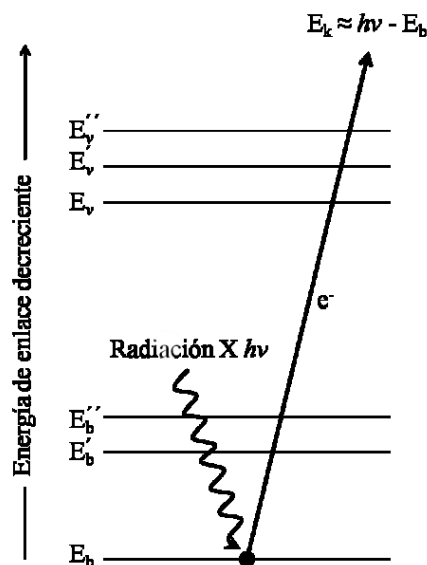
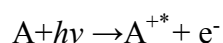


Figura 3: esquema del proceso de XPS.

Como se muestra en la figura 3, uno de los fotones de un haz monocromático de rayos x de energía conocida como $h\nu$ desplaza a un electrón (e^-) de un orbital K de energía E_b . La reacción se puede representar por:



Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y A^{+*} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva más que A.

La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La *energía de enlace* del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - w$$

En esta ecuación w es la llamada *función de trabajo* del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de w . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón que ha sido emitido.

4.2 Aplicaciones de XPS

Las aplicaciones más importantes de la técnica de XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).

Un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de las muestras. Con una fuente $K\alpha$ de magnesio o aluminio, todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Normalmente un espectro general abarca un intervalo de energías cinéticas desde 250 a 1500 eV, que corresponde a energía de enlace entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica

tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos los picos están bien resueltos, y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0,1 %.

4.3 Desplazamientos químicos y estados de oxidación

Cuando se examina uno de los picos de un espectro en general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición de máximo depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Las energías de enlaces aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta (1).

5. Microanálisis por Sonda de Electrones (EDS)

5.1 Conceptos generales

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å). Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación).

La gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas. Actualmente se han desarrollado equipos que permiten la evaluación cuantitativa de la topografía superficial haciendo uso de la estereoscopía.

La figura 4 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y un microsonda electrónico de barrido. Se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones, pero mientras que el

microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X.

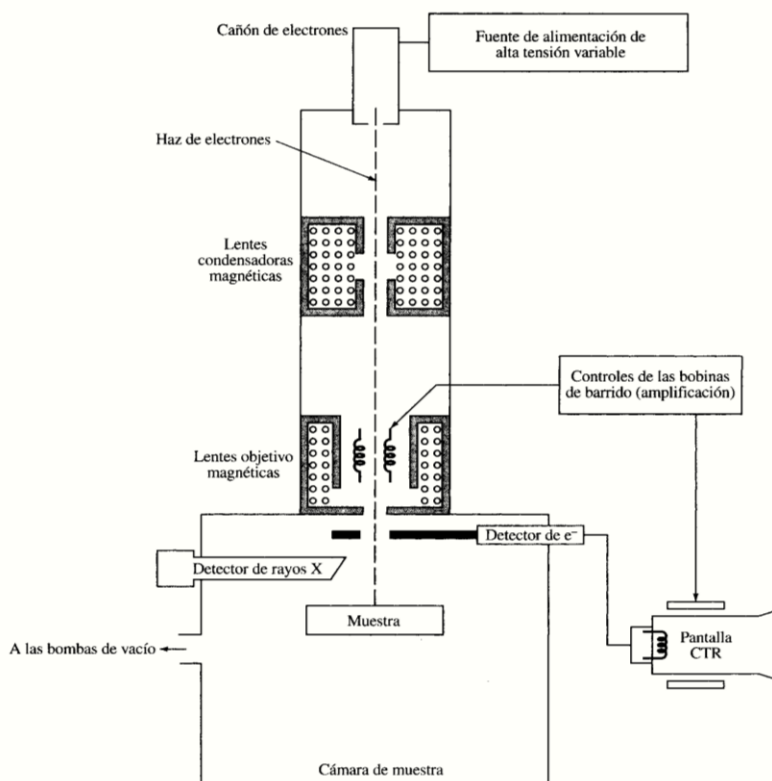


Figura 4: Esquema de un microscopio electrónico de barrido

Los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm.

Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección y , así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada y que permite controlar la intensidad en un punto determinado del tubo de rayos catódicos (CRT). De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra (2).

Una importante cualidad de la técnica SEM es la facilidad para la preparación de las muestras.

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño por radiación. Metalizados de Au o de Au/Pd son los más frecuentes por ser estos materiales muy buenos conductores del calor y la electricidad.

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías, *dispersiones elásticas* (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía) y *dispersiones inelásticas* (cambios en la energía de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección). Ésta interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo dan lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra (3).

5.2 Capacidad analítica del microscopio

Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy). De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en el espécimen.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. Así la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente.

Para que los procedimientos de corrección desarrollados para análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones (4).

6. Área Superficial Específica (S_{BET})

6.1 Conceptos generales

La caracterización de un catalizador incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante.

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (5, 6) es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (a)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P₀ es la presión de saturación del N₂ a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (b)$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0,162 nm²) (6).

7. Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

7.1 Conceptos generales

La Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR) es una técnica termo-analítica, frecuentemente usada para caracterizar las propiedades químicas superficiales de catalizadores. Está basada en la adsorción química de un gas sobre un sólido y la posterior desorción mediante un aumento progresivo de la temperatura.

Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la que

se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie.

En la superficie de los sólidos, generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción y posterior reacción, no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interactúa con el adsorbato con fuerza desigual. De esta manera, la desorción de los productos desde los distintos centros se producirá a diferentes temperaturas.

La TPSR permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido, así como la cantidad relativa de ellos.

7.2 Procedimiento experimental

Los ensayos de quimisorción y TPSR, para los estudios realizados en esta tesis, se efectuaron con el equipo que se presenta en la figura (figura 5).

Se usaron dos detectores: una celda catarométrica (shimadzu GC-8A) la cuál fue utilizada como detector en tiempo real y un Espectrómetro de Masas Quadrupolar Balzers QMG 112A, que monitoreó la composición de las sustancias desorbidas.

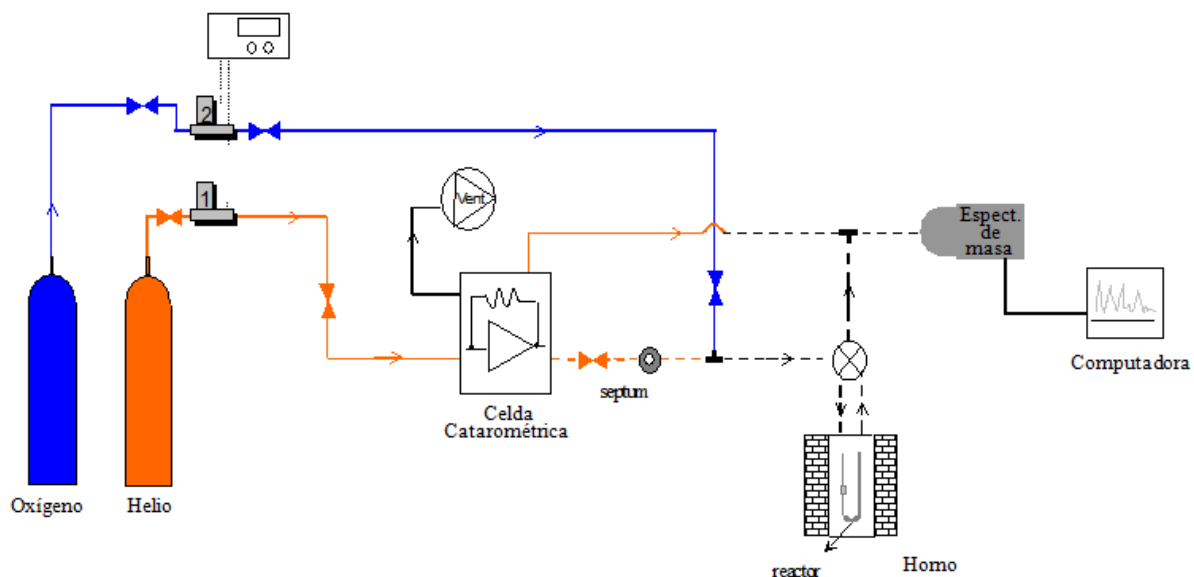


Figura 5: Diagrama de flujo del equipo usado para TPSR. (---) líneas de calentamiento.

El sistema posee un flujo controlado de oxígeno de alta pureza para el pretratamiento y helio de 99,9990 % de pureza, como gas carrier para los estudios de adsorción-desorción.

La muestra a ensayar se coloca en el reactor en forma de U, ubicado dentro del horno eléctrico, cuya velocidad de calentamiento se controla y registra en una computadora. Las líneas que conectan el septum y el espectrómetro de masas se calientan a 120°C para mantener el reactivo (alcohol) y los productos en fase gaseosa.

Para la adsorción química se realiza una serie de inyecciones de una cantidad conocida del reactivo en la corriente de gas inerte (He) que pasa a través del lecho del catalizador en fase gaseosa, hasta saturación de la superficie, se sabe que se llegó a saturar la superficie cuando el detector (celda catarmétrica) indica que la cantidad total de inyecciones subsiguientes pasan a través de la muestra sin ninguna pérdida de reactivo. La temperatura a la que se realiza la adsorción es aquella a la que sólo ocurre quimisorción. La misma es monitoreada in situ a través del espectrómetro de masas y de la celda de conductividad, que detecta el alcohol no adsorbido y/o las posibles especies desorbidas desde la muestra (transientes).

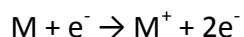
Una vez que el reactivo es quimisorbido sobre la superficie de los sitios activos se realiza el TPSR, aplicando temperaturas crecientes sobre la muestra. A una cierta temperatura la energía de calentamiento excede a la energía de unión y las especies quimisorbidas o sus productos de reacción superficial se liberan. Si los sitios activos tienen más de una energía de activación, las especies se desorberán a diferentes temperaturas.

Las moléculas desorbidas entran al flujo del carrier inerte y son llevadas al detector (espectrómetro de masas) que mide la concentración del gas. Mediante un monitor se observa una gráfica con las diferentes cantidades de adsorbato en función de la temperatura.

La identidad y cantidad de las sustancias desorbidas a cada temperatura se puede determinar por el espectrómetro de masas.

Un espectrómetro de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa (7). Posee tres componentes fundamentales:

- *Fuente de ionización*, donde se generan los iones a partir de las sustancias químicas a analizar. La ionización de la muestra se consigue por bombardeo mediante electrones (e^-) según el proceso:



- *Analizador de masa*, diferencia los iones generados en función de su relación masa/carga (m/e).
- *Detector*, produce una señal eléctrica amplificada para cada uno de los iones generados.

Así, es necesario ionizar las moléculas a través de la ionización electrónica, que se basa en el bombardeo de las mismas con electrones (7).

Una vez generados los iones pasan al *analizador*, siendo el más usado el denominado cuadrupolo. Este analizador (figura 6) se compone de 4 barras alargadas conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos a los que se le aplica un voltaje variable y, para un voltaje dado, sólo los iones con una relación m/e determinada presentarán una trayectoria estable y podrán ser detectados (iones resonantes) mientras que el resto son neutralizados por las barras y expulsados del cuadrupolo por la bomba de vacío.

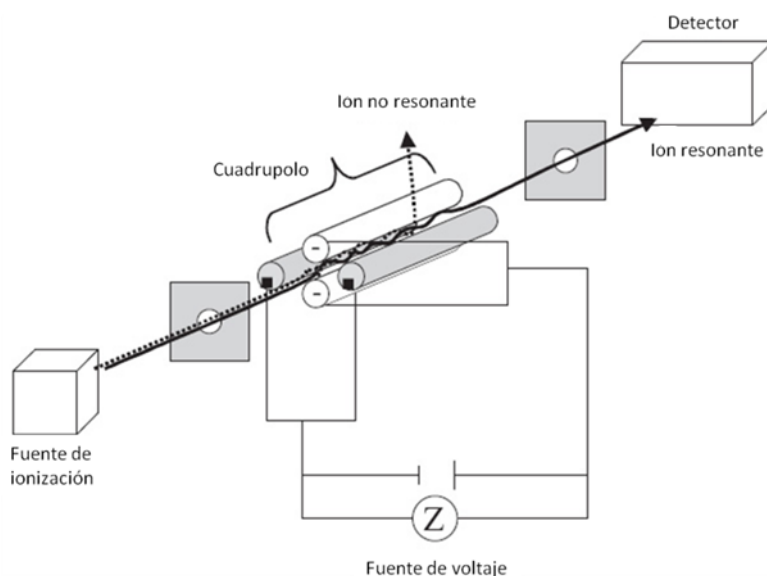


Figura 6: esquema del funcionamiento de un cuadrupolo.

8. Actividad – Selectividad

8.1 Procedimiento experimental

El equipo empleado para estudiar la conversión de metanol (figura 7) está constituido principalmente por:

- Un saturador termostatzado **(2)** que contiene el reactivo. La temperatura del mismo se controla mediante un baño criostático.
- Un reactor **(3)**, donde se coloca la muestra, formado por un tubo en U de vidrio Pyrex, calefaccionado por medio de un horno eléctrico cilíndrico debidamente aislado térmicamente. El control de temperatura se realiza por medio de una termocupla adosada al reactor que se encuentra conectada a un programador y controlador de la temperatura. El catalizador se encuentra en uno de sus brazos, entre dos capas de lana de vidrio que lo soportan.
- Un caudalímetro de burbujas colocado al final del recorrido que mide el flujo de aire.

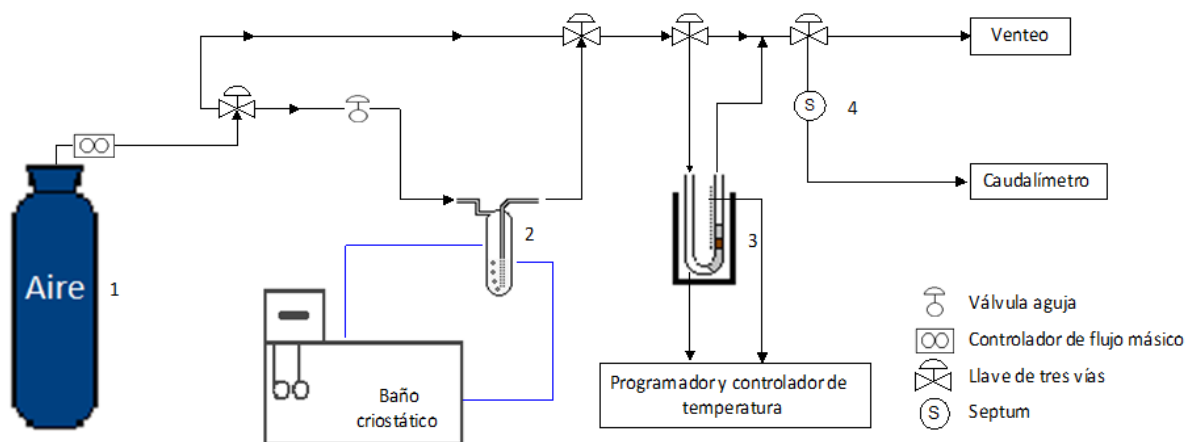


Figura 7: Diagrama de flujo del equipo empleado para medir la conversión de metanol por los catalizadores.

La corriente de aire del cilindro **(1)** pasa a través de un regulador de presión (controlador de flujo másico) y el caudal se ajusta con una válvula aguja para ingresar en el saturador

(2). La corriente de aire saturada con el metanol bajo estudio se dirige hasta una válvula de tres vías que permite el pasaje de la corriente hacia el reactor (3) o hacia el venteo.

Una vez que la corriente de aire saturada con el metanol sale del reactor, pasa a través de una cañería calefaccionada a 120°C para evitar condensaciones de los productos. Esta cañería, contiene en su trayecto un septum (4) por el cual se realiza la toma de muestra sacando, con una microjeringa una cantidad de 1 ml de fase gaseosa e inyectándolo en el espectrómetro de masas. El mismo monitorea las sustancias de salida y los guarda en una computadora. Mediante un programa comercial se graficó la variación de la intensidad de las diferentes masas en función de la temperatura, se calculó el área y por medio de la calibración previa los moles generados de cada producto de reacción.

9. Trabajos citados

1. **Skoog, D.A., West, D.M.** *Analysis Instrumental*. Madrid : Mc Graw Hill (2001).
2. **Goldstein, J.I., Yakowitz, H.** *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion microprobe Analysis*. New York : Plenum Press (1977).
3. **Reimer, I.** *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*. New York : Springer, vol. 45 (1985).
4. **Wells, O.C.** *Scanning Electron Microscopy*. New York : McGraw-Hill (1974).
5. **Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.** J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pág. 309 (1938).
6. **Gregg, S.J., Sing, K.S.W.** *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London : Academic Press, 2ed (1982).
7. **Hoffmann, E., Stroobant, V.** *Mass Spectrometry. Principles and Applications*. Paris : Jonh Wiley & Sons LTD, 2nd Ed. (1999).

CAPITULO V

Síntesis y Caracterización de los catalizadores

1. Síntesis de los Catalizadores

1.1. Introducción

La preparación de catalizadores sólidos ha sido considerada por muchos como un “arte”, y para un catalizador dado puede especificar procedimientos detallados que parecen ser necesarios para lograr las propiedades deseadas y su reproducibilidad.

Los catalizadores heterogéneos se producen principalmente por los procesos convencionales de: mezclado, impregnación y precipitación. Las operaciones unitarias involucradas en el proceso de preparación incluyen el mezclado de soluciones, la precipitación, el lavado, la filtración, el secado, la calcinación y en algunos casos el último paso es la molienda (para producir un en fino polvo) o el procesado (para producir pellets).

Las temperaturas de *secado* se encuentran entre los 50 y 120 °C. Inicialmente el material poroso está saturado con una cierta cantidad de líquido, de tal forma que una fina capa del mismo cubre la superficie externa, el secado primero evapora el líquido superficial (etapa 1) y luego el de los poros. El vapor que se genera en los poros incide en la evaporación del líquido hacia afuera (etapa 2). Luego el líquido libre en los poros vaporiza y, solamente el agua adsorbida permanecerá en los poros (etapa 3). Por último esta agua se removerá por secado hasta el nivel de humedad final deseado (etapa 4). Así, el secado de los poros procederá en etapas, siendo los poros más pequeños los últimos en secar.

En la etapa final de la preparación, el precursor catalítico se convierte a su forma activa por reacción o por *calcinación* a temperaturas por encima de los 200°C. En la calcinación se afectan las propiedades físicas y químicas del catalizador, cambiando el tamaño del poro y la distribución del tamaño del poro, tamaño del grano, etc. La calcinación se lleva a cabo en aire o en una mezcla gaseosa, con lo cual se busca descomponer las sales produciendo las correspondientes fases activas.

Operacionalmente el secado y la calcinación se diferencian por la temperatura, mientras que el primero ocurre generalmente alrededor de los 100°C, la segunda se da a temperaturas partiendo de 200°C hasta 1200°C (1).

Las muestras utilizadas en el presente estudio han sido preparadas por precipitación y coprecipitación obteniéndose óxidos de manganeso y manganeso-vanadio con distintas concentraciones de $V/(V+Mn)$ ($\sim 0,12$; $\sim 0,20$; $\sim 0,30$) y diferentes contenidos en Na y K. Se prepararon cuatro series de estos sólidos con cationes (sodio, potasio y sodio + potasio) y sin cationes, cuyas nomenclaturas son $MnO_x(X)$ (cuando no contienen vanadio) y $MnVY(X)$ (con vanadio) siendo $Y=12$; 20 o 30 según la relación $V/(V+Mn)$ y $X = Na$ y/o K o ac (sin alcalinos).

1.2. Catalizadores $MnO_x(ac)$ y $MnVY(ac)$

Se disolvió en metanol y a temperatura ambiente cantidades adecuadas de acetilacetato de vanadilo (IV) $(C_5H_7O_2)_2VO$ y acetilacetato de manganeso (III) $((C_5H_7O_2)_3Mn)$, para obtener muestras con las concentraciones esperadas de $V/(V+Mn)$ (0,00; 0,12; 0,20 y 0,30) cuyas denominaciones son: $MnO_x(ac)$; $MnV12(ac)$; $MnV20(ac)$ y $MnV30(ac)$ respectivamente.

El cálculo para la preparación se realizó teniendo en cuenta la solubilidad de acetilacetatos en metanol (0,064 gr/ml). Las cantidades usadas se detallan en el Apéndice I.

Una vez disueltos, se precipitaron por hidrólisis agregando agua destilada en agitación a temperatura ambiente. Se calentaron a 60 °C hasta evaporación completa del alcohol y para completar la hidrólisis, manteniendo el volumen constante por el agregado de agua. Se dejó agitando en frío durante aproximadamente 16 hs para favorecer el crecimiento de las partículas y se filtró.

El secado de todos los sólidos se realizó en estufa a 100°C durante 48 horas.

Finalmente se efectuó la calcinación de los mismos en un horno diseñado para permitir un flujo continuo de O_2 y conectado a un sistema de calentamiento que permitió variar la temperatura (figura 1), de manera de obtener muestras con distintas temperaturas de calcinado (hasta 500°C) durante 4 horas de exposición a cada una.

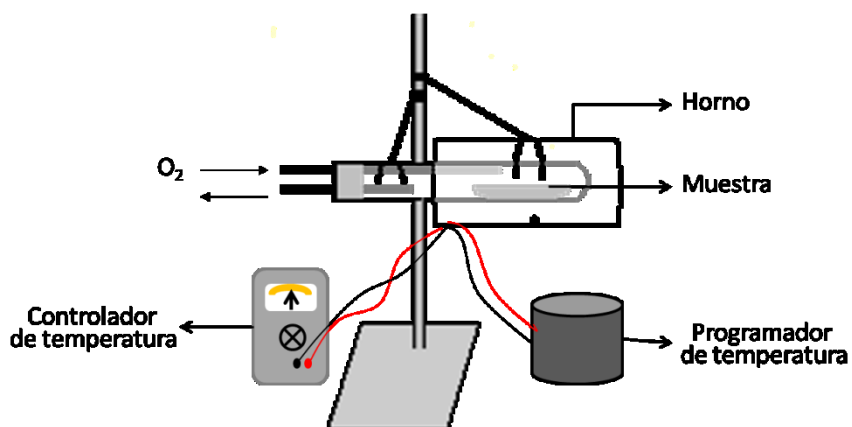


Figura 1: equipo diseñado para realizar el calcinado.

1.3. Catalizadores MnO_x(X) y MnVY(X)

En agua destilada se disolvieron cantidades adecuadas de: XOH, XVO₃ y XMnO₄ (X = Na y/o K según la muestra), para sintetizar catalizadores con concentraciones de V/ (V+Mn) iguales a: 0,00; 0,12; 0,20 y 0,30, cuyas denominaciones son: MnO_x(X); MnV12(X); MnV20(X) y MnV30(X) respectivamente. Las proporciones utilizadas para la preparación de cada sólido se detallan en el Apéndice I.

Una vez disueltos los reactivos, se precipitó por el agregado de etanol en agitación a temperatura ambiente. Se calentó a 60 °C y se dejó agitando en frío durante aproximadamente 16h para favorecer el crecimiento de las partículas. Los precipitados obtenidos se filtraron y lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de iones de Na⁺ y/o K⁺ presentes. El secado y posterior calcinado se efectuó de la misma manera que para las muestras sintetizadas anteriormente.

2. Caracterización

2.1. Microanálisis por Sonda de Electrones

2.1.1 Equipo empleado

El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca SEM Philips 505 con capacidad analítica a través del Sistema de Microsonda EDAX DX PRIME 10 para análisis cualitativo/cuantitativo.

El sistema de microanálisis EDAX con un detector de ventana ultrafina (UTW), dispersivo en energías, permite la determinación de elementos livianos ($Z > 5$, a partir de boro) y para concentraciones superiores a 0.5 wt %.

Un metalizador Balzers, que por el método de sputtering permite realizar depósitos delgados de Au para darle conductividad térmica y eléctrica a las muestras no conductoras.

2.1.2 Condiciones experimentales

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido para el análisis cuantitativo de los catalizadores preparados. Las muestras se compactaron en forma de pastillas, estas se colocan sobre un porta muestras con una capa de doble adhesión de grafito sobre el que queda pegada. Después se metaliza con oro toda la superficie para evitar que se produzcan sobrecargas.

La cuantificación se llevó a cabo por el método estandarizado EDAX-ZAF, trabajando con un voltaje acelerador de 20 kV.

2.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

2.2.1 Equipo empleado

Los análisis de XPS se realizaron en un sistema multitécnica (SPECS) equipado con una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 operando en modo FAT (Fixed Analyzer Transmission).

2.2.2 Condiciones experimentales

Los espectros fueron obtenidos con un flujo de energía de 30 eV; una fuente de rayos X de Al-K α operando a 100W y 10 kV y una presión de la cámara de análisis menor que 5×10^{-9} mbar (1.013 mbar=760 torr). El tratamiento de los datos fue realizado con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd, UK). La referencia utilizada fue la señal del C 1s que aparece a 284,6 eV. Finalmente se hizo una cuidadosa deconvolución de los espectros, se utilizaron factores de sensibilidad provistos por el fabricante.

2.3. Área Superficial Específica (S_{BET})

2.3.1 Equipo empleado

El equipo utilizado para la determinación de áreas BET es un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2020 (Surface Area and Porosity Analyzer).

2.3.2 Condiciones experimentales

Las superficies específicas de los catalizadores fueron medidas por medio de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre las muestras previamente desgasificadas. La temperatura de calentamiento durante las desgasificaciones fue de 100°C durante 720 minutos.

2.4. Difracción de Rayos X (DRX)

2.4.1 Equipo empleado

Para las muestras sintetizadas con Na y K y las preparadas con K, se utilizó un equipo Philips PW 1390, mientras que por problemas técnicos con este equipo, para las restantes muestras se empleó un equipo Philips APD 1700. En ambos equipos, la radiación usada fue la correspondiente a $CuK\alpha$ donde $\lambda=1,540589 \text{ \AA}$

2.4.2 Condiciones experimentales

Se midieron los espectros de difracción de las muestras entre los ángulos $2\theta = 5^\circ$ hasta 60° , bajo las siguientes condiciones operativas: Voltaje, 40 Kv; corriente, 20 mA; velocidad del goniómetro $2^\circ/\text{min}$ y ánodo de Cu. Para identificar las fases propuestas, se usó como referencia la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

2.5. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

2.5.1 Equipo empleado

Espectrofotómetro Bruker IFS 66 capaz de trabajar con una resolución de hasta 4 cm^{-1} . Dispone de una fuente **Globar** de IR medio con un rango de trabajo entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Utiliza un beamsplitter de KBr y un detector DTGS (Sulfato de Triglicina Deuterada) con ventana de KBr.

2.5.2 Condiciones experimentales

Las muestras se prepararon moliendo aproximadamente 1 mg de muestra con 100 mg de KBr en un mortero de ágata y comprimiéndolas en una pastilla. Los espectros resultaron de un promedio de 32 adquisiciones obtenidas a temperatura ambiente, en un rango de longitud de onda desde 4000 a 400 cm^{-1} .

2.6. Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

2.6.1 Equipo empleado

Los ensayos de quimisorción y TPSR se realizaron usando el equipo descrito en el capítulo IV sección 7.

2.6.2 Condiciones experimentales

Los sólidos previamente calcinados en oxígeno a 500°C ex situ se colocaron en el reactor. Se les hizo un pre tratamiento recalentándolos a 500°C durante una hora en flujo de oxígeno. Se dejó enfriar hasta 100°C y se llevó a cabo la adsorción por admisión de 5 pulsos de metanol (0,5 μl), dejando, después de cada pulso y antes del siguiente, que el sistema alcance el equilibrio.

Luego de la adsorción se realizó el TPSR, elevando la temperatura, linealmente con el tiempo (10 °C/ min.), hasta la temperatura del trabajo final (~ 500°C). Las especies resultantes de la reacción superficial fueron detectadas en el espectrómetro de masas y los datos guardados en una computadora.

Posteriormente un programa comercial adecuado graficó la variación de la intensidad de las diferentes masas en función de la temperatura.

Se asignaron las siguientes relaciones m/e a las diferentes sustancias, M18 (H_2O), M28 (CO), M30 (formaldehído), M31 (metanol), M32 (oxígeno y/o metanol), M44 (CO_2), M46 (dimetil-éter) y M75 (metilal).

2.7. Actividad Catalítica

2.7.1 Equipo empleado

El equipo empleado para estudiar la conversión de metanol se describió en el capítulo IV sección 8.

2.7.2 Condiciones experimentales

Se hizo pasar una corriente de aire analítico de 30 ml/min por el saturador que contenía el reactivo (metanol CarloErba 99,9 %). La temperatura del saturador se mantuvo a 11°C durante todos los ensayos, dando una concentración de metanol del 8 % aproximadamente.

En el reactor se colocaron ~ 300 miligramos de la muestra contenidos entre dos capas de lana de vidrio.

La toma de productos de reacción se efectuó extrayendo desde el septum, con una microjeringa, una cantidad de 1 ml de fase gaseosa e inyectándolo en el espectrómetro de masas.

Mediante un programa comercial se graficó la variación de la intensidad de las diferentes masas en función de la temperatura, se calculó el área y por medio de la calibración se pudo cuantificar en moles, para cada uno de los productos desorbidos. Dichas calibraciones se presentan en el Apéndice II.

3. Trabajos citados

1. **Caballero Suárez, L.M.** *Introducción a la catálisis heterogénea*. Colombia : Universidad Nacional de Colombia .

CAPITULO VI

Resultados, Discusiones y Conclusiones Parciales

1. Introducción

Este capítulo se divide en 5 secciones, comenzando por esta breve introducción seguida de los resultados, discusiones y conclusiones parciales obtenidos para las distintas series de catalizadores, con el objetivo de estudiar la influencia del vanadio tanto desde el punto de vista fisicoquímico como catalítico.

La caracterización fisicoquímica y catalítica de los sólidos se llevó a cabo mediante las distintas técnicas descritas anteriormente. Todos los ensayos se realizaron sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C durante 4 horas en el equipo detallado en la parte experimental (capítulo V).

Para la caracterización de las especies superficiales se realizó un estudio mediante XPS en el cual se midió el estado de oxidación promedio del manganeso teniendo en cuenta los valores de referencia para el splitting del Mn 3s citados en la tabla II del capítulo 2 (1-3). En el Apéndice III se presentan todos los espectros obtenidos de los óxidos.

La difracción de rayos X (DRX) sobre polvo, método habitual para la caracterización de sólidos, se utilizó de manera sistemática para la identificación de las fases cristalinas de los diferentes materiales sintetizados. Los diagramas de rayos X de la totalidad de las muestras secadas a 100°C dieron sólidos amorfos, por lo que se presentan los difractogramas de las muestras calcinadas a 500°C que si mostraron cierta cristalinidad. Las tarjetas del JCPDS citadas se presentan en el Apéndice IV.

Con el fin de observar el comportamiento de los catalizadores sintetizados frente al metanol, se realizaron estudios de actividad catalítica, midiendo conversión y selectividad hacia los distintos productos formados (formaldehído, dimetiléter y CO₂). Se define conversión % como la cantidad de metanol transformado sobre metanol total admitido por 100, y selectividad % como la cantidad de una determinada molécula producida sobre el metanol transformado.

2. Catalizadores MnO_x(ac) y MnVY(ac)

2.1. Resultados

2.1.1 Análisis cuantitativo (EDS)

Las composiciones másicas de las muestras secadas a 100°C y calcinadas a 500°C en oxígeno, fueron determinadas por espectroscopía dispersiva de energía (EDS). En la tabla 2.1 se presentan los valores de las composiciones atómicas porcentuales.

Tabla 2.1: Composiciones másicas (EDS) de los sólidos calentados a 100° C y calcinados a 500°C en atmósfera de O₂.

CATALIZADOR	V [%at]		Mn [% at]		O [% at]	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
MnO _x (ac)	-	-	47,6	46,8	52,4	53,2
MnV12(ac)	9,3	6,6	54,0	39,4	36,7	53,9
MnV20(ac)	10,6	8,6	38,9	29,3	50,5	62,1
MnV30(ac)	14,3	11,5	28,2	25,9	57,5	62,6

Si se comparan los valores de las concentraciones de oxígeno obtenidos entre las muestras tratadas a 100°C y a 500°C, se observa que las calcinadas están más oxidadas.

Como se puede ver, la suma de cargas metálicas permite reunir los sólidos en dos grupos. El primero de ellos constituido por las dos primeras muestras, MnO_x(ac) y MnV12(ac), calcinadas a 500°C, con una carga metálica (Mn + V) cercana al 46%. El segundo grupo está formado por las dos siguientes muestras, con una carga total cercana al 37%, lo cual indica que la estructura se enriquece en oxígeno.

2.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Mediante ésta técnica se cuantificó la composición superficial de los sólidos expresada como concentración atómica porcentual. Además se caracterizaron las especies superficiales empleando los espectros de XPS (mostrados en el Capítulo 8, Apéndice III, sección 3.1), de los diferentes óxidos, para los análisis de los estados de oxidación del V y promedios del Mn.

A continuación (tabla 2.II) se detallan las concentraciones atómicas superficiales de los catalizadores después de ser calcinados.

Tabla 2.II: Composiciones superficiales (XPS) de los sólidos calcinados.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]
MnO _x (ac)	-	28,3	71,7
MnV12(ac)	6,3	21,2	72,5
MnV20(ac)	8,6	22,2	69,1
MnV30(ac)	12,7	16,9	70,4

En este ensayo, al contrario de lo que ocurre en el anterior, la carga metálica para las dos primeras muestras es menor que para los sólidos con mayor concentración de vanadio, por lo que a nivel superficial, MnO_x(ac) y MnV12(ac) se encuentran más oxidados.

En la tabla 2.III se detallan las energías de enlace (EE) de las señales más importantes de los catalizadores tratados a 500°C en oxígeno.

Tabla 2.III: Valores de energías de enlaces obtenidas por XPS.

CATALIZADOR	ENERGIA DE ENLACE (eV)			
	V2p _{3/2}	Mn2p _{3/2}	ΔMn3s	O1s
MnO _x (ac)	-	641,3 643,0	5,2	529,4 530,3 531,3
MnV12(ac)	516,3	641,0 643,4	5,7	529,4 531,5 533,0
MnV20(ac)	516,6 517,7	641,5 644,2	5,7	529,8 530,2
MnV30(ac)	516,4 517,3	641,2 644,2	5,9	529,6 530,4

Con respecto al pico debido al O 1s, cuando éste es deconvolucionado se observan, para las dos primeras muestras tres componentes, mientras que las que contienen mayor concentración de vanadio (MnV20(ac) y MnV30(ac)) solo dos componentes, con energías de enlaces cercanas a 530; 531 y 533 eV los cuales son asignados a especies O^{2-} , grupos OH^- y H_2O , respectivamente. Los porcentajes de cada tipo de oxígeno se muestran en la tabla 2.IV.

Tabla 2.IV: relación porcentual de cada especie de oxígeno.

Catalizador	O^{2-} [%]	OH^- [%]	H_2O [%]
MnO _x (ac)	67	33	--
MnV12(ac)	74	14	12
MnV20(ac)	100	--	--
MnV30(ac)	100	--	--

Graficando los valores de referencia del splitting del Mn 3s (1-3) en función de los estados de oxidación de los distintos óxidos de manganeso, se obtiene una gráfica (figura 2.1) a partir de la cual extrapolamos nuestros resultados del splitting para obtener los estados de oxidación promedio del manganeso de los catalizadores sintetizados.

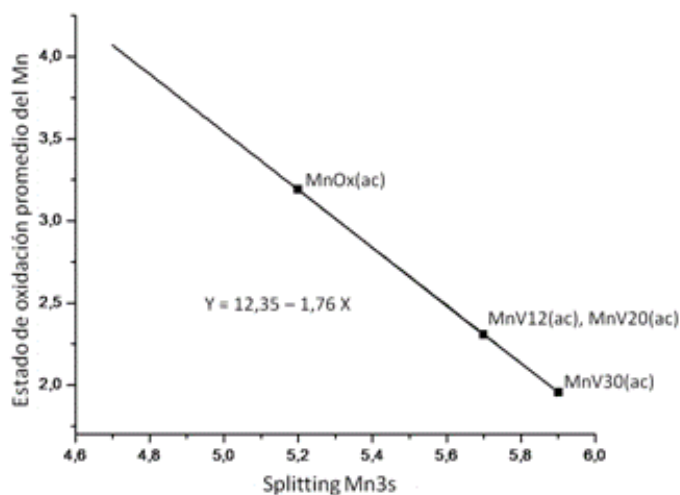


Figura 2.1: Correlación entre el splitting del Mn3s y el estado de oxidación promedio del Mn en cada uno de los óxidos

Los estados de oxidación promedios del manganeso obtenidos, empleando este método, para las muestras sintetizadas se detallan en la tabla 2.V.

En las muestras que contienen vanadio, la posición del pico de V 2p_{3/2} (EE ~ 516,4) indica la presencia de V⁺⁴ en la superficie. El pico de vanadio, cercano a los 517,5 eV corresponde al V⁺⁵ (4). En la tabla 2.V se detalla el porcentaje de V⁺⁴ y V⁺⁵ en relación al vanadio total para cada sólido.

Tabla 2.V: Estado de oxidación promedio del Mn y relación porcentual de V⁺⁴ y V⁺⁵ respecto al V superficial total.

Catalizador	EOP(Mn)	V ⁺⁵ [%]	V ⁺⁴ [%]
MnO _x (ac)	3,2	-	-
MnV12(ac)	2,3	100	
MnV20(ac)	2,3	34	66
MnV30(ac)	2	37	63

EOP: estado de oxidación promedio

2.1.3 Superficie específica (S_{BET})

En el estudio de superficie específica por el método BET para los sólidos tratados a 500°C en oxígeno (tabla 2.VI), se observa que a medida que aumenta el contenido de vanadio, en los catalizadores que lo contienen, hay una disminución en la superficie específica de los mismos. Si comparamos MnO_x(ac) con MnV12(ac) se ve que el agregado de vanadio aumenta el valor de la superficie específica.

Tabla 2.VI: superficie específica (S_{BET}) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O₂

CATALIZADOR	S _{BET} [m ² /g]
MnO _x (ac)	20,6
MnV12(ac)	32,1
MnV20(ac)	26,2
MnV30(ac)	14,6

2.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los diagramas de rayos X de la totalidad de las muestras previamente calcinadas se presentan en la figura 2.2.

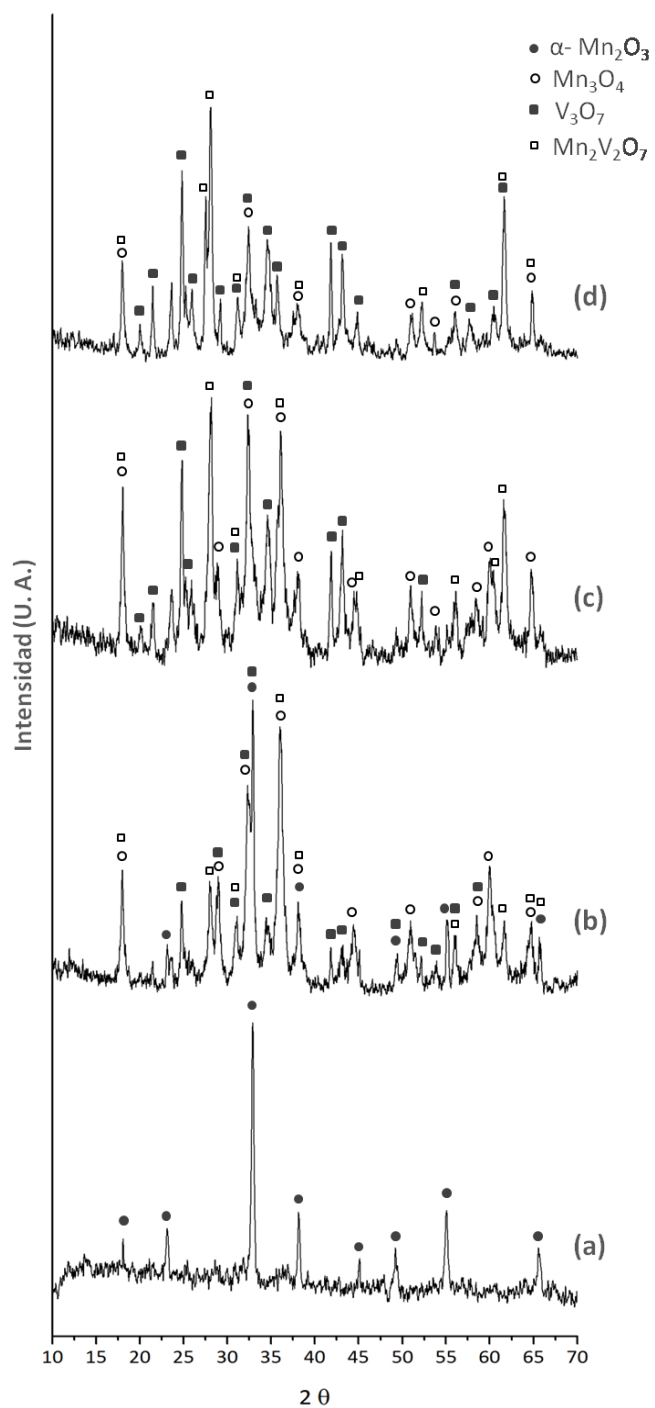


Figura 2.2: Diagrama DRX de los catalizadores sintetizados. (a) $MnO_x(ac)$; (b) $MnV12(ac)$; (c) $MnV20(ac)$; (d) $MnV30(ac)$.

El catalizador $\text{MnO}_x(\text{ac})$ calcinado a 500°C presenta picos que pueden asignarse a la estructura del $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (bixbyita - JCPDS 41-1442).

Los picos observados para $\text{MnV12}(\text{ac})$ corresponden a estructuras de Mn_3O_4 (hausmannita) (JCPDS 80-0382) y $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, con una baja intensidad picos que corresponden a estructuras con vanadio, V_3O_7 (JCPDS 71-0454) y $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (JCPDS 75-1224).

Para los sólidos con mayor concentración de vanadio ($\text{MnV20}(\text{ac})$ y $\text{MnV30}(\text{ac})$) el análisis de los difractogramas corresponde a estructuras de V_3O_7 , Mn_3O_4 y algunos picos del $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Como se aprecia, a medida que aumenta la cantidad de vanadio en ésta serie de catalizadores las líneas de difracción correspondientes a V_3O_7 , $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ se intensifican, mientras que las correspondientes a los óxidos de manganeso se atenúan.

2.1.5 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

Los resultados encontrados para este estudio, presentaron concordancia con los resultados encontrados en DRX y XPS. En la figura 2.3 se presentan los espectros obtenidos para los catalizadores previamente calcinados en oxígeno a 500°C .

El catalizador sin vanadio ($\text{MnO}_x(\text{ac})$) da una banda muy ancha característica de los óxidos de manganeso, que abarca desde los 800 hasta los 400 cm^{-1} aproximadamente (5, 6).

Los sólidos sintetizados con 12 y 20 % de vanadio respecto del manganeso presentan, aunque con muy baja intensidad, un hombro a 1030 cm^{-1} (mayor en $\text{MnV12}(\text{ac})$), característica del enlace $\text{V}=\text{O}$ del V_2O_5 (7), este hombro casi desaparece en $\text{MnV30}(\text{ac})$.

Las muestras $\text{MnV20}(\text{ac})$ y $\text{MnV30}(\text{ac})$ son idénticas exceptuando la banda cercana a 618 cm^{-1} que para el catalizador con mayor concentración de vanadio no se la observa.

Todos los catalizadores sintetizados con vanadio muestran la banda a 820 cm^{-1} coincidente con la del estiramiento $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, y las bandas características de los pirovanadatos, $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$, ubicadas entre los 790 y 920 cm^{-1} (7). También se observan las bandas propias de los óxidos de manganeso, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (8, 9) y Mn_3O_4 (10, 11).

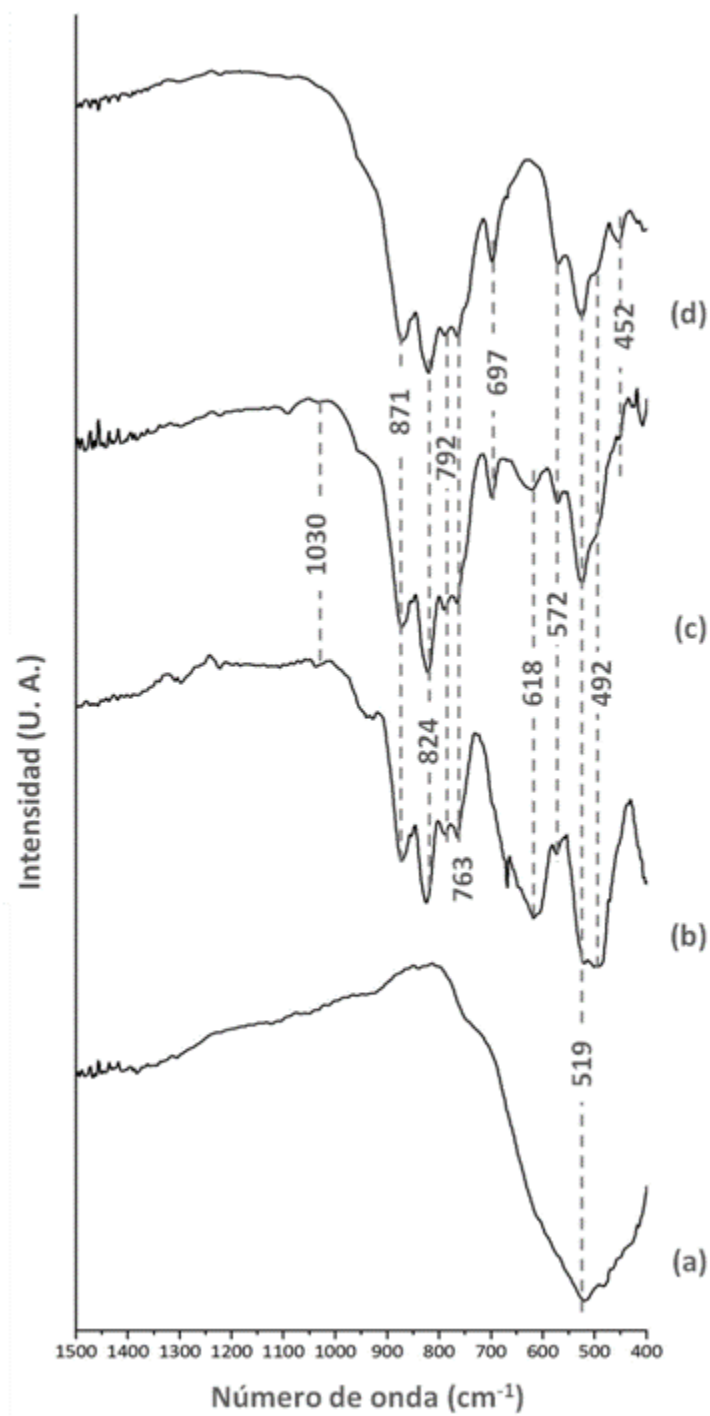


Figura 2.3: Espectros FT-IR de las muestras calcinadas. (a) $\text{MnO}_x(\text{ac})$; (b) $\text{MnV12}(\text{ac})$; (c) $\text{MnV20}(\text{ac})$; (d) $\text{MnV30}(\text{ac})$.

2.1.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

En las figuras 2.4 a 2.7, se presentan los resultados de las reacciones superficiales de metanol adsorbido sobre cada uno de los catalizadores, donde se pueden ver las gráficas correspondientes a los distintos productos desorbidos.

Para $\text{MnO}_x(\text{ac})$ se observa una banda de desorción de H_2O (figura 2.4) con un máximo a los 165°C , y un hombro ancho, mientras que para los sólidos con vanadio aparece una segunda banda de desorción de agua que se corre hacia mayores temperaturas (de 270 a 295°C) a medida que la concentración de vanadio aumenta.

La muestra $\text{MnO}_x(\text{ac})$ no desorbe metanol, mientras que los demás catalizadores presentan una banda de desorción a 160°C .

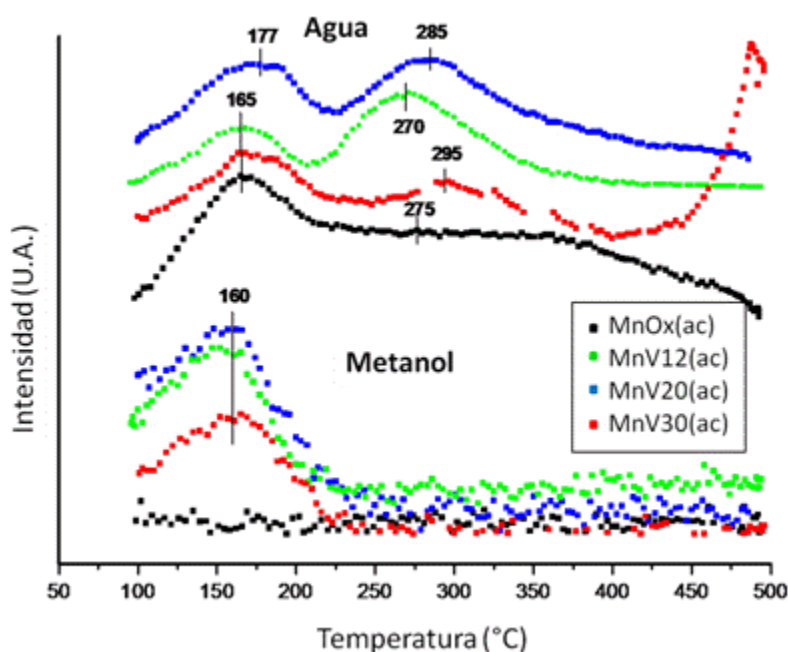


Figura 2.4: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el H_2O y para el metanol sobre las muestras oxidadas a 500°C en O_2 .

En la figura 2.5 puede verse la disminución de la señal de oxígeno, para $\text{MnO}_x(\text{ac})$ comienza a los 147°C , mientras que para los sólidos restantes a 160°C , aproximadamente, manteniéndose hasta los 450°C . En $\text{MnV30}(\text{ac})$ la disminución en la señal de oxígeno es bastante menor en comparación con los demás catalizadores.

A altas temperaturas ($\sim 475^\circ\text{C}$) en $\text{MnO}_x(\text{ac})$, $\text{MnV12}(\text{ac})$ y $\text{MnV20}(\text{ac})$ se observa una desorción de oxígeno que disminuye con el aumento de contenido de vanadio no observándose en la muestra $\text{MnV30}(\text{ac})$.

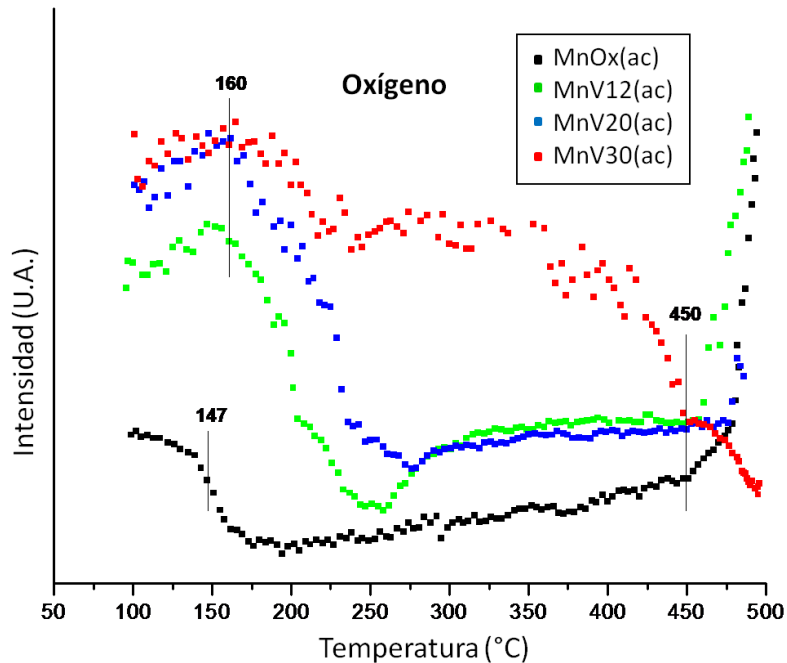


Figura 2.5: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el O_2 , sobre las muestras oxidadas a 500°C en O_2 .

Los sólidos $\text{MnO}_x(\text{ac})$ y $\text{MnV30}(\text{ac})$ presentan dos bandas de desorción de CO_2 (figura 2.6), para el primer caso la primer banda (235°C) es más intensa que la segunda (480°C), mientras que para $\text{MnV30}(\text{ac})$ ocurre lo contrario (250 y 480°C).

$\text{MnV12}(\text{ac})$ y $\text{MnV20}(\text{ac})$ presentan una sola banda de desorción de CO_2 , con máximos a 220 y 240°C respectivamente, en este rango de temperatura.

Aunque en pequeña cantidad, todas las muestras que contienen vanadio producen formaldehído entre los 174 y 196°C (figura 2.7).

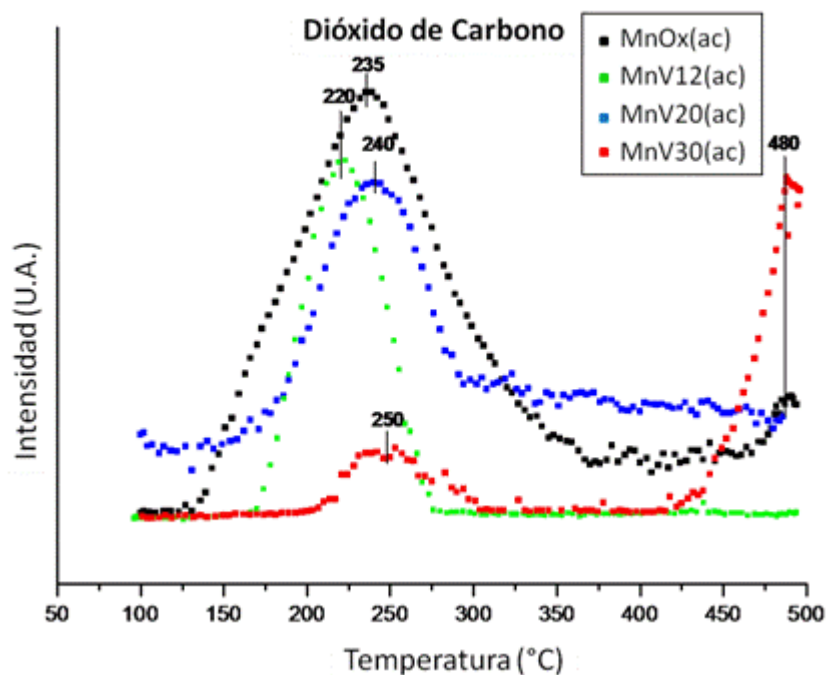


Figura 2.6: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el CO₂, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

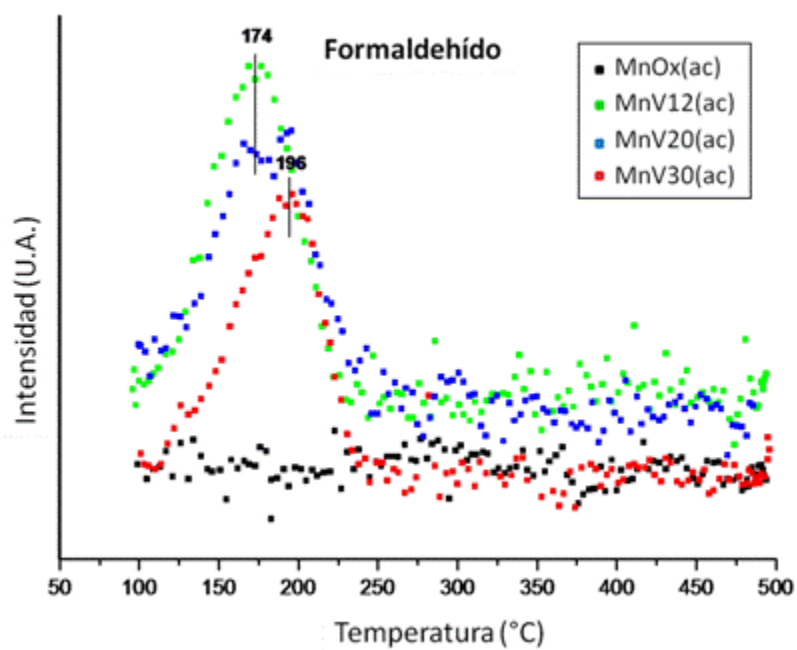


Figura 2.7: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para formaldehído, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

2.1.7 Actividad y selectividad catalítica de los sólidos

En el equipo descrito en el capítulo IV sección 8 se realizaron los estudios de actividad catalítica, cuyos resultados se presentan en las figuras numeradas entre 2.8 y 2.11

En la figura 2.8 se ve la conversión en % de CH_3OH en función de la temperatura para todos los catalizadores sintetizados. La muestra $\text{MnO}_x(\text{ac})$ recién alcanza un 50% de conversión a 200°C y llega a 90 % a la temperatura final del experimento (250°C). $\text{MnV12}(\text{ac})$ se comporta de manera similar, mientras que $\text{MnV20}(\text{ac})$ llega a un 50 y 90 % de conversión a menores temperaturas 115 y 130°C respectivamente. Es de destacar el caso de $\text{MnV30}(\text{ac})$ que alcanza una conversión del 90% a una temperatura de 80°C .

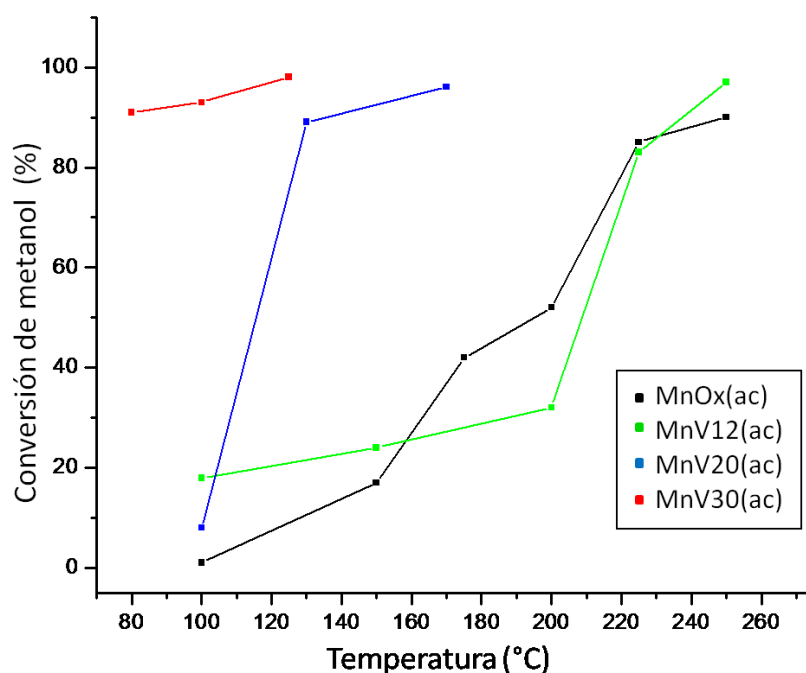


Figura 2.8: Conversión en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

La selectividad a formaldehído en función de la temperatura se presenta en la figura 2.9. En la muestra sintetizada sin vanadio, se observa un leve aumento de la selectividad a partir de los 150°C hasta los 250°C llegando a un máximo de 8%. Los sólidos $\text{MnV12}(\text{ac})$ y $\text{MnV20}(\text{ac})$ parten de un máximo de formaldehído del 100% para una temperatura de 100°C , mientras que $\text{MnV12}(\text{ac})$ se mantiene hasta los 150°C disminuyendo con el

aumento de temperatura. El sólido MnV20(ac) cae abruptamente desde los 100°C llegando a un valor de selectividad de 7% a los 130°C. De forma similar al sólido MnO_x(ac), el catalizador con mayor concentración de vanadio presenta muy baja selectividad, alcanzando un máximo de 9% a 125°C (temperatura final para este ensayo).

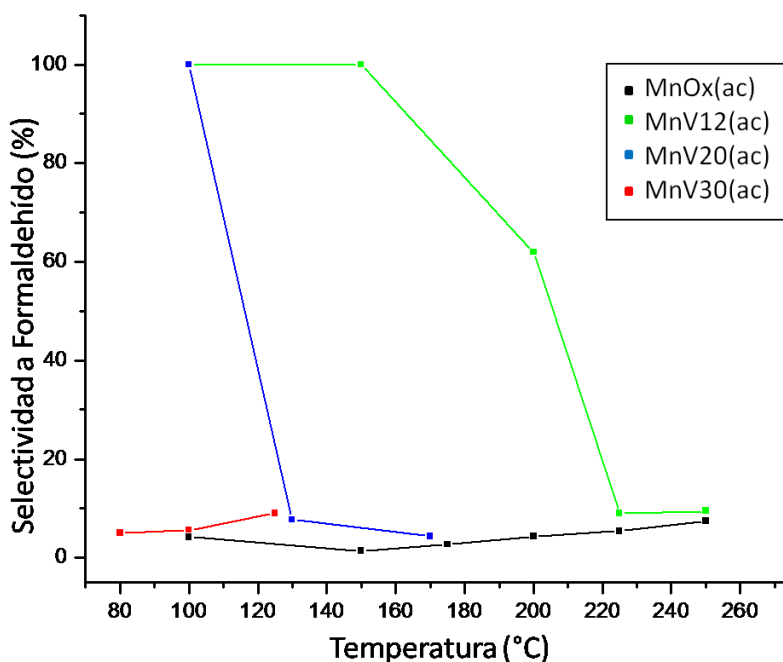


Figura 2.9: Selectividad a formaldehído en la oxidación de metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

La variación de la selectividad a dimetiléter con la temperatura, figura 2.10, presenta para MnO_x(ac) un máximo que se mantiene desde los 100°C hasta 150°C, a partir de esta temperatura disminuye abruptamente llegando a una selectividad del 30 %. En la muestra con 12% de vanadio no se observa dimetiléter hasta 200°C, para luego alcanzar un nivel constante de selectividad del orden del 3%. Para los sólidos sintetizados con mayor contenido de vanadio las selectividades son inferiores.

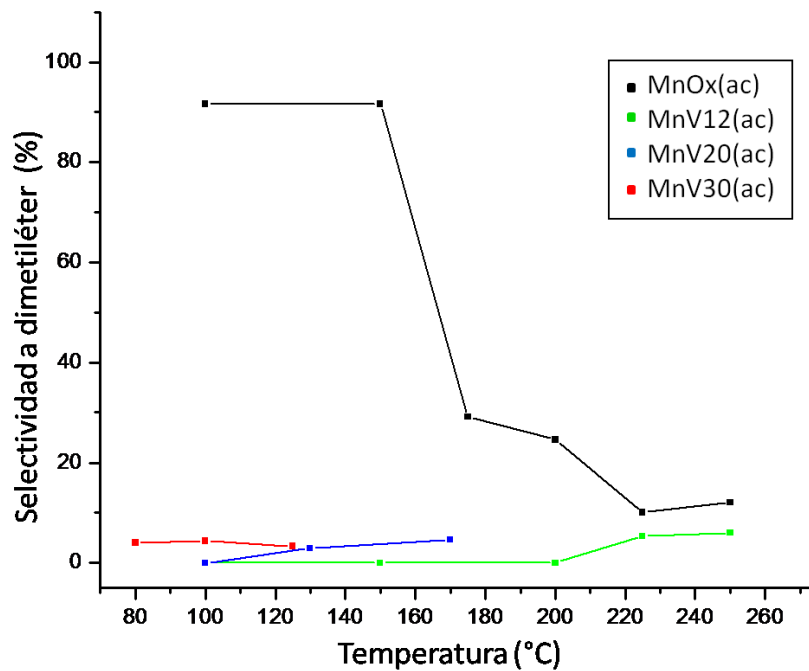


Figura 2.10: Selectividad a dimetiléter en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

La selectividad a CO_2 (%) en función de la temperatura se observa en la figura 2.11. Comparando esta gráfica con la de conversión de metanol (figura 2.8) se aprecia gran similitud para todas las muestras. Las muestras sintetizadas sin vanadio y con menor concentración del mismo, presentan un comportamiento similar, ambas alcanzan un máximo de 86% de selectividad a 225°C. La muestra MnV30(ac) llega a una selectividad de 89% en un intervalo de temperatura de 30°C (entre los 100°C y 130°C), para luego mantenerse casi constante hasta los 170°C. MnV30(ac) tiene mayor selectividad a CO_2 a menor temperatura que los catalizadores antes descriptos (90 % a 80°C), manteniéndose hasta una temperatura aproximada de 125°C (temperatura final de ensayo para esta muestra).

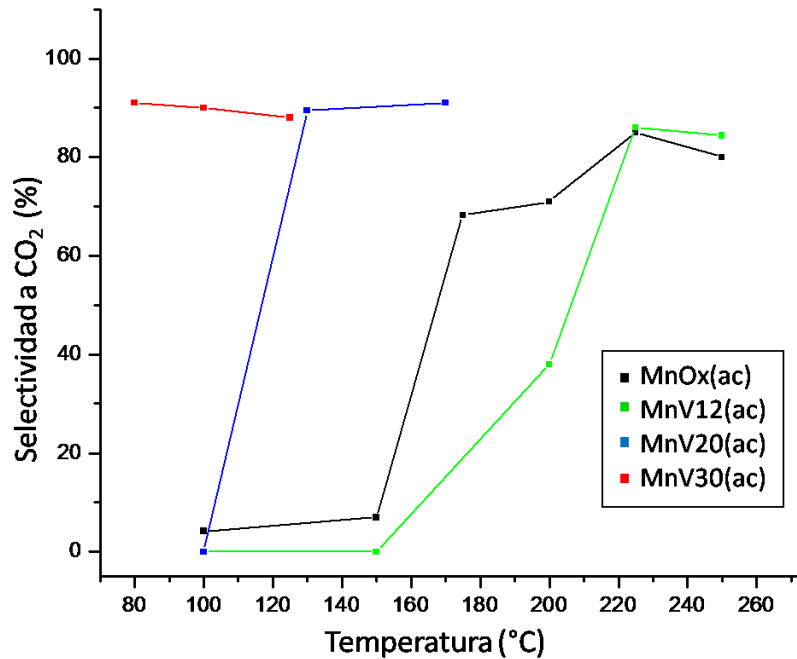


Figura 2.11: Selectividad a CO₂ en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

2.2. Discusión

Como se mencionó anteriormente, las composiciones obtenidas por EDS permiten dividir las muestras en dos grupos de acuerdo a la carga metálica (V+Mn), así también pueden reunirse MnO_x(ac) con MnV12(ac) y MnV20(ac) con MnV30(ac) en base a los resultados de conversión de metanol que son similares entre las muestras del mismo grupo, siendo las de mayor carga de vanadio las más activas.

La relación V-superficial/V-bulk es casi 1 mientras que la de Mn es menor a 1 lo cual significa que la distribución de vanadio es homogénea en todo el sólido mientras que la de manganeso es mayor en el bulk.

La alta concentración de oxígeno superficial de los catalizadores respecto del bulk indica que la superficie está más oxidada, lo que es razonable al haber sido calcinados en oxígeno puro a 500°C.

En los resultados obtenidos por XPS para el O1s, se pueden distinguir hasta tres especies de oxígeno, según la muestra, sin embargo en todos los catalizadores la mayor concentración superficial es de iones óxidos (O²⁻), aumentando los mismos al aumentar la

concentración de vanadio. Una alta concentración de O^{2-} superficial, sitios básicos, favorece la sustracción de H de los grupos orgánicos y por ende su poder oxidante.

Es probable que los oxígenos terminales ($V=O$) sean los más reactivos de la estructura, dado que distintos autores (12-14) proponen que estos oxígenos poseen la mayor densidad de carga negativa y por lo tanto son los “atractores” mas fuertes para interaccionar con los H de los grupos OH, sin olvidar los oxígenos puente, que aunque menos básicos, también pueden cumplir esta función (15, 16).

La difracción de rayos X en concordancia con la espectroscopía IR indica que la fase formada en el sólido $MnO_x(ac)$ es el $\alpha-Mn_2O_3$ y con un alto estado de oxidación experimental próximo a 3 (3,2).

El ensayo de TPSR del $MnO_x(ac)$ muestra una banda y un hombro de desorción de CO_2 que coincide con las observadas en la de agua.

En el mismo estudio de los catalizadores con vanadio se observa la desorción de dos bandas de agua, la primera de ellas ocurre alrededor de los $170^\circ C$, correspondiente al agua de constitución de los óxidos y el agua generada en la formación del formaldehído. Observándose que a mayor contenido de vanadio la banda de agua se ensancha más hacia mayores temperaturas, coincidente con el corrimiento de la desorción del formaldehído. La segunda banda de desorción de agua ($\sim 285^\circ C$), solo en las muestras $MnV12(ac)$ y $MnV20(ac)$, también concuerda con la producción de CO_2 , ya que esta comienza aproximadamente en el máximo de la banda de CO_2 . Para la muestra $MnV30(ac)$, que presenta una segunda banda de desorción de CO_2 , pero a mayor temperatura ($480^\circ C$), también coincide con una de agua a la misma temperatura. Es decir en esta serie de sólidos la producción de CO_2 va siempre acompañada por la de agua indicando la oxidación de algún radical orgánico.

La generación de metanol a la temperatura de $160^\circ C$ (ausente en el $MnO_x(ac)$) se puede asignar a la recombinación de grupos metóxidos sobre el vanadio superficial y no a la desorción de metanol molecular (se lleva a cabo a menores temperaturas), en coincidencia con lo descrito por Burcham (17) y posteriormente por Gambaro (18) sobre catalizadores de VO_x .

Del estudio por TPSR de la adsorción-desorción de oxígeno podemos diferenciar dos partes, la primera (adsorción) que ocurre alrededor de los 160°C en la cual la totalidad de los catalizadores adsorben oxígeno, que trae el He como impureza, y que interviene en la reoxidación superficial de los catalizadores.

Por encima de los 450°C se observa la desorción de oxígeno, no debida a la reacción de oxidación en sí, sino a la inestabilidad de los óxidos de manganeso presentes, esta desorción disminuye con el aumento del contenido de vanadio no observándose en la muestra VMn30(ac).

De los resultados obtenidos por este mismo ensayo, se observa que todas las muestras de la serie dan CO₂, estudios anteriores con la misma técnica y en las mismas condiciones, sobre VO_x puro dan CO (18), indicando para esta serie de catalizadores, que no solo el vanadio es el responsable del poder oxidante de la muestra sino que interviene también el manganeso posiblemente por un mecanismo de spillover donde el CO generado sobre el VO_x pasa al MnO_x en donde se oxida a CO₂. Estos resultados son concordantes con lo que diferentes autores proponen (19-21) quienes demuestran una alta reactividad de los MnO_x en la oxidación de CO.

De estos resultados, también se puede decir que la muestra MnO_x(ac) no posee sitios REDOX (no da formaldehído tanto en los experimentos de TPSR como de selectividad) pero si tiene sitios ácidos y básicos, asociados a la formación de dimetiléter y de CO₂ respectivamente. De manera que el metanol se adsorbe fuertemente (no se desorbe en los TPSR) y se deshidrata a menores temperaturas, dando el dimetiléter, sobre sitios de mayor acidez de todos los sólidos de la serie (estado de oxidación promedio del Mn: 3,2) y posteriormente se oxida a mayores temperaturas a CO₂ y agua. Siendo competitivas ambas reacciones predominando una u otra según la temperatura.

Este catalizador, MnO_x(ac), posee una estructura cristalina más ordenada (menor posibilidad de intercambio entre diferentes estados de oxidación) que otros MnO_x tales como nsutita o criptomelano que tienen una actividad mayor, según señalan Peluso y col. (22) y Lahousse y col. (23).

Al agregar vanadio al MnO_x en esta serie de catalizadores, se está agregando sitios REDOX (típico de los óxidos de vanadio) como puede verse con la formación de formaldehído, tanto en los resultados de TPSR como de selectividad. Este incremento de poder oxidante se apoya en el aumento de la concentración superficial de sitios básicos (tabla 2.IV) y en el de los valores de las concentraciones entre V^{+4} y V^{+5} (tabla 2.V) que permitiría un intercambio de estados de oxidación superficial. Estos valores son óptimos (máximos para la concentración de iones óxidos y ambos iones de vanadio en concentraciones importantes) para los catalizadores MnV20(ac) y MnV30(ac) que muestran su poder oxidante a menores temperaturas.

Observando la selectividad a formaldehído de los sólidos MnV12(ac) y MnV20(ac) es notable el aumento del poder oxidante. En el primero disminuye muy lentamente hasta altas temperaturas en donde pasa a oxidar totalmente al metanol; en el segundo el formaldehído cae a menores temperaturas y posteriormente lo oxida totalmente, también a menores temperaturas.

Esta fenomenología continúa con la MnV30(ac) , la cual no da formaldehído y quema directamente al metanol, siendo además la muestra que posee la mayor concentración superficial de vanadio.

Para las muestras con vanadio han desaparecido los sitios ácidos del Mn reflejado en la drástica disminución de la selectividad a dimetiléter y en la disminución del estado de oxidación promedio del Mn, que varía entre 2,3 y 2.

2.3. Conclusiones parciales

De acuerdo a los resultados obtenidos de EDS y conversión, las de mayor carga de vanadio resultan ser las más activas.

La distribución de vanadio es homogénea en todo el sólido mientras que la de manganeso es mayor en el bulk.

Todos los catalizadores presentan la superficie más oxidada que el bulk.

Se distingue una elevada concentración superficial de iones O^{-2} que aumentan de manera paralela a la concentración de vanadio, lo que favorece la sustracción de H de los grupos orgánicos y por ende su poder oxidante.

Por difracción de rayos X y en concordancia con la espectroscopía IR se encontró que las fases formadas corresponden a α - Mn_2O_3 en el caso de $\text{MnO}_x(\text{ac})$ y α - Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , V_3O_7 y $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ para las restantes muestras.

En esta serie de sólidos la producción de CO_2 va siempre acompañada por la de agua demostrando la oxidación de algún radical orgánico.

La generación de metanol a 160°C (ausente en el $\text{MnO}_x(\text{ac})$) se debe a la recombinación de grupos metóxidos sobre el vanadio superficial.

El oxígeno que acompaña al He como impureza, utilizado en los ensayos de TPSR es el responsable de la reoxidación superficial de los catalizadores

La desorción de oxígeno a temperaturas mayores de 450°C disminuye con el aumento del contenido de vanadio y es debida a la inestabilidad de los óxidos de manganeso presentes. Del análisis de los resultados del TPSR, se puede decir que los catalizadores dan lugar a un mecanismo de spillover donde el CO generado sobre el VO_x pasa al MnO_x y este lo oxida a CO_2 .

$\text{MnO}_x(\text{ac})$ solo posee sitios ácidos y básicos, asociados a la formación de dimetiléter y de CO_2 respectivamente. Por otro lado, este sólido también presenta una estructura cristalina más ordenada que por ejemplo la nsutita o criptomelano implicando una menor posibilidad de intercambio entre diferentes estados de oxidación.

El incremento en el poder oxidante para esta serie de catalizadores se apoya en el aumento de la concentración superficial de sitios básicos y en el de los valores de las concentraciones entre V^{+4} y V^{+5} .

La disminución del estado de oxidación promedio del Mn y de la selectividad a dimetiléter, se debe a que los sitios ácidos del Mn van desapareciendo a medida que la concentración de vanadio en la serie de catalizadores aumenta.

3. Catalizadores MnO_x(Na) y MnVY(Na)

3.1. Resultados

3.1.1 Análisis cuantitativo (EDS)

Mediante EDS se realizó la determinación de la composición másica de los sólidos secados a 100°C y calcinados a 500°C en atmósfera de oxígeno. En la Tabla 3.I se presentan los valores obtenidos de las composiciones atómicas porcentuales.

Tabla 3.I: Composiciones másicas (EDS) de los sólidos secados a 100° C y calcinados a 500°C.

CATALIZADOR	V [%at]		Mn [% at]		O [% at]		Na [% at]	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
MnO _x (Na)	-	-	27,5	30,8	59,5	56,6	13,0	12,5
MnV12(Na)	3,0	4,1	19,4	28,4	57,8	49,2	19,8	18,3
MnV20(Na)	6,1	9,0	21,4	36,7	52,1	35,3	20,4	19,0
MnV30(Na)	7,6	11,7	17,9	29,9	54,5	40,2	20,0	18,2

En general, después del calcinado se observa una disminución de la concentración de oxígeno llevando a un aumento de la de vanadio y manganeso, debido a la descomposición de los óxidos de Mn por efecto de la temperatura.

En las muestras sintetizadas con vanadio se produce un aumento de la concentración de sodio, pero se mantiene prácticamente constante e independiente de la concentración de vanadio.

3.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Las composiciones superficiales atómicas de las diferentes muestras, se obtuvieron empleando la técnica de XPS, los resultados de ésta cuantificación se muestran en la tabla 3.II y los gráficos en el capítulo 8 (Apéndice III, sección 3.2).

Las composiciones atómicas superficiales de oxígeno para todos catalizadores son elevadas, lo que es razonable debido a que la calcinación se realizó en presencia de

oxígeno puro. La concentración de sodio es mayor en sólidos con vanadio, teniendo un máximo en la muestra MnV20(Na).

Tabla 3.II: Composiciones superficiales (XPS) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O₂.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]	Na [% at]
MnO _x (Na)	-	22,2	76,2	1,6
MnV12(Na)	3,3	19,8	74,8	2,1
MnV20(Na)	7,3	15,7	71,6	5,4
MnV30(Na)	6,6	16,7	72,7	4,0

Las energías de enlace de los sólidos de la serie con Na se detallan en la tabla 3.III.

Tabla 3.III: Energías de enlaces obtenidas como resultado de los XPS realizados a las muestras calcinadas a 500°C en oxígeno.

CATALIZADOR	ENERGIA DE ENLACE (eV)				
	V2p _{3/2}	Mn2p _{3/2}	ΔMn3s	O1s	Na1s
MnO _x (Na)	-	642,3	4,8	529,8	1071
		644,5		532,4	
MnV12(Na)	516,8	642,0	4,9	529,5	1071
		644,3		532,4	
MnV20(Na)	516,5	641,7	4,5	528,9	1070
		644,9		530,4	
MnV30(Na)	516,8	641,8	4,6	529,3	1071
		643,8		530,3	

Cuando el pico del O1s fue deconvolucionado se observó, para las dos primeras muestras (MnO_x(Na) y MnV12(Na)), dos componentes; uno con energía cercana a 530 eV cuyo valor es asignado a la especie O⁻² y el otro a 532,4 eV coincidente con la energía de enlace para

el O^- (oxígeno adsorbido) (24). Mientras que para los catalizadores sintetizados con 20 y 30 % de vanadio, se observan solo bandas correspondientes a la especie O^{2-} (~ 530 eV). Los porcentajes para cada especie de oxígeno se presentan en la tabla 3.IV; en esta misma se muestran los estados de oxidación promedio del manganeso, estimados a partir de los valores de referencia del splitting del Mn 3s, observándose un estado de oxidación promedio (EOP) cercano a 4 para todos los sólidos.

Las concentraciones de vanadio superficiales no siguen el mismo orden que las del bulk, encontrándose que la MnV30(Na) tiene menos vanadio que la MnV20(Na).

Las diferencias de valores menores del EOP del Mn entre las dos primeras muestras respecto a las dos últimas, viene justificado por la presencia de oxígenos adsorbidos (O^-) ausentes en las de mayor concentración de vanadio, por lo que el manganeso debe compensar más cargas negativas.

Tabla 3.IV: relación porcentual de cada especie de oxígeno y EOP para el manganeso.

Catalizador	O^{2-} [%]	O^- [%]	EOP (Mn)
MnO _x (Na)	75	25	3,9
MnV12(Na)	73	27	3,7
MnV20(Na)	100	--	4,5
MnV30(Na)	100	--	4,3

En cuanto al vanadio, solo se observó el pico de V 2p_{3/2} con energía de enlace cercana a 516,4 eV que indica la presencia de V⁺⁴ en la superficie de los sólidos.

3.1.3 Superficie específica

Otro estudio realizado para la caracterización de las muestras fue la determinación de las áreas superficiales de las mismas, en la tabla 3.V se presentan los resultados obtenidos para el óxido puro y los catalizadores mixtos, después de la calcinación en atmósfera de oxígeno a 500°C.

Se observa que a medida que incrementa la relación V/V+Mn desde 0 a 20 % aumenta la superficie específica. La S_{BET} de la muestra MnV30(Na) prácticamente posee el mismo valor que MnV20(Na).

Tabla 3.V: superficie específica (S_{BET}) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O_2 .

CATALIZADOR	S_{BET} [m^2/g]
MnO _x (Na)	16,5
MnV12(Na)	17,2
MnV20(Na)	49,9
MnV30(Na)	48,2

3.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Para dilucidar las estructuras cristalinas de los catalizadores sintetizados y calcinados a 500°C se llevó a cabo la difracción de rayos X. En La figura 3.1 se muestran los difractogramas resultantes.

Las fases identificadas en la muestra sin vanadio fueron $\alpha\text{-MnO}_2$ (estructura tipo holandita, JCPDS 44-0141) y $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ (Romancita JCPDS 27-0749). En el caso del $\alpha\text{-MnO}_2$ posee una estructura túnel [2x2] de menor tamaño que la fase habitual, (la cual está formada por Ba^{+2}), debido al menor tamaño del catión Na^+ . La fase $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ es una estructura tipo túnel [2x3] de la familia de la romancita (25), este compuesto fue identificado por Parant y col. (26) y ha sido descrito en el capítulo referido a los MnO_x .

En el caso de MnV12(Na) solo se observan dos picos muy poco definidos, que se corresponden con $\alpha\text{-MnO}_2$ y $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, no pudiéndose identificar la presencia de vanadato debido a la baja cristalinidad que presenta la muestra.

MnV20(Na) mostró líneas de difracción que se asignan a $\alpha\text{-MnO}_2$, $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ y NaVO_3 (JCPDS 78-2265), cuya estructura consiste en cadenas lineales VO_3^- formadas por tetraedros VO_4 que comparten dos aristas (27). Mientras que MnV30(Na) solo presentó estructuras de $\alpha\text{-MnO}_2$ y NaVO_3 .

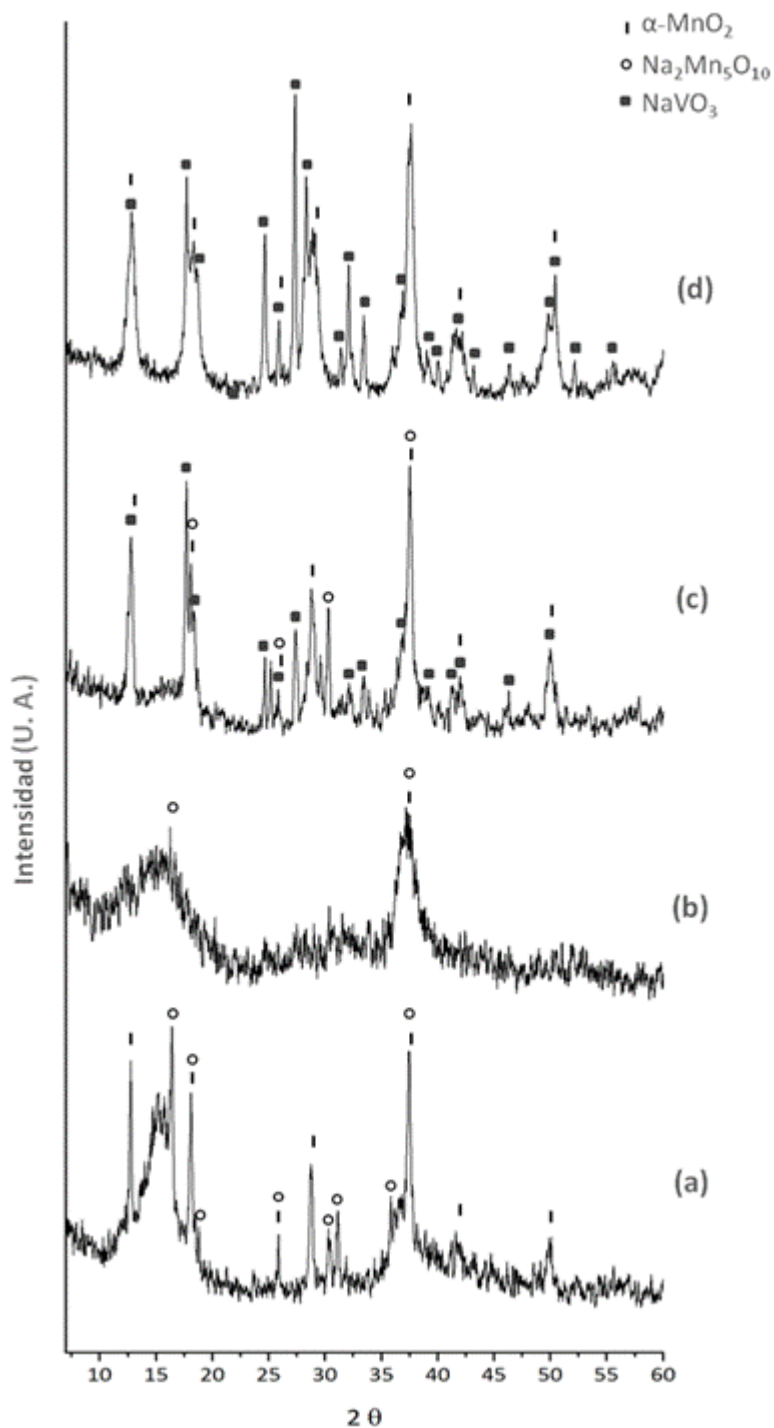


Figura 3.1: Diagrama DRX de las muestras calcinas a 500°C en O_2 durante 4 horas. (a) $\text{MnO}_x(\text{Na})$; (b) $\text{MnV}_{12}(\text{Na})$; (c) $\text{MnV}_{20}(\text{Na})$; (d) $\text{MnV}_{30}(\text{Na})$

3.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

En la figura 3.2 se presentan los espectros obtenidos para los sólidos tratados a 500°C en atmósfera de oxígeno.

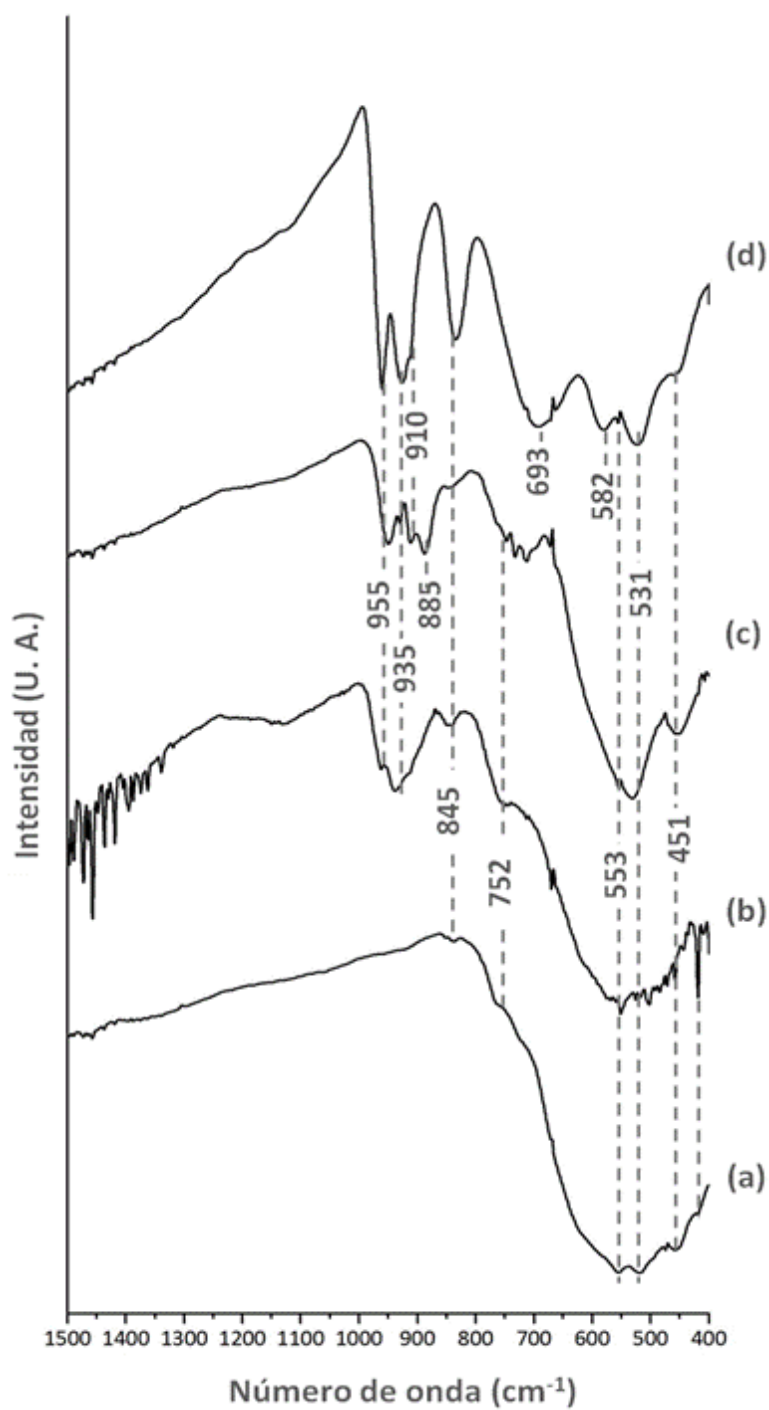


Figura 3.2: Espectros FT-IR de las muestras calcinadas a 500°C en O₂ durante 4 horas. (a) MnO_x(Na); (b) MnV12(Na); (c) MnV20(Na); (d) MnV30(Na).

Las bandas que abarcan la región entre 800 y 400 cm^{-1} de la muestra $\text{MnO}_x(\text{Na})$ pueden ser asignadas a la vibración de red de Mn-O (5, 6).

Comparando las bandas obtenidas para los catalizadores sintetizados con vanadio, con los valores de referencia, encontramos bandas próximas a 960 , 940 y 840 cm^{-1} coincidentes con las encontradas por de Waal (28) para NaVO_3 , mientras entre los 800 y 400 cm^{-1} las bandas (451, 531, 553, 582, 693, 752, 845) son coincidentes con las encontradas por Dai (29) las cuales atribuye a la fase holandita.

3.1.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Con el objetivo de continuar con la caracterización de la superficie de los catalizadores sintetizados y calcinados, se llevó a cabo la reacción superficial a temperatura programada con metanol sobre las distintas muestras, la desorción de los productos formados se observan en las figuras 3.3 a 3.6.

En la figura 3.3, para $\text{MnO}_x(\text{Na})$ se observa una banda y un hombro de desorción de H_2O que abarca desde los 100 hasta los 350°C aproximadamente con un máximo a los 190°C .

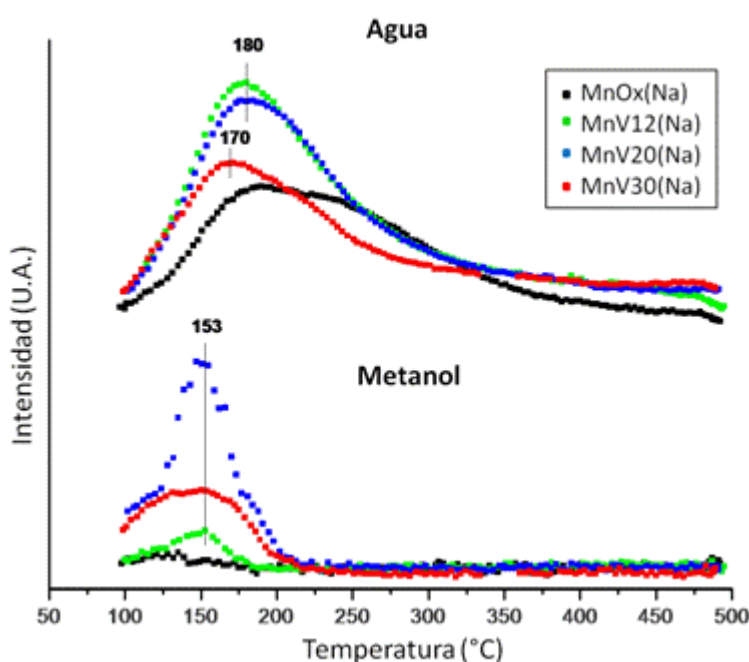


Figura 3.3: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el H_2O y para el metanol sobre las muestras oxidadas a 500°C en O_2 .

Esta banda también se ve para el resto de los catalizadores y se desplaza hacia menor temperatura a medida que aumenta la concentración de vanadio, ya que para los sólidos con concentraciones intermedias de vanadio (MnV12(Na) y MnV20(Na)) el máximo está a 180°C y para MnV30(Na) a 170°C.

La muestra MnO_x(Na) no desorbe metanol, pero si lo hacen los demás catalizadores con vanadio a una temperatura de 153°C (figura 3.3).

En la figura 3.4 se grafica la intensidad de la señal $m/e = 32$, donde se observa que para la muestra MnO_x(Na) la desorción de oxígeno comienza a 300°C llegando a un máximo a 416°C y un hombro en 475°C. En los restantes sólidos con vanadio, la intensidad de la señal $m/e = 32$, entre 100 y 200°C (máximo a 151°C), está compuesta por la del O₂ más la del metanol (67% de intensidad del metanol para la relación $m/e = 31$, fig. 3.3), si se realiza la resta de este último, prácticamente desaparecen los picos que se observan alcanzando un comportamiento similar a la de la serie anterior (valor casi constante hasta la caída de la señal por adsorción del oxígeno).

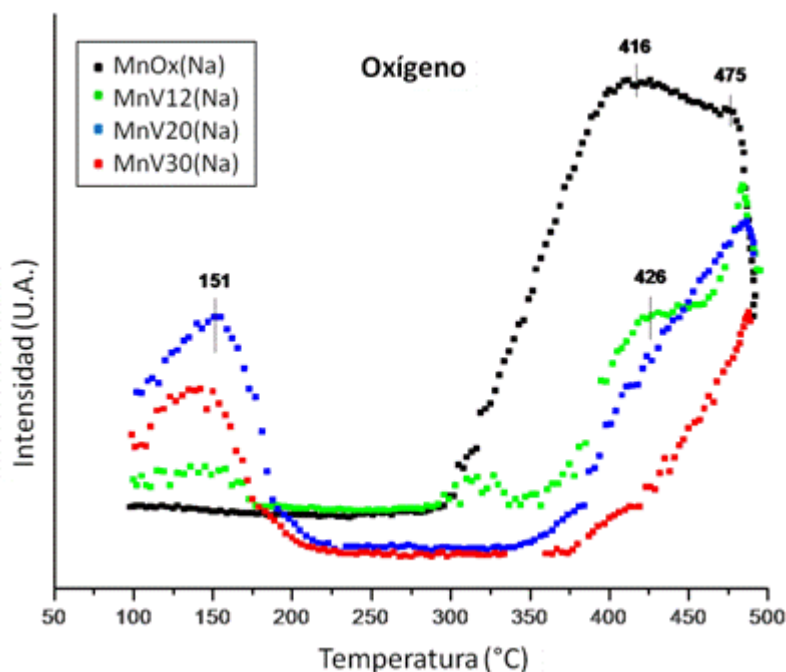


Figura 3.4: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el O₂, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

Los catalizadores que contienen vanadio además presentan una desorción de oxígeno más intensa que comienza a partir de los 350°C aproximadamente.

MnO_x(Na) presenta dos bandas de desorción de CO₂ (figura 3.5) con máximos a 150 y 371°C, la segunda mucho más intensa y ancha que la primera. MnV12(Na) presenta varias bandas de desorción de CO₂, a 177, 325, 429 y 482°C, aumentando su intensidad en forma paralela a la temperatura. Las muestras restantes, MnV20(Na) y MnV30(Na), también dan varias señales bastante idénticas entre los dos sólidos que indican la desorción de CO₂, solo se diferencian en la banda a 371°C presente en MnV20(Na) y ausente en MnV30(Na). Las primeras bandas de todas las muestras están más aisladas de las restantes incrementándose la temperatura del máximo desde la MnO_x(Na) a 150°C hasta la MnV20(Na) a 207°C manteniéndose constante para la última muestra.

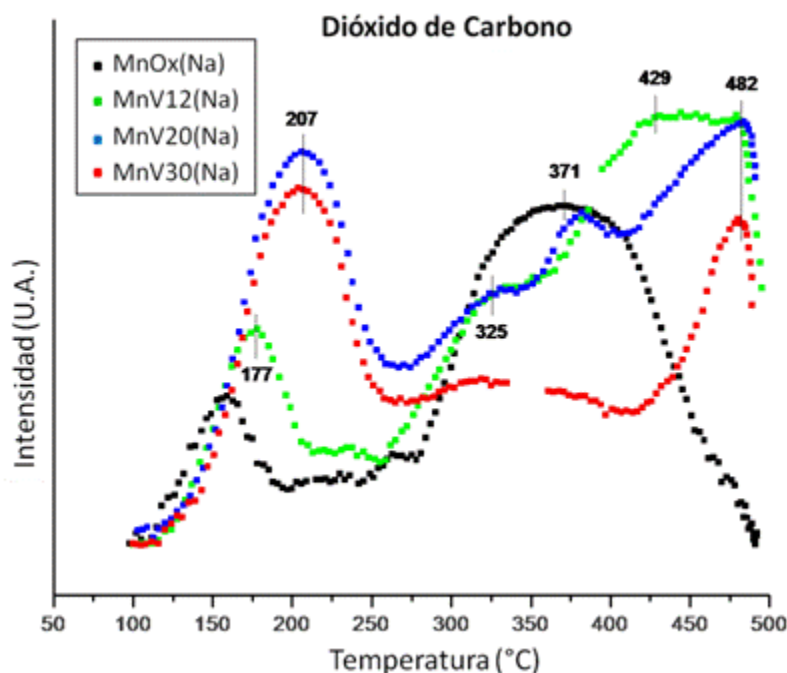


Figura 3.5: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el CO₂, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

La muestra MnO_x(Na) no da formaldehído, las restantes presentan señales poco intensas, la MnV12(Na) lo genera a 450°C y los sólidos con mayor contenido de vanadio (MnV20(Na) y MnV30(Na)) lo producen a 150°C aproximadamente (figura 3.6).

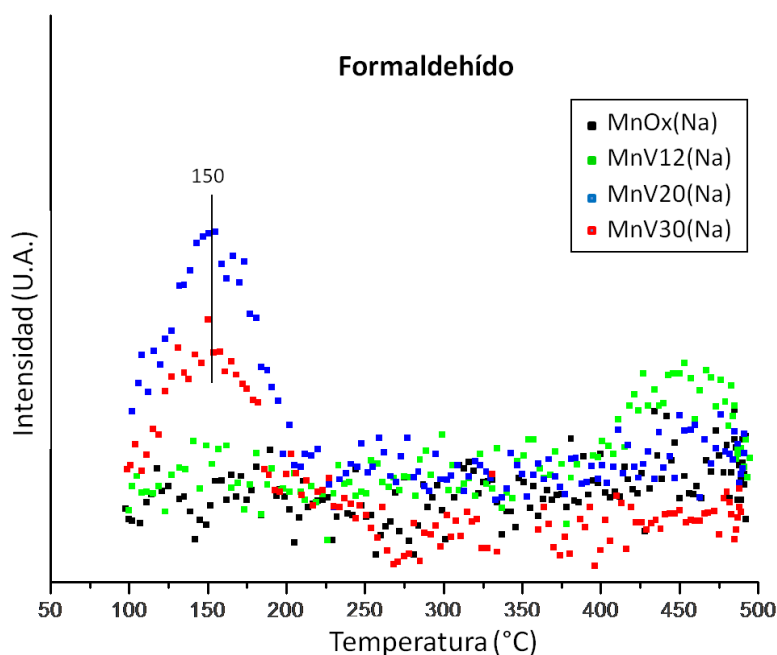


Figura 3.6: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para formaldehído, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

3.1.7 Actividad y Selectividad Catalítica de los sólidos

La oxidación parcial de metanol se llevó a cabo sobre todos los catalizadores previamente calcinados a 500°C en flujo de oxígeno. Los resultados encontrados para la conversión de metanol y las selectividades a los distintos productos se presentan en las siguientes figuras (figuras 3.7-3.10).

En la figura 3.7 se grafica la conversión en % de CH₃OH en función de la temperatura (°C) para todas las muestras. Como puede verse en esta figura, el catalizador MnO_x(Na) alcanza más de un 50 % de conversión a 120°C y a 150°C llega a un valor máximo de 97%. La muestra MnV12(Na) presenta su mayor pendiente entre los 150 y 200°C, dentro de ese rango de temperatura alcanza el 80%, luego aumenta lentamente hasta llegar a 99% a los 280°C. El catalizador sintetizado con 20% de vanadio alcanza una conversión del 50 % recién a los 210°C, y del 86% a 250°C. A una temperatura de 140°C aproximadamente, MnV30(Na) llega al 50% de conversión y a partir de los 150°C aumenta lentamente hasta llegar a su máximo de 99 % a elevada temperatura (300°C).

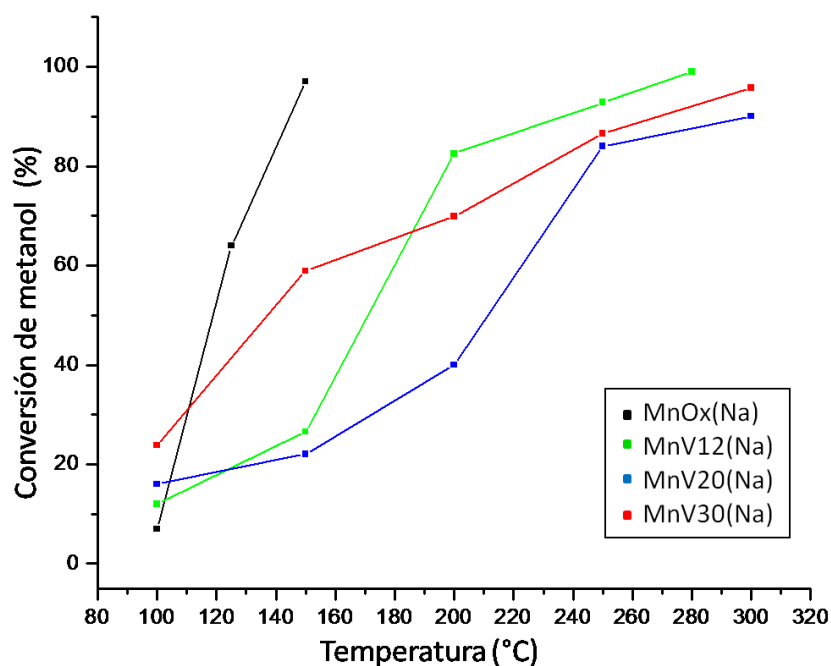


Figura 3.7: Conversión en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

La selectividad a formaldehído (%) en función de la temperatura se observa en la figura 3.8. Los sólidos MnO_x(Na), MnV12(Na) y MnV20(Na) presentan una selectividad de ~ 100 % a una temperatura de 100°C, a partir de la cual comienza a disminuir, el sólido sin vanadio lo hace más abruptamente llegando a un valor de 2 % a 125°C aproximadamente; para las dos muestras restantes la disminución es más lenta (50 % de selectividad a formaldehído a 150°C). El catalizador MnV30(Na) presenta menor selectividad que las anteriores ya que a una temperatura de 100°C alcanza su máximo de 66% y luego va disminuyendo hasta llegar a 6 % a 150°C.

Todos los catalizadores sintetizados presentan muy baja selectividad a dimetiléter (figura 3.9). MnO_x(ac) alcanza un máximo de 3% a 125°C que se mantiene hasta los 150°C. La muestra MnV12(Na) tiene su máxima selectividad, de 6 % a 200°C y a partir de la cual se mantiene casi constante hasta los 280°C. En cambio, en el sólido MnV20(Na) no se registra formación de dimetiléter hasta los 200°C, para luego aumentar rápidamente alcanzando su valor máximo de selectividad del 7 % a 250°C. Por último, la muestra con mayor

contenido de vanadio (MnV30(Na)) llega a un máximo de 4,6 % de selectividad a 150°C y se mantiene constante durante el rango de temperatura del ensayo.

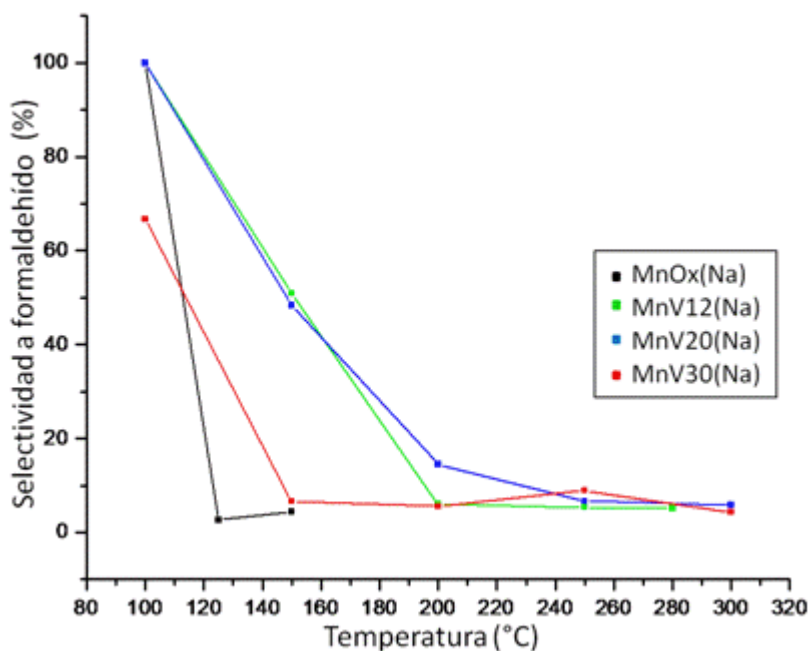


Figura 3.8: Selectividad a formaldehído en la oxidación de metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

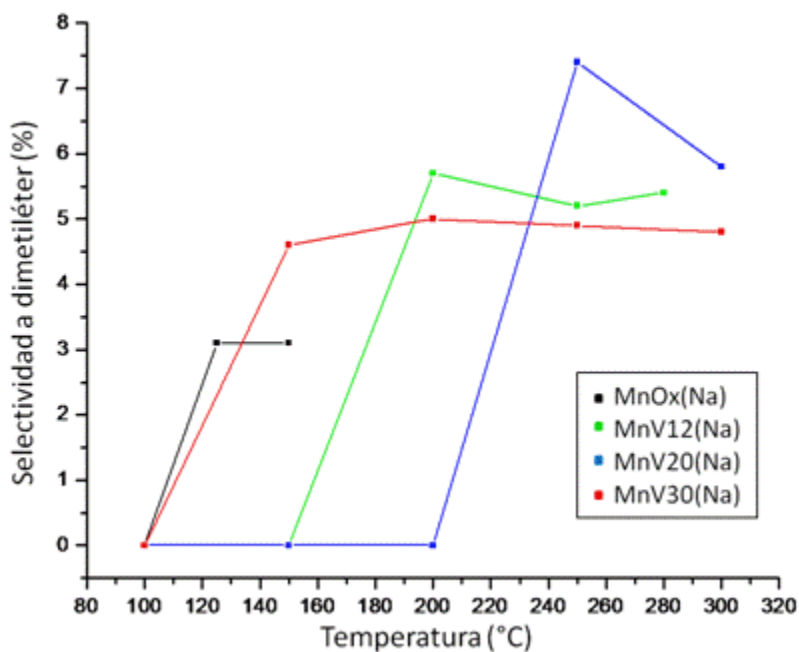


Figura 3.9: Selectividad a dimetiléter en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

La variación de la selectividad a CO_2 (%) con la temperatura para todos los sólidos de la serie se representan en la figura 3.10. La muestra sintetizada sin vanadio posee mayor selectividad a CO_2 (97%) a menor temperatura (125°C). Los catalizadores con 12 y 20 % de vanadio, muestran un comportamiento muy similar alcanzando un 50 % a $\sim 150^\circ\text{C}$. Mientras que la MnV30(Na) parte de 100°C con una selectividad de 33 % y llega a un 89 % aproximadamente cuando la temperatura alcanza los 150°C. Las tres muestras que contienen vanadio, llegan a su máximo de selectividad y mantienen ese valor prácticamente constante hasta la temperatura final del ensayo ($\sim 300^\circ\text{C}$).

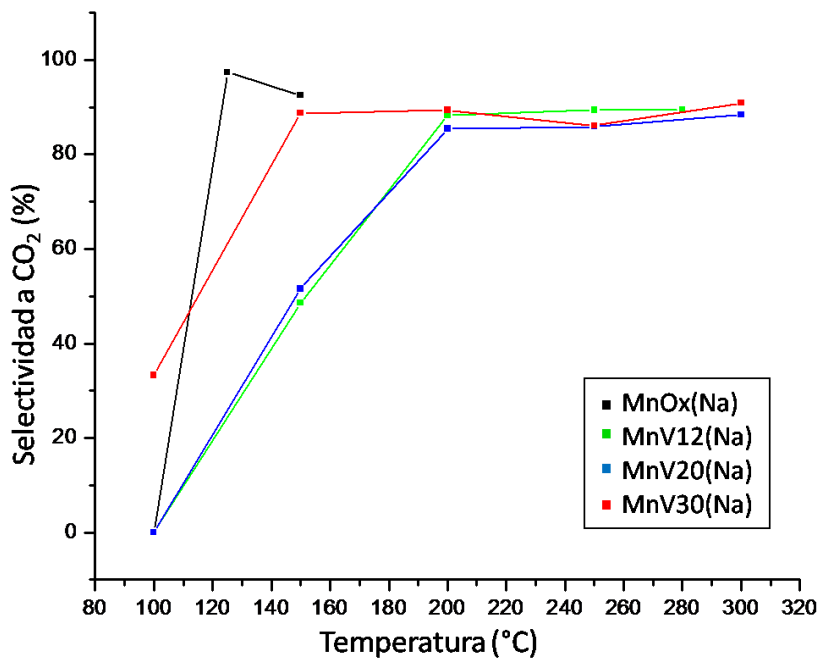


Figura 3.10: Selectividad a CO_2 en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

3.2. Discusión

Del análisis de la composición másica, en general, se observa que la concentración de sodio aumenta con la incorporación de vanadio en $\sim 6\%$ e independiente de la concentración de este último. Comparando estos valores con los obtenidos de la serie sin alcalinos, se observa que la presencia de sodio estabiliza los estados de oxidación altos del manganeso a través de estructuras abiertas en las que pueden estar contenidos iones Na

(holandita y romancita), asimismo la presencia de este catión cambia radicalmente la estructura cristalina de las fases presentes.

También el vanadio se estabiliza con la presencia de Na dando NaVO_3 , el cual se concentra en el interior del sólido (baja concentración de Na y de V en la superficie respecto del bulk), además el estado de oxidación del vanadio superficial medido por XPS es ~ 4 , distinto al del vanadio en el NaVO_3 .

El catalizador $\text{MnV12}(\text{Na})$ da un diagrama de rayos X muy pobre a pesar de haber sido calcinado a 500°C en oxígeno, indicando que pequeñas cantidades de vanadio altera de tal manera a la estructura del precursor que no permite, por calentamiento, el reordenamiento para la formación de fases cristalinas, solo se detectan las fases mayoritarias de Mn y Na sin vanadio. Al aumentar la concentración de vanadio las muestras se hacen más cristalinas detectándose la señal correspondiente al NaVO_3 , que aumenta con el contenido de vanadio.

Los datos obtenidos de la espectroscopía IR concuerdan con lo encontrado por DRX, afirmando la presencia de NaVO_3 , en las muestras preparadas con vanadio, sobre todo en la muestra $\text{MnV12}(\text{Na})$ en la que por DRX no se pudo corroborar su presencia. Así mismo se reafirma también la existencia de la fase holandita.

El ensayo de XPS refleja la superficie más oxidada, como se ha visto en la serie anterior.

El estudio de los catalizadores de la serie por TPSR, muestra que el sólido $\text{MnO}_x(\text{Na})$ no desorbe metanol pero si en las muestras que contienen vanadio que lo hacen a 150°C , de acuerdo con la bibliografía (30) las especies metoxi sobre el catalizador son capaces de recombinarse con átomos de H adsorbido y desorber metanol (figura 3.6).

La banda de desorción de H_2O ($\sim 170^\circ\text{C}$), coincide con la primera desorción de CO_2 para toda la serie, se atribuye en parte al agua que podría contener en los canales y además a la de formación de los productos de oxidación. Las restantes desorciones de CO_2 a mayores temperaturas, que no van acompañadas con la de H_2O , se deberían a la descomposición de carbonatos superficiales formados en los centros básicos (Na), no observados en la serie anterior (sin alcalinos) (31).

En el estudio por TPSR el óxido $\text{MnO}_x(\text{Na})$ no adsorbe oxígeno a ninguna temperatura. Los restantes catalizadores de la serie muestran una disminución de la señal de oxígeno a partir de los 150°C y que se mantiene hasta después de los 300°C , señalando que los sólidos son capaces de adsorber oxígeno para reoxidarse debido a la formación de formaldehído (si corresponde) y CO_2 .

Para todos los sólidos de la serie la intensidad de la primera banda de desorción de CO_2 se va incrementando de acuerdo con el aumento de la cantidad de oxígeno adsorbido (fig. 3.4), indicando que esta oxidación está limitada por el oxígeno disponible; la muestra $\text{MnO}_x(\text{Na})$ no adsorbe oxígeno por lo que para la oxidación solo aportan los de la red, mientras que en las muestras restantes contribuyen los oxígenos de la red mas los adsorbidos. También está relacionado con la concentración superficial de vanadio ya que sigue el mismo orden (distinto de la del bulk), indicando que el vanadio interviene en el mecanismo superficial de reoxidación de catalizador.

A mayor temperatura la señal de oxígeno se incrementa por encima del valor inicial por descomposición de los óxidos de Mn, inestables a esa temperatura, sin intervención del proceso de oxidación de metanol (que ocurre a menor temperatura), en las condiciones en que se realizó este ensayo y en atmósfera de He con vestigios de oxígeno.

La $\text{MnO}_x(\text{Na})$ no presenta desorción de formaldehído y la $\text{MnV}_{12}(\text{Na})$ solo vestigios a 450°C , mientras que las dos restantes si lo hacen, indicando que la formación del mismo podría ser atribuida a la mayor concentración de iones óxidos, quienes participan en la sustracción de los H de las especies orgánicas (32) y además su intensidad aumenta con la concentración superficial de vanadio.

Del estudio de la conversión, todos los catalizadores presentan, aunque a distintas temperaturas, un comportamiento similar.

En esta serie, a diferencia de la anterior, el principal metal activo sería el Mn con diferentes estructuras cristalinas (por la presencia de Na), altas concentración de iones óxidos y estados de oxidación promedios más elevados (~ 4), a diferencia del vanadio con estados de oxidación no tan alto (~ 4).

Los sitios redox muestran un comportamiento competitivo, ya que a bajas temperaturas dan formaldehído y al aumentarla pasan a dar CO_2 . No se observó la obtención de CO .

La muestra $\text{MnV12}(\text{Na})$ tiene características estructurales de casi no cristalina (alto ruido de fondo y picos anchos) lo que lleva a un comportamiento anómalo dentro de esta serie, dando en los ensayos de TPSR varias bandas pequeñas de desorción de O_2 y CO_2 y generando formaldehído a 450°C , indicando una estructura poco definida. En los ensayos de actividad y selectividad $\text{MnV12}(\text{Na})$ muestra una similitud al catalizador $\text{MnV20}(\text{Na})$ respecto a su comportamiento frente a las reacciones de oxidación (tanto del formaldehído como CO_2) indicando sitios redox de características muy similares.

Si no tenemos en cuenta la $\text{MnV12}(\text{Na})$ (comportamiento anómalo) en esta serie, tanto el aumento de la conversión como de la selectividad a: formaldehído, CO_2 y dimetiléter con la temperatura siguen el siguiente orden $\text{MnO}_x(\text{Na})$, $\text{MnV30}(\text{Na})$ y $\text{MnV20}(\text{Na})$ que está de acuerdo razonablemente con la disminución de las concentraciones superficiales de manganeso y oxígeno haciéndolas menos oxidantes.

Los valores altos de oxidación promedio del Mn miden la fuerza de los sitios ácidos, por lo que todos los catalizadores dan dimetiléter (selectividad máxima de 7%), a partir de distintas temperaturas, una vez alcanzado el máximo, que depende del catalizador, se conserva hasta las máximas temperaturas medidas, indicando que estos sitios son independientes y que no compiten con los otros sitios, a diferencia la $\text{MnO}_x(\text{ac})$ de la serie sin alcalinos.

Comparando los ensayos de TPSR de desorción y selectividad a formaldehído se observa que la desorción del mismo ocurre a $\sim 150^\circ\text{C}$ y su producción a $\sim 100^\circ\text{C}$, difieren en unos 45°C aproximadamente; esta diferencia también fue encontrada por TPSR en la oxidación de etanol, acetato de etilo y tolueno al cambiar He por aire, en donde la presencia del oxígeno reduce la temperatura de desorción y es independiente de la molécula a oxidar (33).

Si se mira la producción de CO_2 la misma alcanza sus máximos entre los 120 y 200°C y la desorción del mismo 155 y 207°C , la cual se encuentra ligeramente corrida hacia mayores temperaturas, si consideramos la corrección anterior, se logra una mejor correlación.

3.3. Conclusiones parciales

La presencia de sodio afecta de diferentes maneras: cambia la estructura cristalina de las fases presentes; estabiliza los estados de oxidación altos del manganeso a través de estructuras abiertas en las que pueden estar contenidos iones Na (holandita y romancita), también estabiliza al vanadio dando NaVO_3 , el cual se concentra en el interior del sólido.

Pequeñas cantidades de vanadio alteran la estructura del precursor, evitando el reordenamiento para la formación de fases cristalinas, detectándose por DRX fases mayoritarias de Mn y Na, sin vanadio, tales como $\alpha\text{-MnO}_2$ y $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$. Al aumentar la concentración de vanadio la cristalinidad de los sólidos aumenta, detectándose la señal correspondiente al NaVO_3 .

Los datos obtenidos de la espectroscopía IR concuerdan con las fases encontradas por DRX.

Los resultados de XPS reflejan que la superficie está más oxidada que el bulk.

En los catalizadores con vanadio, las especies metoxi son capaces de recombinarse con átomos de H adsorbido y desorber metanol.

La banda de desorción de H_2O ($\sim 170^\circ\text{C}$), que coincide con la primera desorción de CO_2 , se atribuye al agua que podría estar contenida en los canales de los sólidos y además a la de formación de los productos de oxidación.

Las desorciones de CO_2 a mayores temperaturas, que no van acompañadas con desorciones de H_2O , se deben a la descomposición de carbonatos superficiales formados en los centros básicos (Na).

Estos catalizadores son capaces de adsorber oxígeno para reoxidarse debido a la formación de formaldehído (si corresponde) y CO_2 .

La desorción de CO_2 se va incrementando con el aumento de la cantidad de oxígeno adsorbido y con la concentración superficial de vanadio indicando que esta oxidación está limitada por el oxígeno disponible y que el vanadio interviene en el mecanismo superficial de reoxidación de catalizador.

Los óxidos de Mn son inestables a elevadas temperaturas, por lo que se descomponen y la señal de oxígeno se incrementa por encima del valor inicial.

La producción de formaldehído aumenta con la concentración superficial de vanadio y podría ser atribuida a la mayor concentración de iones óxidos, que participan en la sustracción de los H de las especies orgánicas.

Los sitios redox muestran un comportamiento competitivo, ya que a bajas temperaturas dan formaldehído y al aumentarla pasan a dar CO₂.

Los catalizadores MnV12(Na) y MnV20(Na) muestra una similitud respecto a su comportamiento frente a las reacciones de oxidación (tanto del formaldehído como CO₂) indicando sitios redox de características muy similares.

La disminución de la concentraciones superficiales de manganeso y oxígeno hacen a las muestras razonablemente menos oxidantes.

4. Catalizadores $\text{MnO}_x(\text{K})$ y $\text{MnVY}(\text{K})$

4.1. Resultados

4.1.1 Análisis cuantitativo (EDS)

Los análisis químicos de los sólidos másicos secados a 100°C y calcinados a 500°C en flujo de oxígeno, realizados por medio de EDS, cuyos valores se presentan en la tabla 4.1 muestran las composiciones atómicas porcentuales de V, Mn, O y K.

Tabla 4.1: Composiciones másicas (EDS) de los sólidos calentados a 100° C y calcinados a 500°C.

CATALIZADOR	V [%at]		Mn [% at]		O [% at]		K [% at]	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
$\text{MnO}_x(\text{K})$	-	-	27,4	30,6	44,2	59,5	9,1	9,9
$\text{MnV12}(\text{K})$	3,4	5,1	22,5	39,1	62,3	41,3	11,8	14,5
$\text{MnV20}(\text{K})$	6,7	9,3	20,0	33,4	59,2	41,1	14,1	16,2
$\text{MnV30}(\text{K})$	9,6	12,9	19,3	30,2	57,2	41,3	13,9	15,6

En las muestras preparadas con vanadio, se observa una importante disminución en la cantidad de oxígeno después del calcinado (pérdida de agua) a diferencia del sólido sintetizado sin vanadio ($\text{MnO}_x(\text{K})$) que muestra un aumento en la concentración del mismo.

Como se aprecia en la tabla los sólidos calcinados con vanadio poseen el mismo porcentaje atómico de oxígeno (~41,2) y similar de potasio. Comparando con la serie anterior (con Na) es de hacer notar que la concentración de potasio aumenta en un porcentaje similar (~6%) entre los catalizadores sin y con vanadio y esta se mantiene prácticamente constante e independiente de la concentración de vanadio.

4.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Se midió por XPS la composición química superficial y los estados de oxidación de los elementos constituyentes de los catalizadores. Este ensayo se realizó sobre las muestras

tratadas en oxígeno a 500°C. Los resultados obtenidos de la cuantificación atómica superficial se presentan en la tabla 4.II.

Tabla 4.II: Composiciones superficiales (XPS) de los sólidos.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]	K [% at]
MnO _x (K)	-	18,8	63,9	17,3
MnV12(K)	1,7	17,7	62,4	18,2
MnV20(K)	2,0	19,7	61,2	17,0
MnV30(K)	4,3	15,8	61,7	18,2

La concentración atómica superficial de oxígeno, potasio y manganeso se mantiene prácticamente constante en todos los catalizadores.

La concentración superficial del K respecto del bulk aumenta (diferencia con la serie con sodio, en la que disminuye) y la de vanadio también es inferior (lo mismo ocurre en la serie anterior)

Los valores de las energías de enlace obtenidos empleando esta técnica, se detallan en la tabla 4.III.

Tabla 4.III: Energías de enlaces obtenidas como resultado de los XPS.

CATALIZADOR	ENERGIA DE ENLACE (eV)				
	V2p _{3/2}	Mn2p _{3/2}	ΔMn3s	O1s	K2p _{3/2}
MnO _x (K)	-	641,6 643,4	4,7	528,9 530,9	291,9
MnV12(K)	516,2 518,2	641,5 643,5	4,6	529,0 529,4 532,7	291,8
MnV20(K)	515,6	640,9 643,3	4,7	528,3 530,1 532,5	291,0
MnV30(K)	516,6 517,8	641,8 644,1	3,4	529,3 530,6	292,1

Los espectros del O1s fueron deconvolucionados para todas las muestras, para MnO_x(K) y MnV30(K) mostraron componentes con energías próximas a 529 y 530 y un pico de energía a 531 eV asignados a especies O⁻² y OH⁻ respectivamente. Los sólidos MnV12(K) y MnV20(K) presentaron, al igual que las anteriores, componentes correspondientes a la especie O⁻² y otro a 532,5 eV que pone en evidencia la presencia de oxígeno adsorbido (24). En la tabla 4.IV se señalan los porcentajes de cada especie para las diferentes muestras.

Tabla 4.IV: relación porcentual de cada especie de oxígeno.

Catalizador	O ⁻² [%]	O ⁻ [%]	OH ⁻ [%]
MnO _x (K)	72	--	28
MnV12(K)	90	10	--
MnV20(K)	86	14	--
MnV30(K)	58	--	42

Los estados de oxidación promedio del manganeso fueron calculados a partir de los valores de referencia para el splitting del Mn 3s (1-3) como se grafica en la figura 2.1. El valor obtenido para la muestra MnV30(K) de 6,5 es muy elevado, no registrándose valores semejantes en la literatura, evidentemente no representa en este caso valores promedio del estado de oxidación del Mn, dada las condiciones en que fue preparada la muestra.

En los espectros del vanadio, se realizaron las deconvoluciones de los picos, pudiéndose comprobar que se correspondían a la suma de las energías de enlace del V⁺⁵ (~ 517,5 eV), V⁺⁴ (~ 516,2 eV) y del V⁺³ (~ 515,8 eV) (4, 34) según la muestra. En la tabla 4.V se detalla la relación porcentual correspondiente a cada estado de oxidación del vanadio.

Tabla 4.V: Relación porcentual para los distintos estados de oxidación del V.

Catalizador	V ⁺⁵ [%]	V ⁺⁴ [%]	V ⁺³ [%]	EOP (Mn)
MnO _x (K)	--	--	--	4,1
MnV12(K)	11,8	88,2	--	4,3
MnV20(K)	--	--	100	4,1
MnV30(K)	30,5	60,5	--	6,4

4.1.3. Superficie específica

La determinación de la superficie específica de los catalizadores calcinados en oxígeno, se realizó mediante la adsorción de N₂, con el clásico método BET. En la tabla 4.VI se presentan los resultados obtenidos para el óxido puro y los catalizadores mixtos.

La muestra MnV20(K) posee mayor superficie específica, le siguen MnV30(K), MnO_x(K) y con menor superficie el sólido MnV12(K).

Tabla 4.VI: superficie específica (S_{BET}) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O₂

CATALIZADOR	S_{BET} [m ² /g]
MnO _x (K)	34,0
MnV12(K)	13,3
MnV20(K)	74,5
MnV30(K)	42,8

4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Se identificaron los principales picos de las fases presentes en los catalizadores mediante la técnica de difracción de rayos X. En La figura 4.1 se muestran los difractogramas obtenidos para los óxidos previamente tratados en O₂ a 500°C.

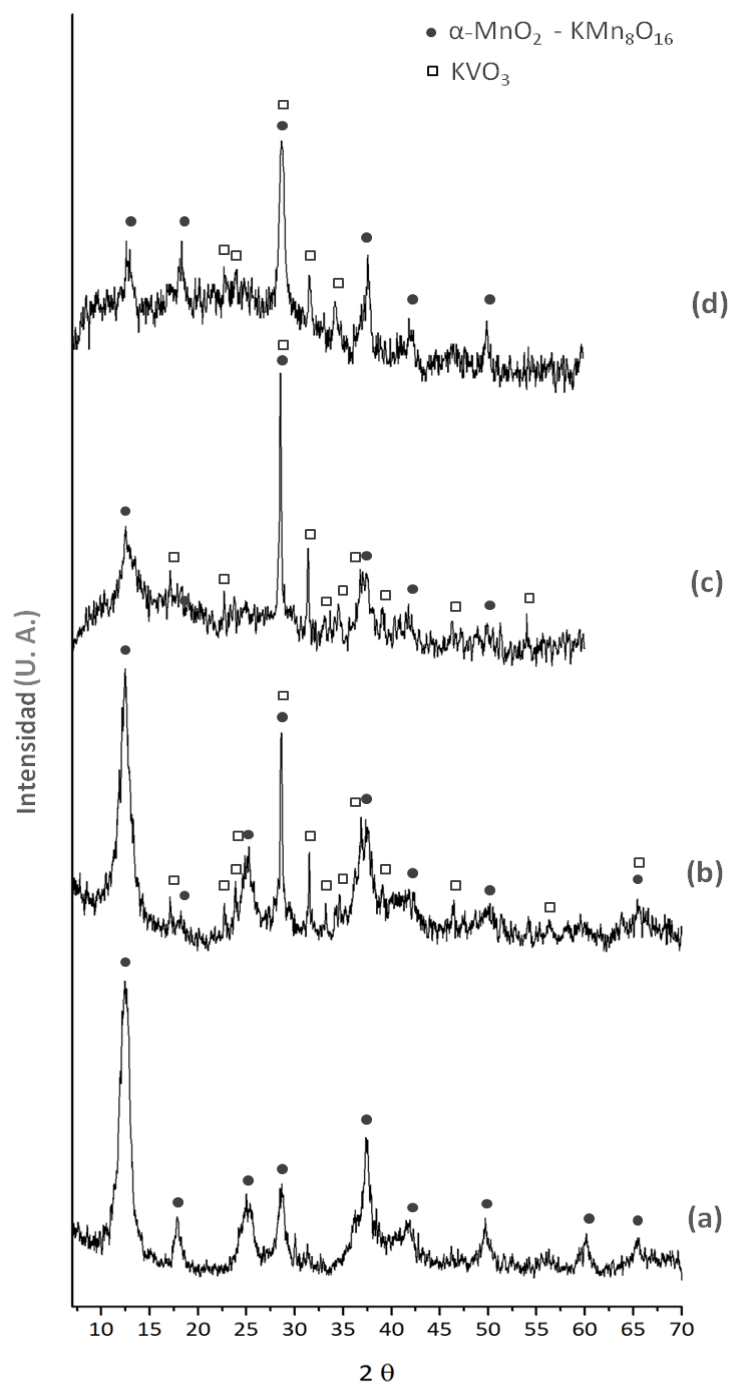


Figura 4.1: Diagrama DRX de las muestras calcinas a 500°C en O_2 durante 4 horas. (a) $\text{MnO}_x(\text{K})$; (b) $\text{MnV}_{12}(\text{K})$; (c) $\text{MnV}_{20}(\text{K})$; (d) $\text{MnV}_{30}(\text{K})$

Las fases presentes en la muestra sin vanadio fueron α - MnO_2 (JCPDS 72-1982) y $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ (JCPDS 34-0168), ambos óxidos pertenecientes al grupo de las holanditas en general y por la fórmula del óxido con K al criptomelano que son estructuras con túneles.

Los sólidos restantes ($\text{MnV}_{12}(\text{K})$, $\text{MnV}_{20}(\text{K})$ y $\text{MnV}_{30}(\text{K})$) mostraron líneas de difracción de los mismos óxidos de manganeso citados anteriormente y del KVO_3 (JCPDS 89-3857). Observándose mayor intensidad en algunos picos debido a la superposición de los óxidos con el vanadato.

4.1.5 Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

En la figura 4.2 se presenta el espectro de FT – IR de los catalizadores calcinados a 500°C en oxígeno durante 4 horas.

Para el catalizador sin vanadio ($\text{MnO}_x(\text{K})$) se observan bandas en la región entre 800 y 400 cm^{-1} que pueden ser asignadas a la vibración de red de Mn-O, de los óxidos de manganeso.

Los catalizadores sintetizados con vanadio y manganeso, muestran bandas más definidas, las que se encuentran ubicadas entre los 800 y 400 cm^{-1} son coincidentes con el óxido de manganeso tipo holandita sintetizado por Dai (29). Mientras que las bandas a 964 , 922 y 859 cm^{-1} , corresponden al KVO_3 (7).

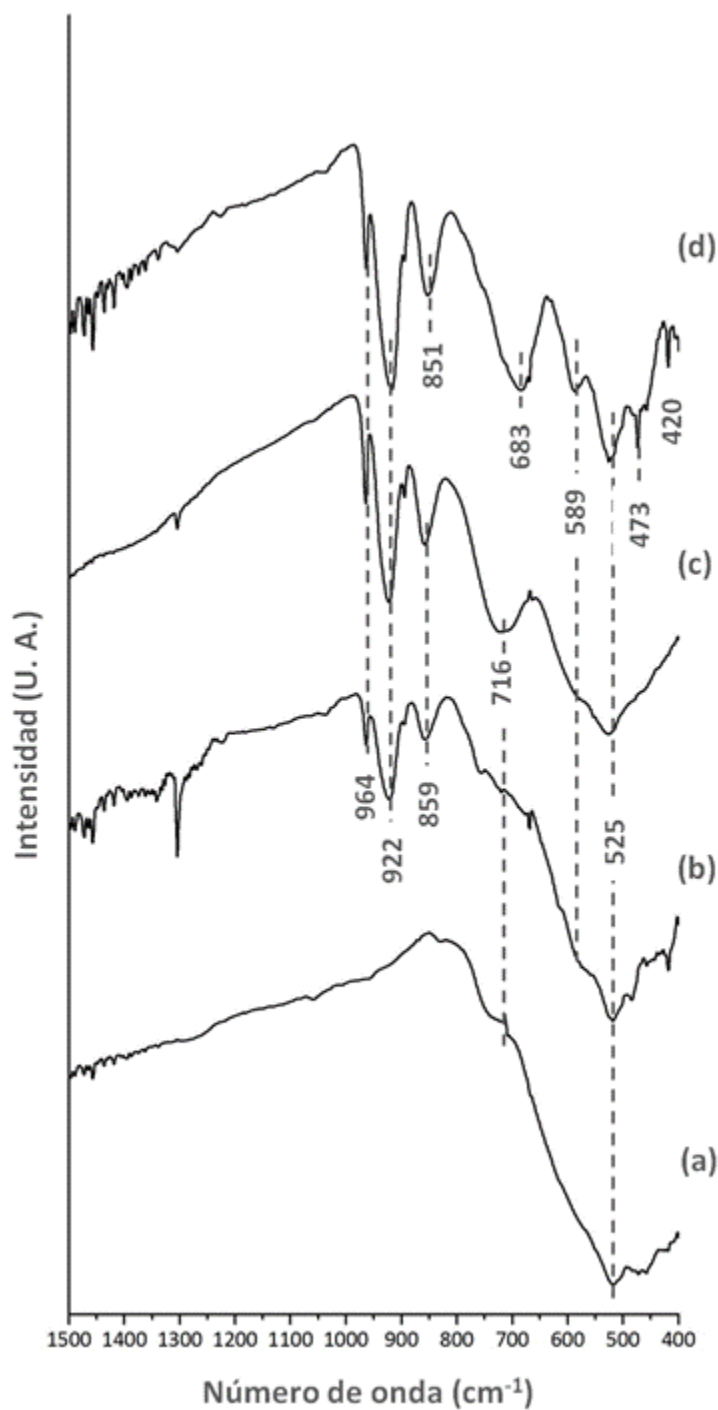


Figura 4.2: Espectros FT-IR de las muestras calcinadas a 500°C en O₂ durante 4 horas. (a) MnO_x(K); (b) MnV12(K); (c) MnV20(K); (d) MnV30(K).

4.1.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Los análisis de TPSR, luego de los sucesivos pulsos de metanol, mostraron la desorción de moléculas de agua, metanol, oxígeno y dióxido de carbono y no de formaldehído, a diferencia de las series anteriores.

En la figura 4.3 se puede apreciar la desorción de agua y de metanol en función de la temperatura dando una banda por muestra, todas ellas con máximos entre 163 y 172 °C y entre 141 y 145 °C respectivamente. Se observa que estas desorciones, respecto a las muestras con sodio, ocurren a temperaturas ligeramente inferiores.

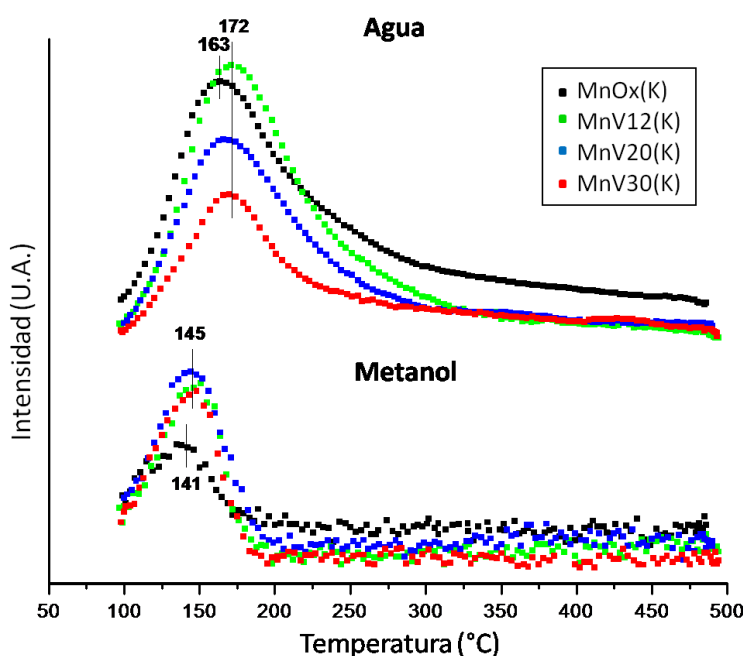


Figura 4.3: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el H₂O y para el metanol sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

Las curvas de evolución de O₂ (figura 4.4) con la temperatura muestran a partir de ~150°C una desorción de éste y su comportamiento a partir de una temperatura más alta depende del catalizador, para la MnO_x(K) y la MnV30(K) se observa que la primera a 350 °C y la segunda a 430 °C tenderían a recuperar el oxígeno antes perdido y posteriormente liberarán oxígeno con mayor intensidad. Los sólidos restantes recuperan lentamente el oxígeno hasta los 380 °C y a mayor temperatura se incrementa notoriamente esta

desorción hasta alcanzar los 475-490 °C, donde todas las muestras dan un máximo cayendo su intensidad posteriormente.

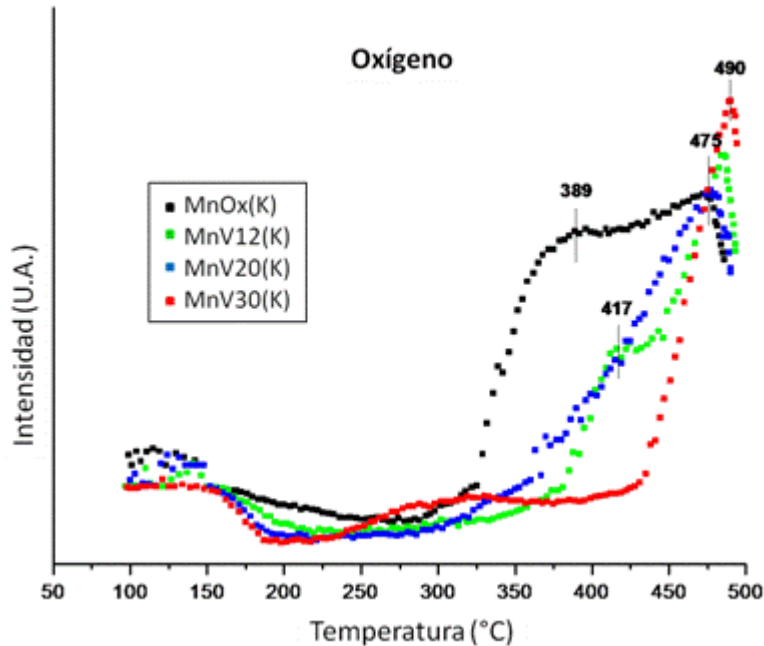


Figura 4.4: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el O₂, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

La desorción de CO₂ ocurre a diversas temperaturas (figura 4.5). La primera de ellas a una temperatura próxima de 180°C para todos los catalizadores, y a partir de ahí depende de sólido, en el caso de MnO_x(K) la segunda desorción ocurre a una temperatura que abarca desde los 300 hasta los 500°C, posiblemente son varias bandas. En el catalizador con 12% de vanadio esta segunda desorción comienza a menor temperatura (250°C) dando una banda muy ancha y más intensa que la anterior, hasta los 500 °C, también serían varias bandas. En la muestra MnV20(K) la desorción de CO₂ continúa hasta 400°C aproximadamente, presentando al menos tres máximos (190, 276 y 324 °C). Por último, la muestra con mayor contenido de vanadio desorbe nuevamente desde los 200 hasta los 350°C dando por lo menos dos bandas y otra a 400°C.

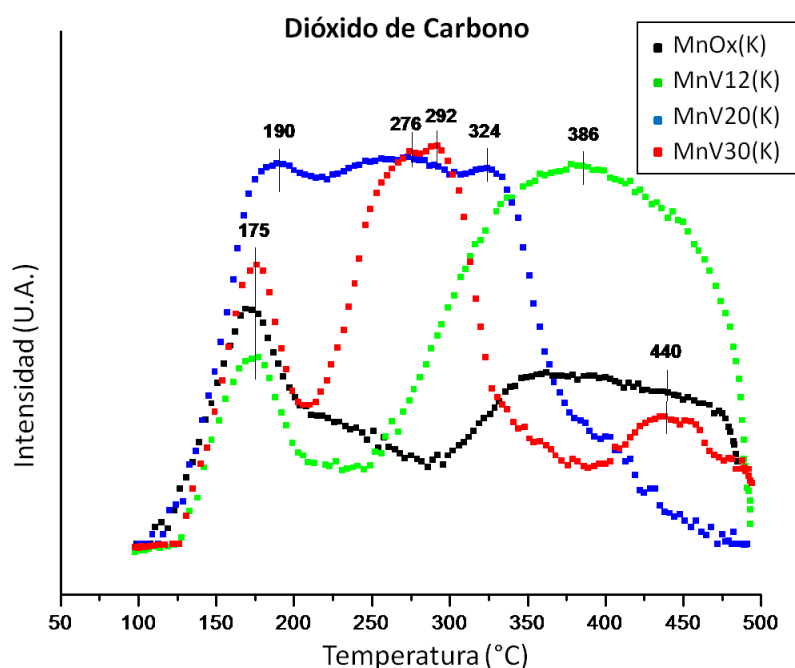


Figura 4.5: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el CO₂, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

4.1.7 Actividad y Selectividad Catalítica de los sólidos

El comportamiento catalítico de las muestras se estudió por medio de la reacción de oxidación de metanol con aire, analizándose los productos por espectrometría de masas.

En la figura 4.6 se representa la conversión de metanol en función de la temperatura. Como puede verse, el catalizador sin vanadio muestra mayor conversión a menor temperatura (97 % a 150°C) que los sólidos restantes, los cuales recién alcanzan este valor de conversión a 250°C. Se debe mencionar la alta conversión (~ 80%) que se observa para el sólido MnV12(K) a 100°C.

Los catalizadores que fueron preparados sin vanadio y con un 12 % presentaron baja selectividad a formaldehído (figura 4.7). Mientras que los dos restantes alcanzaron un valor de selectividad inicial de 42 % para MnV20(K) y 81% MnV30(K) a 100°C, a partir de la cual ambas selectividades caen con el aumento de la temperatura.

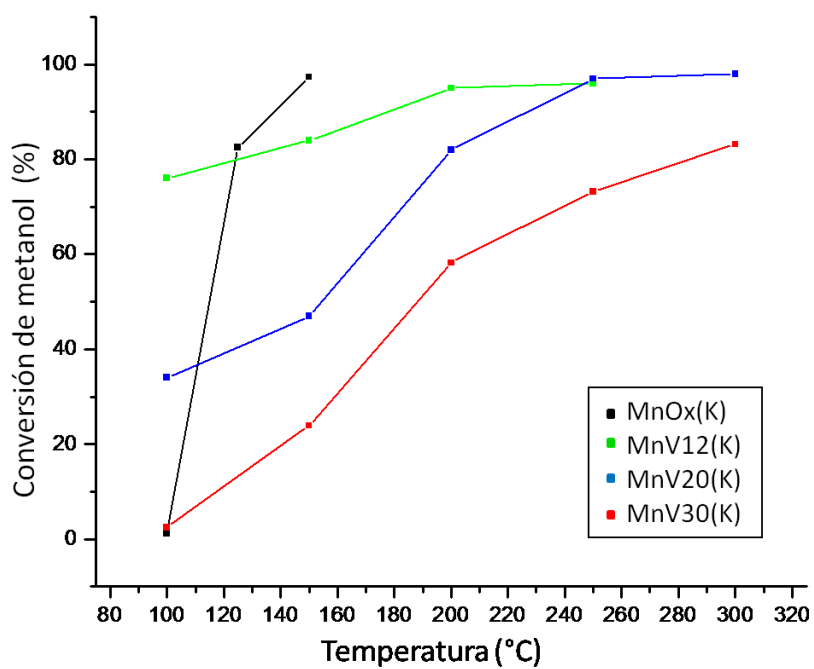


Figura 4.6: Conversión en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

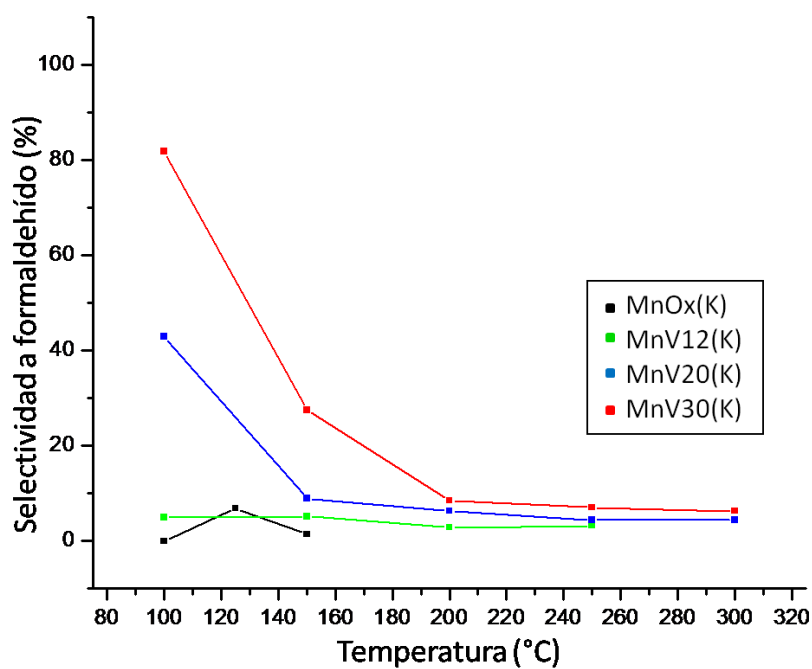


Figura 4.7: Selectividad a formaldehído en la oxidación de metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

En general se observa para la totalidad de los sólidos, baja selectividad a dimetiléter (figura 4.8) no mayor al 7%, similar a lo que ocurre para la serie con Na, siendo la muestra MnV12(K) la de mayor selectividad (6,8 %) a 100°C. Las selectividades para todos los catalizadores parten de cero, salvo la MnV12(K) (que lo hace desde un valor alto), incrementándose con el aumento de temperatura y alcanzando un máximo que se corre a mayor temperatura de acuerdo a la concentración de vanadio.

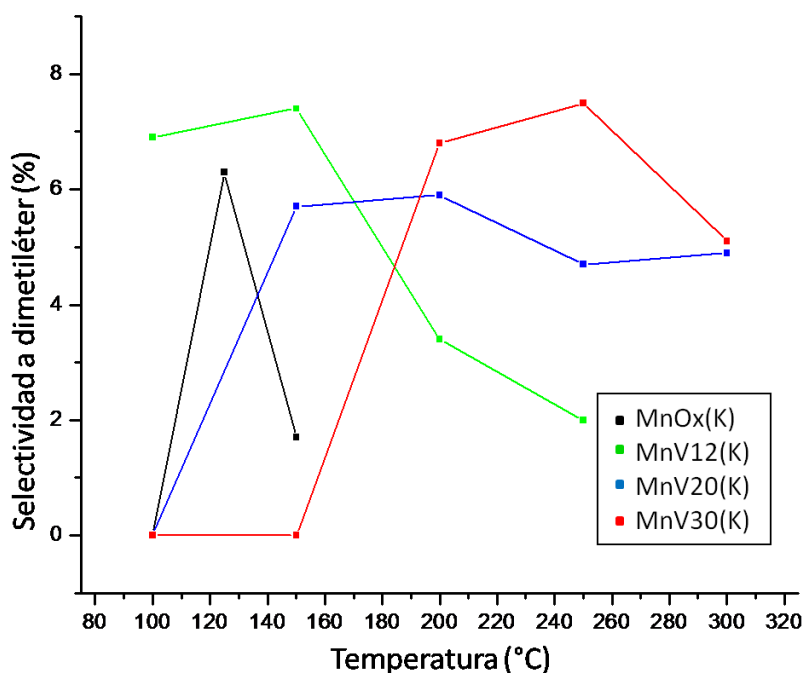


Figura 4.8: Selectividad a dimetiléter en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

En cuanto a la selectividad a CO₂, los resultados mostrados en la figura 4.9 indican que todos los catalizadores alcanzan una selectividad de 85 – 97 % a valores de temperatura cercanos a los 150 °C, manteniéndose constante hasta la temperatura final de cada ensayo. Es de hacer notar que la muestra MnV12(K) parte de 100°C con un valor muy alto de selectividad del 84% aproximadamente.

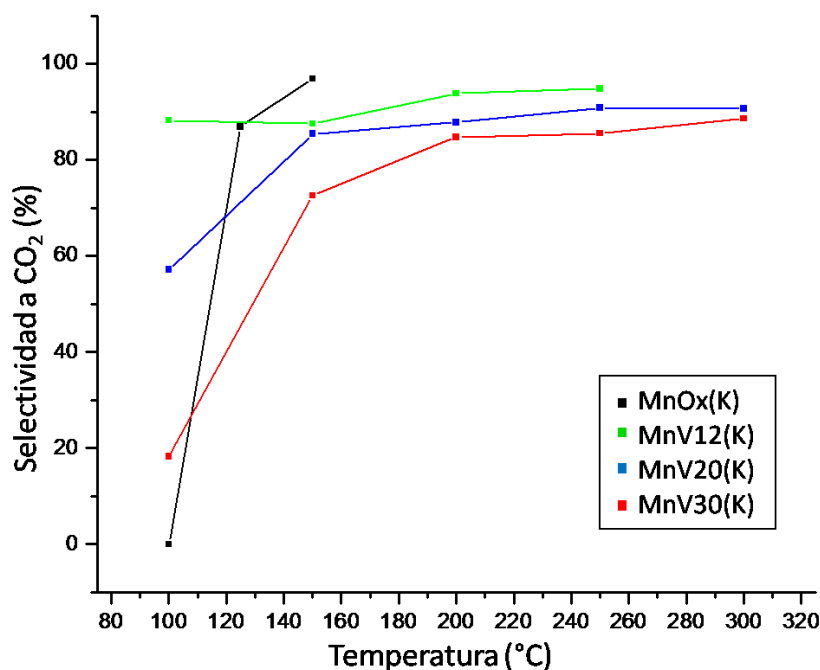


Figura 4.9: Selectividad a CO₂ en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno

4.2. Discusión

Comparando los resultados de las composiciones másicas de la serie con sodio y potasio dan valores semejantes indicando que el comportamiento de los sistemas, desde este punto de vista, es muy similar. Con respecto a la superficial resaltan algunas diferencias tales como que la concentración de K superficial es muy superior que la de sodio y mayor que la de su propio bulk, además la concentración superficial de Mn y V en ambas series son similares, se podría concluir que la baja concentración de sodio está relacionada con la de vanadio (serie anterior) y en esta la concentración superficial de K está relacionada con la de Mn, sugiriendo la mayor estabilidad superficial de los compuestos de vanadio con Na y manganeso con potasio.

Todos los sólidos muestran un EOP (Mn) elevado de alrededor de 4 escapándose la MnV30(K) con un valor de 6,4 valor atípico obtenido por extrapolación que se da para las muestras con alto contenido de vanadio y con potasio.

Mediante el análisis por difracción de rayos X y en concordancia con la espectrometría infrarroja, se establecieron que las fases cristalinas obtenidas para estos catalizadores fueron holandita y/o criptomelano (ambos tipos de óxidos pertenecientes al mismo grupo de acuerdo a la clasificación realizada por Balmer y Chen y col. (35, 36)) donde esta última tiene una relación Mn^{+4}/Mn^{+3} igual a 7 a diferencia de la serie con Na que da romancita ($Na_2Mn_5O_{10}$) cuya relación es $Mn^{+4}/Mn^{+3} = 3/2$.

Los espectro por FT-IR de los sólidos MnV12(K) y MnV30(K) muestran la existencia de pequeños picos a $\sim 1030\text{cm}^{-1}$ que no aparecen en las restantes, y pueden ser asignados al $V=O$, confirmando la presencia del V^{+5} superficial medido por XPS.

Los análisis superficiales (XPS) de los catalizadores permitieron establecer que gran parte del vanadio está reducido como V^{+4} o V^{+3} dejando nuevamente al Mn (similar a lo que ocurre en la serie con Na) con un estado de oxidación relativamente alto (~ 4), para este elemento y como óxido, como centro activo principal, actuando el V como complemento donde ambos iones con diferentes estados de oxidación residen en la misma red. Esta situación facilitaría las interacciones de intercambio de electrones en el material generando un ambiente de movilidad electrónica necesario para obtener una actividad catalítica en la superficie del sólido.

No se ha detectado formaldehído en los ensayos por TPSR para esta serie, para la serie con Na se encontró solo en las dos muestras con concentraciones de vanadio superficial de 6,6 y 7,3% y no en la de 3,3%; en esta serie porcentajes de vanadio son 1,7; 2,0 y 4,3%, sugiriendo que para poder detectar el formaldehído se necesita una concentración mínima de vanadio entre 4,3 y 6,6%, que para esta serie con potasio no se alcanza y es independiente del alcalino presente y además, en este ensayo la cantidad de oxígeno es muy limitada y lo poco que hay está compitiendo con la oxidación total.

Con respecto al estudio por TPSR se encuentra que todas las muestras desorben metanol a temperaturas inferiores respecto a la serie con Na y sin alcalinos, posiblemente resaltando el hecho de que el potasio al ser un catión menos polarizante retenga a estas moléculas más débilmente. Se debe resaltar que el catalizador $MnO_x(K)$ desorbe metanol

en contraste con $\text{MnO}_x(\text{Na})$, atribuible a las diferencias entre los sitios activos dados por las distinciones entre las estructuras presentes.

Analizando el comportamiento del TPSR respecto al metanol, todas las muestras desorben a 140°C aproximadamente, este podría ser metanol molecularmente adsorbido o proveniente de la recombinación de los radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales.

La primera desorción de CO_2 genera H_2O , mientras que las restantes desorciones de CO_2 , a mayores temperaturas, no van acompañadas de H_2O , sugiriendo la formación de carbonatos en sitios básicos, en coincidencia a lo expresado por Cai y col. (37) quienes demostraron por adsorción de NH_3 y CO_2 , que los MnO_x de la familia de los criptomelanos tienen sitios básicos.

Por otro lado, tanto la desorción de metanol a 140°C , como la primera desorción de CO_2 a una temperatura aproximada de 180°C son coincidentes con las temperaturas reportadas por Peluso y col. (38) en su estudio de oxidación de alcoholes sobre criptomelanos. La no producción de dimetiléter de ningún catalizador durante la reacción superficial a temperatura programada estaría indicando la ausencia de sitios ácidos, también fenómeno reportado por Peluso (38).

Todos los catalizadores adsorben oxígeno para reoxidarse debido a la formación de CO_2 y durante la temperatura final del ensayo, la señal de oxígeno aumenta por encima del valor inicial por descomposición de los óxidos de manganeso.

En general, la curva de conversión de metanol, sigue la misma forma que la de selectividad a CO_2 , señalando a este último como producto principal.

Es de notar el efecto antagónico del V, dado que a medida que incrementa su concentración la conversión de metanol se desplaza a mayores temperaturas.

La selectividad a formaldehído es idéntica a la de dimetiléter en las muestras $\text{MnO}_x(\text{K})$ y $\text{MnV12}(\text{K})$. Mientras que en las dos restantes, hay mayor selectividad a formaldehído (probablemente por el mayor contenido en vanadio) hasta que alcanzan los 200°C , a partir de donde se igualan. La mayor producción de formaldehído en los sólidos $\text{MnV20}(\text{K})$ y $\text{MnV30}(\text{K})$ pone en evidencia la importancia del vanadio para la formación de dicho

aldehído, además la concentración de oxígeno de la mezcla reaccionante es del orden del 20% siendo muy superior a la del ensayo de TPSR, posibilitando así la formación del formaldehído.

Del análisis de la caracterización y los ensayos de actividad – selectividad sumados a los resultados de TPSR, se puede determinar en primer lugar que la concentración de V es crítica. Como se ve la formación del vanadato de potasio, que es importante respecto de los sólidos de Mn por encima del 20%, influye en los productos de reacción a partir de los 120°C. Por otro lado se podría pensar, posiblemente sobre los compuestos de V en dos sitios catalíticos diferentes, uno involucrado en la síntesis de dimetiléter y otro en la de formaldehído. Finalmente la presencia de las fases holandita y criptomelano aportan los sitios básicos para producir la combustión completa a CO₂.

4.3. Conclusiones parciales

La concentración superficial de K está relacionada con la de Mn, sugiriendo una mayor estabilidad superficial de compuestos de manganeso con potasio.

Las principales fases cristalinas obtenidas para estos catalizadores fueron holandita y/o criptomelano.

Por FT-IR se confirma la presencia del V⁺⁵ superficial encontrado por XPS en los sólidos MnV12(K) y MnV30(K).

El manganeso actúa como centro activo principal (estado de oxidación relativamente alto) y el vanadio (reducido) como complemento, lo que facilitaría las interacciones de intercambio de electrones en el material generando un ambiente de movilidad electrónica necesario para obtener una actividad catalítica en la superficie del sólido.

Por TPSR no se detecta formaldehído, debido a la baja concentración superficial de vanadio y muy baja concentración de oxígeno en el He, ni formación de dimetiléter, indicando la ausencia de sitios ácidos; todas las muestras desorben metanol, proveniente de la recombinación de los radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales. La desorciones de CO₂ sin producción de H₂O implican formación de carbonatos en sitios básicos.

Todos los catalizadores adsorben oxígeno para reoxidarse debido a la formación de CO_2 y durante la temperatura final del ensayo, la señal de oxígeno aumenta por encima del valor inicial por descomposición de los óxidos de manganeso.

Se observa un efecto antagónico del V, ya que a medida que incrementa su concentración la conversión de metanol se desplaza a mayores temperaturas.

La curva de conversión de metanol, sigue la misma forma que la de selectividad a CO_2 , señalando a este último como producto principal.

La mayor selectividad a formaldehído en los sólidos MnV20(K) y MnV30(K) pone en evidencia la importancia del vanadio para la formación de dicho aldehído.

En los compuestos con vanadio, se podría pensar en dos sitios catalíticos diferentes, uno involucrado en la síntesis de dimetiléter y otro en la de formaldehído.

Finalmente la presencia de las fases holandita y criptomelano aportan los sitios básicos para producir la combustión completa a CO_2 .

5. Catalizadores MnO_x(NaK) y MnVY(NaK)

5.1. Resultados

5.1.1 Análisis cuantitativo (EDS)

La composición másica de las muestras se determinó por análisis EDS, los valores de las composiciones atómicas porcentuales para los catalizadores sintetizados, se presentan en la tabla 5.I. Como puede verse, la suma del contenido de manganeso y vanadio tienen un valor de alrededor del 28% para todas las muestras sintetizadas con vanadio y la suma de sodio y potasio permitiría dividir las muestras en dos grupos, las dos de menor valor de concentración de vanadio, con un contenido de alcalinos próximo al 12% y las restantes de 17%. Llama la atención el hecho de que la muestra MnV12(NaK) tenga la mayor y menor concentración de potasio y sodio respectivamente.

Tabla 5.I: Composiciones másicas (EDS) de los sólidos calcinados a 500°C.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]	Na [% at]	K [% at]
MnO _x (NaK)	-	22,4	66,3	3,8	7,6
MnVO12(NaK)	4,2	25,6	57,7	1,7	11,0
MnVO20(NaK)	5,4	23,4	54,1	10,6	6,5
MnVO30(NaK)	12,0	16,1	55,5	10,1	6,3

5.1.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

En la tabla 5.II se muestran las concentraciones en % de átomos de cationes y de aniones del oxígeno. Como se aprecia, al igual que a nivel másico, el Mn tiene un comportamiento similar (pero con diferentes valores), los tres primeros sólidos poseen valores semejantes disminuyendo para el de mayor contenido en vanadio. Una conducta parecida tiene la concentración de K. Respecto del Na la composición es similar en todos los catalizadores.

Tabla 5.II: Composiciones superficiales (XPS) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O₂.

CATALIZADOR	V [%at]	Mn [% at]	O [% at]	Na [% at]	K [% at]
MnO _x (NaK)	-	17,6	69,5	1,3	11,6
MnV12(NaK)	2,1	16,7	68,9	0,8	11,5
MnV20(NaK)	3,3	18,0	66,0	1,3	11,3
MnV30(NaK)	7,1	14,4	70,1	1,6	6,8

Los valores de energías de enlaces obtenidos empleando esta técnica, se detallan en la tabla 5.III.

Tabla 5.III: Energías de enlaces obtenidas como resultado de los XPS realizados a las muestras calcinadas a 500°C en oxígeno.

CATALIZADOR	ENERGIA DE ENLACE (eV)					
	V2p _{3/2}	Mn2p _{3/2}	ΔMn3s	O1s	Na1s	K2p _{3/2}
MnO _x (NaK)	-	642,1	4,8	529,6	1070	292,3
		644,1		531,0		
MnV12(NaK)	516,5	641,5	4,8	529,0	1070	291,7
	518,3	643,8		531,0		
MnV20(NaK)	516,5	641,4	4,8	529,1	1070	291,8
		642,7		530,4		
MnV30(NaK)	514,2	641,4	3,8	529,0	1070	291,7
	516,5			531,5		
	519,0	644,1				

El estado de oxidación promedio del manganeso para cada catalizador se estimó a partir de los valores de referencia para el splitting del Mn 3s (1-3), dando valores de: 3,9 para los tres primeros sólidos y 5,7 para el catalizador preparado con mayor concentración de vanadio (MnV30(K)), siendo este valor muy alto, al igual del que se encontró en la serie

con potasio, en ambos casos se da para las muestras con alto contenido de vanadio y con potasio.

Los espectros deconvolucionados del O1s de todos los sólidos, dieron dos componentes con energías cercanas a 529 y 531 eV, los cuales fueron asignados a especies O^{2-} y OH^- . En la siguiente tabla (tabla 5.IV) se presentan dichos valores.

Tabla 5.IV: relación porcentual de cada especie de oxígeno.

Catalizador	O^{2-} [%]	OH^- [%]
MnO _x (NaK)	53	47
MnV12(NaK)	50	50
MnV20(NaK)	100	--
MnV30(NaK)	59	41

La deconvolución de la banda de vanadio $2p_{3/2}$ dio componentes en diferentes posiciones según la muestra, el pico componente posicionado a $\sim 516,5$ eV indica la presencia de V^{+4} en la superficie, este es común para los tres catalizadores, el pico cercano a 519 eV asignado al catión V^{+5} , presente en las muestras MnV12(NaK) y MnV30(NaK), finalmente y en baja concentración se pudo observar V^{+3} (514,2 eV) en pequeñas cantidades en el sólido MnV30(NaK) (4, 34).

En la tabla 5.V se detalla la relación porcentual correspondiente a cada estado de oxidación del vanadio.

Tabla 5.V: Relación porcentual para los distintos estados de oxidación del V.

Catalizador	V^{+5} [%]	V^{+4} [%]	V^{+3} [%]
MnV12(NaK)	9,3	90,7	--
MnV20(NaK)	--	100	--
MnV30(NaK)	28,6	67,1	4,3

5.1.3 Superficie específica

Para la determinación de la superficie específica de los sólidos tratados en oxígeno a 500°C, se empleó el clásico método BET de adsorción de N₂. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.VI. Se observa que la superficie específica aumenta fuertemente con el contenido de vanadio nominal desde 0 hasta 20 y disminuye bruscamente para la muestra MnV30(NaK)

Tabla 5.VI: superficie específica (S_{BET}) de los sólidos calcinados a 500°C en atmósfera de O₂.

CATALIZADOR	S_{BET} [m ² /g]
MnO _x (NaK)	26,9
MnV12(NaK)	40,7
MnV20(NaK)	70,8
MnV30(NaK)	2,5

5.1.4 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados a 500°C en oxígeno durante 4 hs (figura 5.1) mostraron baja cristalinidad. Sin embargo se detectan picos que pueden ser asignados a la estructura del KMnO₂ (JCPDS 18-1035) en el óxido sin vanadio (MnO_x(NaK)), y para las muestras con vanadio a las fases de criptomelano (KMn₈O₁₆ (JCPDS 34-0168), VO₂ (JCPDS 72-0514) y vanadato (NaK(V₂O₆) (JCPDS 87-1120).

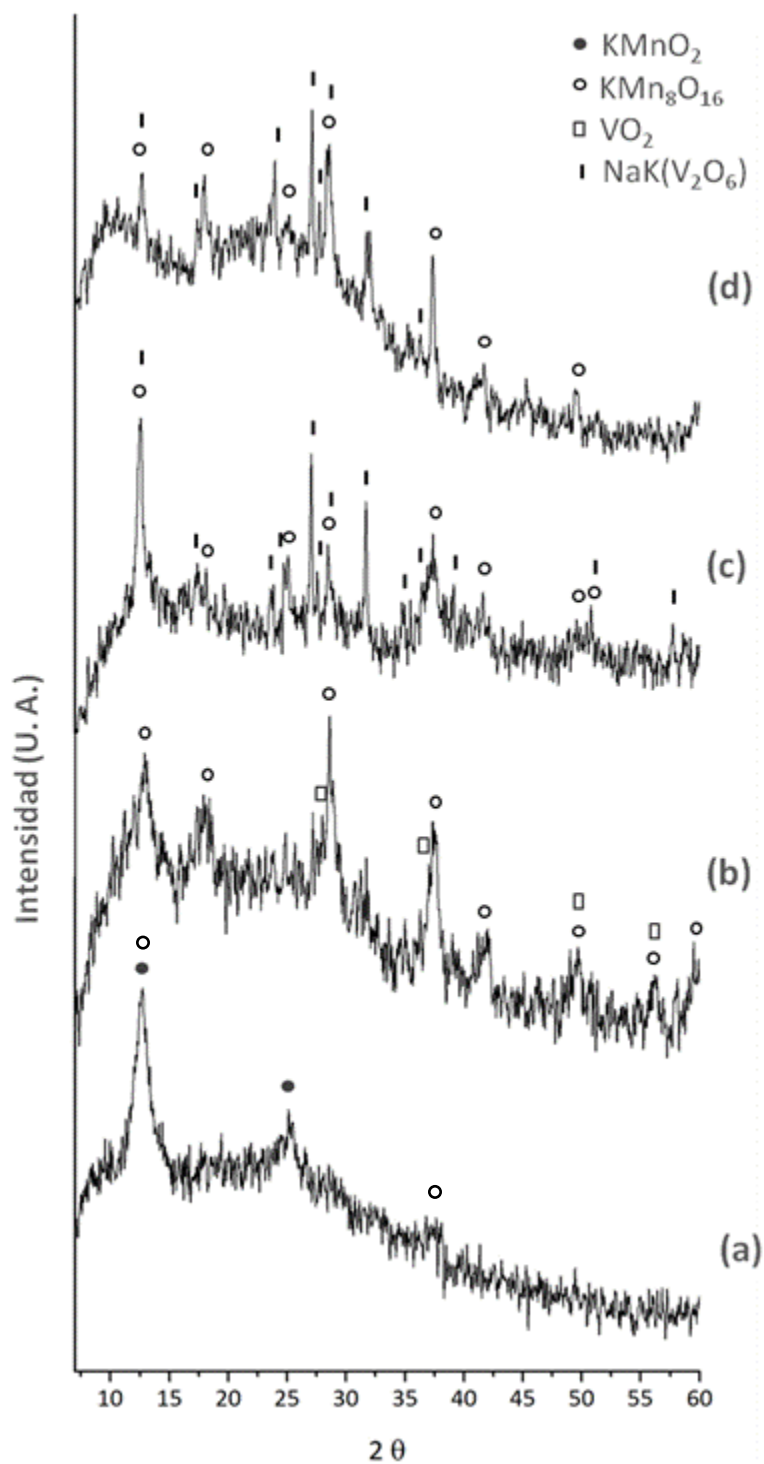


Figura 5.1: Diagrama DRX de las muestras calcinas a 500°C en O_2 durante 4 horas. (a) $\text{MnO}_x(\text{NaK})$; (b) $\text{MnV}_{12}(\text{NaK})$; (c) $\text{MnV}_{20}(\text{NaK})$; (d) $\text{MnV}_{30}(\text{NaK})$.

5.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Debido a que los compuestos pueden presentar una serie de bandas de absorción característica en el espectro infrarrojo, se utilizó esta técnica para continuar con el análisis cualitativo y poder elucidar la estructura de los catalizadores sintetizados.

En la figura 5.2a-c se presenta el espectro de FT – IR de los catalizadores calcinados a 500°C en oxígeno durante 4 horas. Se observa para el catalizador sin vanadio ($MnO_x(NaK)$) bandas de absorción en la región entre 800 y 400 cm^{-1} que pueden ser asignadas a la vibración de red de Mn-O, de los óxidos de manganeso (5, 6).

El catalizador $MnV_{12}(NaK)$ posee bandas en la zona del espectro entre 1000 y 720 cm^{-1} , siendo estas coincidentes con las encontradas por Frederickson (7) para el V_2O_4 . Mientras que la región situada entre los 700 y 400 cm^{-1} se asemeja al espectro (figura 5.2e) obtenido a partir de un Criptomelano sintetizado en el laboratorio por Peluso y col. (38), el cual además es similar al de la Holandita obtenido y reportado por Dai y col. (29).

Los dos catalizadores restantes, $MnV_{20}(NaK)$ y $MnV_{30}(NaK)$, muestran bandas más definidas, ubicadas en la región del espectro a menores números de onda (700 y 400 cm^{-1}), asignadas al criptomelano mientras que las bandas encontradas en la zona de 1000 a 700 cm^{-1} concuerdan con las fijadas para metavanadatos $(VO_3)_n^{-n}$ (7).

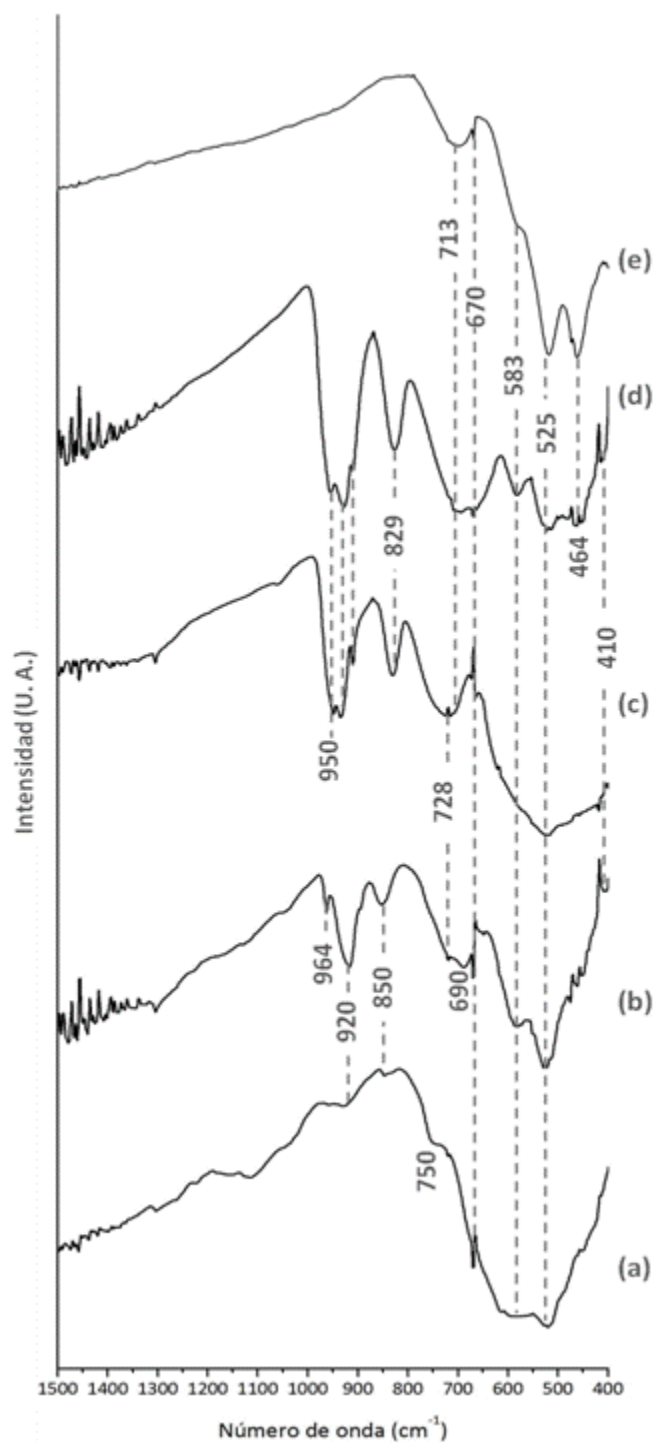


Figura 5.2: Espectros FT-IR de las muestras calcinadas a 500°C en O₂ durante 4 horas. (a) MnO_x(NaK); (b) MnV₁₂(NaK); (c) MnV₂₀(NaK); (d) MnV₃₀(NaK); (e) Criptomelano (37).

5.1.6 Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

En la figura 5.3 se puede observar el TPSR de los catalizadores con metanol adsorbido a 100°C para la desorción de las moléculas de agua y metanol.

Todas las muestras desorben agua en una sola banda, pudiéndose ver que a medida que aumenta la concentración de vanadio en los catalizadores, esta desorción se va desplazando hacia mayores temperaturas.

Con respecto al metanol, las muestras $\text{MnO}_x(\text{NaK})$, $\text{MnV}_{12}(\text{NaK})$, y $\text{MnV}_{20}(\text{NaK})$, también dan una banda a 144°C, mientras que el sólido $\text{MnV}_{30}(\text{NaK})$ no desorbe metanol.

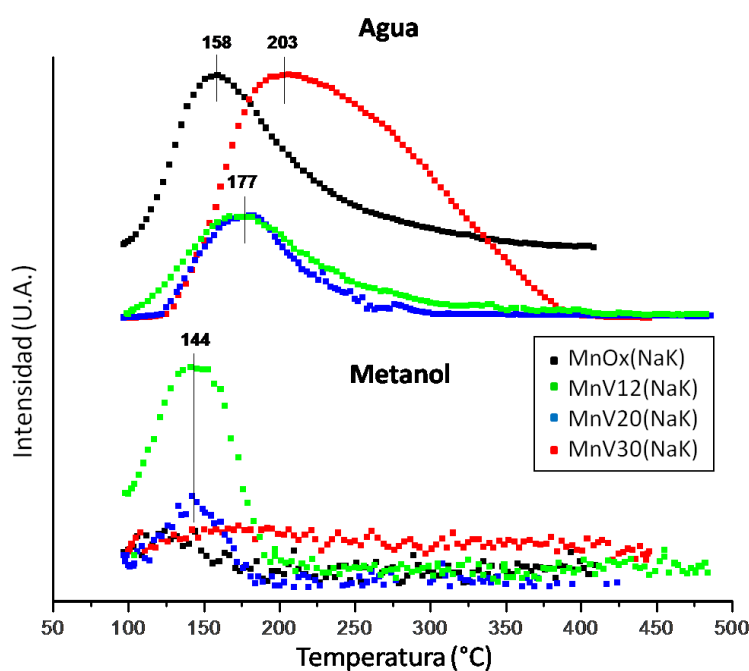


Figura 5.3: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el H_2O y para el metanol sobre las muestras oxidadas a 500°C en O_2 .

En la figura 5.4 se muestra la interacción del oxígeno con los sólidos $\text{MnO}_x(\text{NaK})$, $\text{MnV}_{12}(\text{NaK})$ y $\text{MnV}_{20}(\text{NaK})$, a bajas temperaturas (170°C) se puede observar una disminución en la señal de oxígeno hasta un valor constante, lo que no ocurre en el caso de la muestra sintetizada con mayor contenido de vanadio. Con el aumento de temperatura, la intensidad de la señal incrementa por encima del valor original (atribuido al oxígeno que trae el He) a temperaturas que dependen del sólido. La primera en

comenzar con la desorción de oxígeno es la muestra MnV30(NaK) dando una banda muy intensa con un máximo a 398°C y un hombro a 355°C. Luego siguen MnO_x(NaK) a 300°C y finalmente los sólidos con concentraciones intermedias MnV12(NaK) y MnV20(NaK) a 325 y 425°C respectivamente.

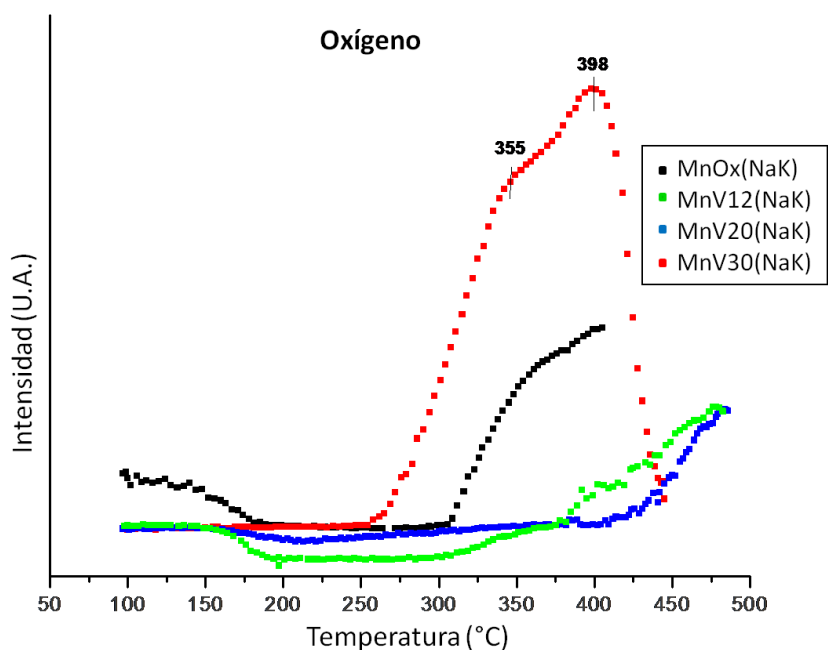


Figura 5.4: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el O₂, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

En el TPSR para el CO₂ (figura 5.5), se observan dos bandas de desorción con temperaturas similares (cerca de los 175 y 335°C) para los catalizadores MnO_x(NaK), MnV12(NaK) y MnV20(NaK). Con respecto a la intensidad de las mismas, claramente se ve en la muestra sin vanadio que la primera es más intensa que la segunda, en la MnV12(NaK) son similares y en la MnV20(NaK) ocurre lo contrario que para el primer caso. El catalizador MnV30(NaK) da un domo a los 200°C aproximadamente y una banda a 490°C.

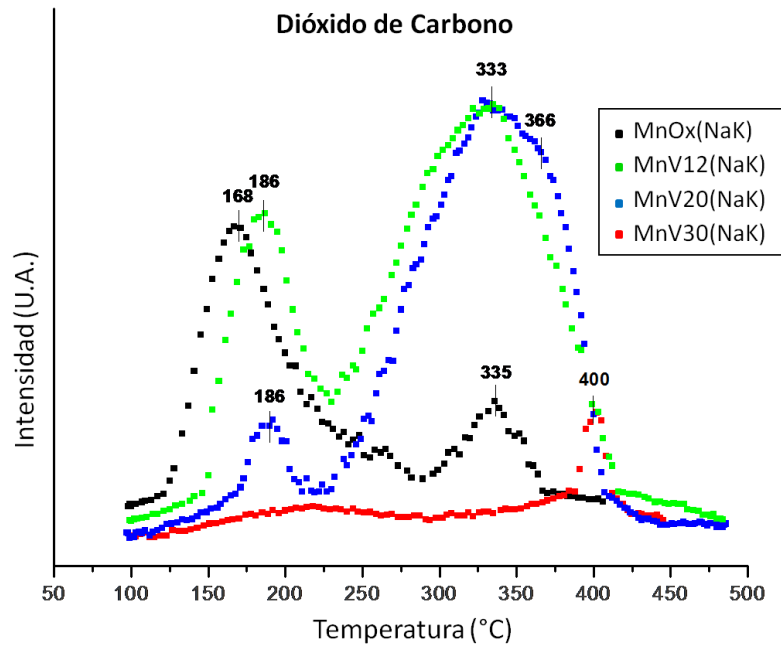


Figura 5.5: TPSR de metanol adsorbido a 100°C para el CO₂, sobre las muestras oxidadas a 500°C en O₂.

Cabe destacar que no se observa desorción de formaldehído para ninguno de los catalizadores.

5.1.7 Actividad y Selectividad Catalítica de los sólidos

Los datos de actividad y selectividad catalítica medida para la oxidación de metanol sobre esta serie de catalizadores, se presentan en las figuras 5.6 a 5.9.

Para un mejor análisis, las muestras, pueden dividirse en dos grupos, el primero constituido por MnO_x(NaK) y MnV₁₂(NaK) y el segundo por MnV₂₀(NaK) y MnV₃₀(NaK).

En la figura 5.6 se ve la conversión de metanol (%) en función de la temperatura, los sólidos del primer grupo alcanzan una conversión cercana al 100% a los 150°C, mientras que las pertenecientes al otro grupo recién lo logran a 300°C.

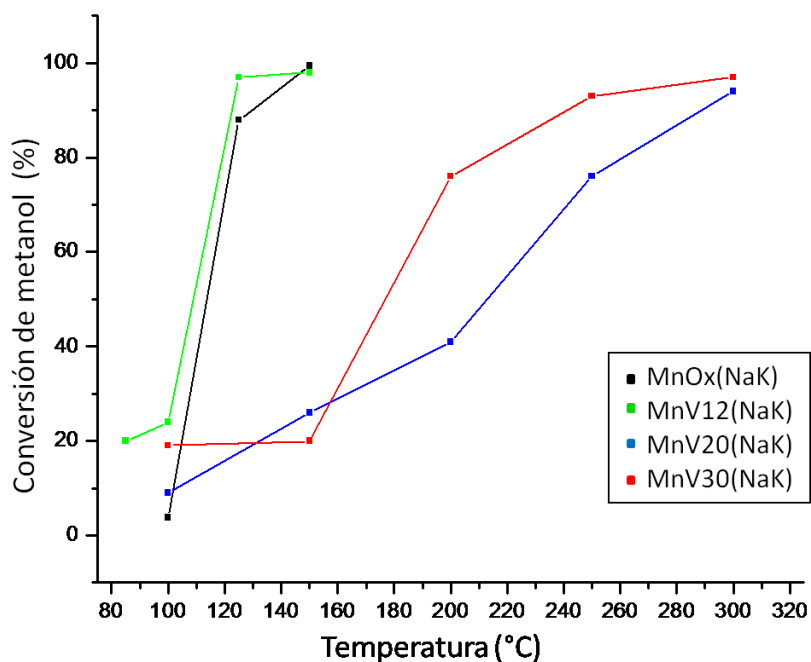


Figura 5.6: Conversión en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

En la figura 5.7 se puede ver la selectividad a formaldehído en función de la temperatura. Entre las muestras de ambos grupos hay un comportamiento disímil, por ejemplo en el primer grupo, mientras que en la muestra MnO_x(NaK) hay un pequeño incremento en el mismo intervalo de temperatura, en el catalizador MnV12(NaK) la selectividad a formaldehído disminuye. En el segundo grupo la MnV20(NaK) da un máximo a 150°C y la MnV30(NaK) disminuye fuertemente entre 100 y 150°C, haciéndolo más suavemente hasta los 300°C.

La variación de la selectividad a dimetiléter con la temperatura, figura 5.8, presenta para el primer grupo un máximo a 125°C, más marcado para MnO_x(NaK); mientras que para el segundo grupo el aumento de la selectividades es más pronunciado para MnV30(NaK) entre 150 y 250°C, igualándose con su par entre los 250 y 300°C.

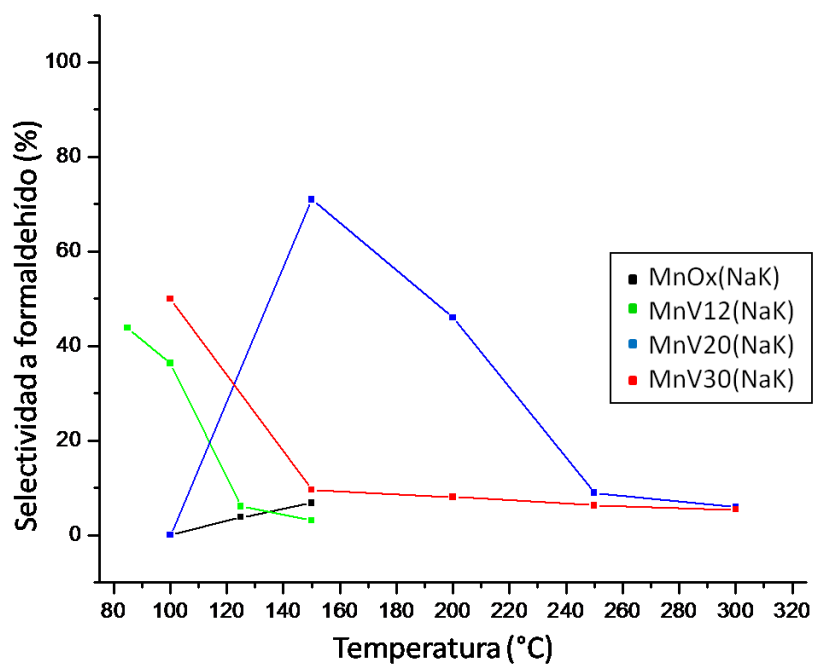


Figura 5.7: Selectividad a formaldehído en la oxidación de metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

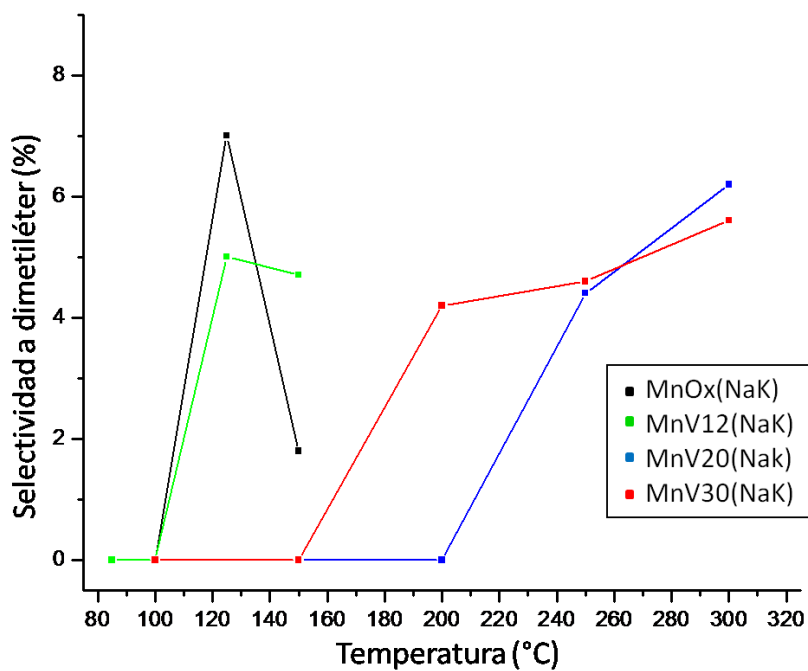


Figura 5.8: Selectividad a dimetiléter en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

Finalmente en la figura 5.9 se muestra la selectividad a CO_2 en función de la temperatura. Continuando con la comparación entre grupos, se observa para el primero de ellos un comportamiento similar entre 125 y 150°C, no así a menores temperaturas en donde la muestra con 12 % de vanadio tiene mayor selectividad. Para el segundo grupo en el intervalo de temperatura de 100 a 250°C, el sólido $\text{MnV30}(\text{NaK})$ tiene mayor performance, igualándose entre los 250 y 300°C con su par.

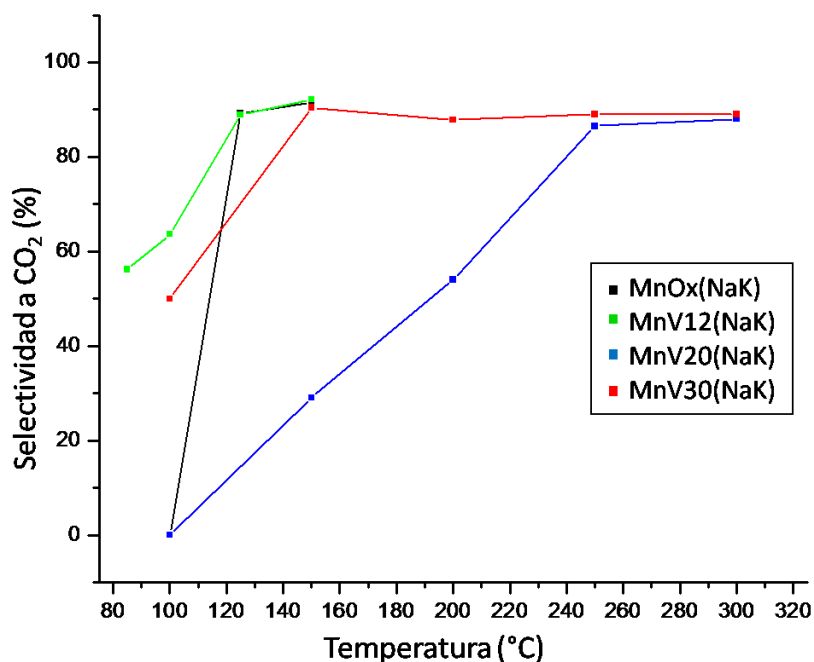


Figura 5.9: Selectividad a CO_2 en la oxidación del metanol sobre los catalizadores previamente calcinados a 500°C en oxígeno.

Es de destacar que a 150 °C hay tres catalizadores ($\text{MnO}_x(\text{NaK})$, $\text{MnV12}(\text{NaK})$ y $\text{MnV30}(\text{NaK})$) que poseen una selectividad a CO_2 cercana al 90%, aunque la conversión solo es muy alta en las dos de menor contenido de vanadio como se ve en la figura 5.6.

5.2 Discusión

Comparando los valores totales de contenidos máxicos de alcalinos en esta serie y con la que contiene solamente sodio y potasio se observa que todos los valores están dentro de una variación de ~ 3%, salvo la de 12% de vanadio que llega al ~5%. En estas series también se observa que con el menor agregado de vanadio la concentración de alcalinos

aumenta ~5% manteniéndose el valor casi constante aún con un mayor agregado, esta fenomenología entre los datos de las distintas series indicaría que desde el punto de vista másico es indistinto si el alcalino es sodio, potasio o ambos.

Es de hacer notar que las variaciones más o menos importantes de concentración de sodio en el bulk no se reflejan en la superficie, ya que las mismas son constantes (~1%) y menores a la másica. Con la concentración de potasio tampoco se reflejan variaciones y es constante para los tres primeros sólidos (~11%), pero en este caso dan valores mayores que la másica.

Como se ha visto, las superficies de las muestras pertenecientes a la serie con sodio se empobrecen en el metal alcalino mientras que las de la serie con potasio se enriquecen. En la serie con ambos alcalinos, se observa el mismo fenómeno, indicando que cada uno mantiene su comportamiento, el del sodio de concentrarse en el bulk y el del potasio en la superficie. Llegándose a la conclusión de que el comportamiento de los mismos en la superficie depende del alcalino a diferencia de lo que ocurre en el seno del material.

De los datos obtenidos se ve que la superficie está más oxidada que el bulk, al igual que en las series anteriores.

Las fases de Mn encontradas por DRX muestran una baja cristalinidad que está de acuerdo con lo encontrado por diferentes autores (39, 40).

Las muestras $MnO_x(NaK)$, $MnV_{12}(NaK)$ y $MnV_{20}(NaK)$ son las que desorben metanol a $144^\circ C$, siendo probable un mecanismo de recombinación de radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales.

Todas las muestras, a excepción de la $MnV_{30}(NaK)$, adsorben oxígeno a bajas temperaturas para reoxidarse debido al consumo de oxígeno de red ocasionado por la oxidación del metanol.

La desorción de oxígeno que se observa en los TPSR a temperaturas por encima de los $250^\circ C$ está más relacionada con las propiedades fisicoquímicas de los óxidos de manganeso presentes en los catalizadores que con la oxidación del metanol, los cuales desorben oxígeno al elevar la temperatura y lo adsorben al bajarla, en un proceso que no es totalmente reversible.

Analizando el comportamiento del TPSR respecto a la desorción de CO_2 todas las muestras dan dos bandas, que comparándolas respectivamente con la única que da la desorción de agua para cada muestra, se observa que se corresponden con la primera, indicando que hubo oxidación de productos parcialmente oxigenados. Las segundas bandas de CO_2 no concuerdan con la desorción de bandas de agua probablemente debido a la descomposición de carbonatos superficiales, que se formaron en los de sitios básicos de sodio y potasio de los catalizadores. La formación de estas especies en reacciones de combustión ha sido reportada por Paulis y col. (31) utilizando la espectroscopia DRIFTS. Asimismo este tipo de compuestos de manganeso tienen la propiedad de ser buenos adsorbentes de CO_2 tal como señalan Peluso. (3) y Paulis y col (31). Se observa también un corrimiento en la temperatura de desorción del agua que está de acuerdo con el mismo corrimiento de la primera banda de desorción CO_2 .

Siguiendo con el análisis del TPSR del CO_2 se puede ver que al aumentar la cantidad de vanadio hay una disminución de la intensidad de la primera banda de desorción y un aumento de la segunda, que en el extremo de la MnV30(NaK) la primera casi desaparece y la segunda se corre a mayor temperatura.

La menor intensidad de las bandas de CO_2 podría atribuirse a que esta muestra al no adsorber oxígeno debe afrontar la oxidación con el suyo propio de la red.

Las medidas de TPSR fueron hechas en helio con vestigios de oxígeno. En estudios realizados en el laboratorio sobre criptomelano se observó que al cambiar el He por aire usando reactivos tan variados como etanol, acetato de etilo y tolueno, la banda de CO_2 se corrió $\sim 45^\circ\text{C}$ hacia menores temperaturas, lo cual es lógico pensando que la concentración del oxígeno a aumentado. Considerando este corrimiento para las bandas más intensas en el TPSR de los catalizadores $\text{MnO}_x(\text{NaK})$ y MnV12(NaK) , caerían alrededor de los $\sim 130^\circ\text{C}$ lo que justificaría que este grupo alcanza su máxima actividad alrededor de esta temperatura. Con respecto a la MnV20(NaK) y teniendo en cuenta el corrimiento antes citado, llegaría el máximo a los $\sim 285^\circ\text{C}$ lugar donde también aproximadamente se obtiene la máxima actividad. En la MnV30(NaK) la primera banda casi desaparece y la

segunda se corre a mayor temperatura, lo que está relacionado con el comportamiento general.

Estudios previos de oxidación de metanol por TPSR sobre V_2O_5 (18) han señalado la formación CO , que no ha sido detectado en este trabajo a pesar de la presencia de especies VO_x en la superficie. La no detección de CO se estima que podría ser originada por la producción de CO sobre el VO_x pero la presencia contigua de MnO_x lo oxidaría a CO_2 , ya que este último óxido es más oxidante que el vanadio y como han demostrado D'Alessandro y col. (44) y Wang y col. (45) los óxidos de manganeso son muy activos en la oxidación de CO .

En los ensayos de TPSR ninguno de los catalizadores da formaldehído y si se lo obtiene en los ensayos de actividad, esto es posible dado que en los ensayos de TPSR la cantidad de oxígeno es muy limitada y lo poco que hay está compitiendo con la oxidación total. En cambio en las medidas de actividad y selectividad la concentración de oxígeno de la mezcla reaccionante es del orden del 20% siendo muy superior a la del ensayo de TPSR, permitiendo así la formación del formaldehído.

Para el mejor análisis de la actividad y selectividad se puede dividir las muestras en dos grupos, según su comportamiento, el primero constituido por $MnO_x(NaK)$ y $MnV12(NaK)$ y el segundo por $MnV20(NaK)$ y $MnV30(NaK)$.

Que los productos de reacción que da el catalizador $MnO_x(NaK)$ sean fundamentalmente CO_2 , poco dimetiléter y muy poco de formaldehído (no posee sitios redox), habla de la presencia de sitios básicos fuertes (generan CO_2) y algunos sitios ácidos que quedan (dimetiléter), la mayoría han sido neutralizados por los alcalinos (ver sin alcalinos). El comportamiento de $MnO_x(NaK)$ es producir CO_2 independientemente de la producción de dimetiléter (ambos suben entre 100 y 125°C) indicando que se realiza sobre sitios diferentes.

Al agregarle vanadio a la muestra aumenta la concentración de sitios redox superficiales con la formación del formaldehído a menores temperaturas, compitiendo con la oxidación total implicando el corrimiento hacia mayores temperaturas del máximo de selectividad a CO_2 como se ve en los catalizadores $MnV20(NaK)$ y $MnV30(NaK)$.

Los sólidos MnV12(NaK) y MnV30(NaK) a 100°C dan mayor selectividad a CO₂ y a formaldehído que el MnO_x(NaK) posiblemente debido a la interacción superficial entre los óxidos, donde el vanadio puede servir de fuente de radicales metóxidos (que se forman a los ~100°C) y que por un fenómeno de spillover lo pone en contacto con el MnO_x(NaK), que lo oxidaría a CO₂.

El comportamiento de las muestras MnV12(NaK) y MnV30(NaK) tanto en la selectividad a CO₂ como formaldehído es muy similar (la última ligeramente corrida, a mayor temperatura de acuerdo con el mayor contenido de vanadio) a diferencia de la MnV20(NaK), las dos primeras concuerdan con la presencia de V⁺⁵ y V⁺⁴ superficiales y las concentraciones O⁻² y OH⁻ y es diferente a la última que solo tiene V⁺⁴ e iones O⁻².

Relacionado a esto último, la muestra MnV20(NaK) es la menos oxidante ya que alcanza el máximo de selectividad a formaldehído y CO₂ a la mayor temperatura.

Se observa para las muestras del segundo grupo que al caer la selectividad a formaldehído se eleva la de dimetiléter indicando que los sitios podrían estar relacionados ya que los sitios REDOX, que consisten en un sitio ácido (vanadio) donde se ancla el oxígeno del metanol y los iones óxidos sustraen los hidrógenos para dar formaldehído, al disminuir esta reacción con la temperatura se liberan sitios ácidos para la producción de dimetiléter que consiste en la interacción de dos metóxidos contiguos con la consiguiente pérdida de agua.

La conversión muy alta y a bajas temperaturas que se logra para el primer grupo, a diferencia con el segundo que se alcanzan a mayores temperaturas, indica que con el agregado de vanadio se van debilitando los sitios básicos (O⁻²), casi imperceptible para la de menos concentración de vanadio pero notable con el aumento en las restantes muestras, similar razonamiento cabe para la selectividad a dimetiléter que tiene un comportamiento parecido.

5.3 Conclusiones parciales

Con el menor agregado de vanadio la concentración másica de alcalinos aumenta alrededor de un 5% manteniéndose el valor casi constante aún con un mayor agregado.

Las variaciones en las concentraciones máxicas de sodio y potasio no se reflejan en la superficie.

Existe una tendencia del sodio a concentrarse en el bulk y del potasio en la superficie.

La superficie se encuentra más oxidada.

A pesar de la baja cristalinidad de los sólidos, las fases encontradas por DRX y corroboradas por FT-IR fueron KMnO_2 , criptomelano, VO_2 y vanadato.

Del TPSR se concluye que:

- La desorción de metanol a baja temperatura se debe a la recombinación de los radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales.
- Las propiedades fisicoquímicas de los óxidos de manganeso presentes en los catalizadores son responsables de un proceso reversible, en el que los sólidos desorben oxígeno al elevar la temperatura y lo desorben al bajarla.
- La primera desorción de CO_2 se corresponde con la de agua, indicando oxidación de productos parcialmente oxigenados. La segunda desorción de CO_2 no va acompañada de agua debido a la descomposición de carbonatos superficiales.
- Debido a la limitada cantidad de oxígeno disponible en este ensayo ninguno de los catalizadores da formaldehído.

Del análisis de actividad y selectividad:

- $\text{MnO}_x(\text{NaK})$ posee sitios básicos fuertes (generan CO_2) y algunos sitios ácidos (generan dimetiléter), produciendo CO_2 independientemente de la formación de dimetiléter, indicando que se realiza sobre sitios diferentes.
- El aumento de vanadio en las muestras se ve reflejado con el aumento de la concentración de sitios REDOX y consecuente formación de formaldehído a menores temperaturas compitiendo con la oxidación total.
- La presencia de V^{+5} y V^{+4} y las concentraciones de O^{2-} y OH^- superficiales en los catalizadores influyen en la selectividad a CO_2 y formaldehído.
- La muestra $\text{MnV}_2\text{O}(\text{NaK})$ es la menos oxidante.
- Los sitios que generan formaldehído y dimetiléter están relacionados, llevando a pensar un posible mecanismo que involucraría ambos sitios.

- La conversión de metanol se ve afectada por el agregado de vanadio ya que los sitios básicos (O^{-2}) se van debilitando

Existe una interacción superficial entre los óxidos en la que el vanadio sirve como fuente de radicales metóxidos y mediante un fenómeno de spillover los oxida a CO_2 .

6. Trabajos citados

1. **Toupin, M., Brousse, T., Belanger, D.** Chem. Mater., Vol. 14, pág. 3946 (2002).
2. **Barrio, I., Legorburu, I., Montes, M., Domínguez, M. I., Centeno, M. A., Odriozola, A.** Catal. Lett., Vol. 101, pág. 151 (2005).
3. **Peluso, A.** Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, (2006).
4. **Silversmit, G., y otros.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 135, pág. 167 (2004).
5. **Shen, X., Clearfield, A.** J. Solid State Chem., Vol. 64, pág. 270 (1986).
6. **Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H., Ooi, K.** Langmuir, Vol. 8, pág. 1861 (1992).
7. **Frederickson, L. D.** Anal. Chem., Vol. 35 (7), pág. 818 (1963).
8. **Boyero Macstre, J., Lopez, E., Amores, G., Casero, R., Escribanol, V., Bernal, E.** International J. Inorg. Mat, Vol. 3, pág. 889 (2001).
9. **Nohman, A., Zaki, M., Mansour, S., Fahim, R., Kappenstein, C.** Termochim. Acta, Vol. 210, pág. 465 (1992).
10. **Finocchio, E., Busca, G.** Catal. Today, Vol. 70, pág. 213 (2001).
11. **Julien, C., Massot, M., Poinsignon, C.** Spect. Acta A, Vol. 60, pág. 689 (2004).
12. **Tatiboeut, M.** Applied Catal A:General , Vol. 148, pág. 213 (1997).
13. **Sambeth, J., Juan, A., Gambaro, L., Thomas, H.** Ads. Sci. Technology, Vol. 15, pág. 517 (1997).
14. **Zhao, H., Bennici, S., Shen, J., Auroux, A.** J. Catal., Vol. 272, pág. 176 (2010).
15. **Deo, G., Wachs, I.** J. Catal, Vol. 129, pág. 307 (1991).
16. **Weber, R.** J. Phys. Chem., Vol. 98, pág. 2999 (1994).
17. **Burcham, L.J., Briand, L.E., Wachs, I.E.** Langmuir, Vol. 17, pág. 6175 (2001).
18. **Gambaro, L.** J. Mol. Catal. A: Chemical, Vol. 214, pág. 287 (2004).
19. **D'Alessandro, O., Villabrille, P., Romanelli, G., Centeno, M. A., Sambeth, J., Thomas, H.** XV Congreso Argentino de Catalisis. IV MERCOCAT : La Plata, Argentina, (2007).
20. **Jiang, M., Koizumi, N., Yamada, M.** J. Phys. Chem. B, Vol. 104, pág. 7636 (2000).
21. **Wang, L., Huang, X., Liu, Q., Liu, Y., Cao, Y., He, H., Fan, K., Zhuang, J.** J. Catal , Vol. 259, pág. 66 (2008).
22. **Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H.** React. Kinet. Catal. Lett. , Vol. 80, pág. 241 (2003).
23. **Lahousse, C., Bernier, A., Gaigneaux, E., Ruiz, P., Grange, P., Delmon, B.** Third World Congress on Oxidation Catal. pág. 777 (1997).
24. **Chen, Y., Xie, K., Liu, Z.** Appl. Surf. Science, Vol. 126, pág. 347 (1998).

25. **Feng, Q., Kanoh, H., Ooi, K.** J. Mater. Chem., Vol. 9, pág. 319 (1999).
26. **Parant, J., Olazcuaga, R., Devalette, M., Fouassier, C., Hagenmuller, P. J.** Solid State Chem., Vol. 3, pág. 1 (1971).
27. **Seetharaman, S., Bhat, H., Narayanan, P. J.** Raman Spectroscopy, Vol. 14, pág. 401 (2005).
28. **De Waal, D.** Mar. Res. Bull , Vol. 26, pág. 893 (1991).
29. **Dai, J., Li, F. Y., Siow, K. S., Gao, Z.** Electrochimica Acta , Vol. 45, pág. 2211 (2000).
30. **Farneth, W.E., Staley, R.H., Sleight, A.W.** J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, pág. 2327 (1986).
31. **Paulis, M., Gandía, L.M., Gil, A., Sambeth, J., Odriozola, J.A., Montes, M.** Appl. Catal. B: Env., Vol. 26, pág. 37 (2000).
32. **Weckhuysen, B, Wachs, I.** *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. San Diego : H.S. Nalwa, Academic Press, Vol. 1, pág. 613 (2001).
33. **PI0269, CYTED.** *"Tratamiento de Emisiones Gaseosas Industriales de Disolventes para la Proteccion Ambiental"*. (2005-2008).
34. **Sawatzky, G. y Post, D.** Phys. Rev. B, Vol. 20, pág. 1546 (1976).
35. **Balmer, R. B.** Chimia, Vol. 35, pág. 53 (1981).
36. **Chen, C. C., Golden, D. C., Dixon, J. B.** Clays Clay Minex, Vol. 34, pág. 565 (1986).
37. **Cai, J., Lui, J., Willis, W., Suib, S.** Chem. Mater., Vol. 13, pág. 2413 (2001).
38. **Peluso, A., Gambaro, L., Pronsato, E., Gazzoli, D., Thomas, H., Sambeth, J.** Catalysis Today, Vols. 133-135, pág. 487 (2008).
39. **McKenzie, R. M.** The manganese oxides and hydroxides. [ed.] J. B. Dixon y S. B. Weed. *Minerals in soil environments* . (1977), págs. 181-193.
40. **Chen, R., Zavalij, P., Whittingham, M.S.** Chem. Mater., Vol. 8, pág. 1275 (1996).
41. **Bielanski, A., Haber, J.** Catal. Rev. , Vol. 19 (1), pág. 1 (1979).
42. **Naccache, C., Tecn.A.J.** Adv. Catal., Vol. 32(2), pág. 77 (1982).
43. **Libre, J.M., Barbaux, Y., Grzybowska, B., Bonnelle, J.P.** React. Kinet. Catal. Lett., Vols. 20 (3-4), pág. 323 (1971).
44. **D'Alessandro, O., Hernandez, M., Centeno, M., Torres, R., Sambeth, J., Thomas, H.** Congreso. XXVII Congreso Argentino de Química. AQA, UNT : Tucumán, Argentina (2008).
45. **Wang, L.C., He, L., Liu, Y.M., Cao, Y., He, H., Fan, K.N., Zhuang, J.H.** Journal of Catalysis, Vol. 264, pág. 145 (2009).
46. **Lamaita, L., Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H.** Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 61, pág. 114 (2005).

47. **Wang, Q., Madix, R.** Surface Science, Vol. 496, pág. 51 (2002).
48. **Launay, H., Loridant, S., Nguyen, D., Volodin, A., Dubois, J., Millet, J.** Catal. Today, Vol. 128, pág. 176 (2007).
49. **Liao, J. H., Leroux, F., Payen, C., Guyomard, D., Piffard, Y.** J. of Solid State Chem., Vol. 121, pág. 214 (1996).
50. **Turner, S., Post, J.** Am. Mineral, Vol. 73, pág. 1155 (1988).
51. **Satterfield, C.N.** *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. New York : McGraw Hill, 2nd ed., (1991).
52. **Weissermel, K., Arpe, H.J.** *Industrial Organic Chemistry*. Weinheim : Verlag Chemie, 2nd ed., (1993).
53. **O'Malley, A., Hodnett, B. K.** Catalysis Today , Vol. 54, pág. 31 (1999).
54. **Bulushev, D., Kiwi Minsker, L., Zaikovsklapina, O., Ivanov, A.y, V.** Appl. Catal. A: Gen., Vol. 202, pág. 243 (2002).

CAPITULO VII

Conclusiones

En las conclusiones parciales se analizó la influencia del vanadio en las distintas series con y sin alcalinos, en estas conclusiones generales se hace un análisis trasversal sobre la influencia de la presencia del sodio y del potasio en los catalizadores.

Cuando se habla de muestras o catalizadores sin otra nominación se hace referencia a los 16 catalizadores estudiados.

En la preparación se intentó obtener catalizadores con mayor concentración de vanadio, con relaciones de 50% y 70%, pero los porcentajes obtenidos fueron iguales al 30%.

Respecto a las composiciones másicas en la serie con alcalinos:

- Comparando los valores totales de los contenidos másicos de alcalinos se observa que todos los valores están dentro de una variación de ~ 3%, excepto la de 12% de vanadio que llega al ~5%.
- Con el menor agregado de vanadio la concentración de alcalinos da un salto de ~5% manteniéndose constante aún con un mayor agregado.
- Desde el punto de vista másico es indistinto si el alcalino es sodio, potasio o ambos

Respecto a las composiciones superficiales en las series con alcalinos:

- La concentración superficial de potasio es superior a la de sodio.
- La concentración superficial de Mn y V entre series, elemento a elemento, son similares, pero la de vanadio es mucho más baja.
- El vanadio y el sodio se concentran en el bulk mientras que el potasio y el manganeso en la superficie, sugiriendo la mayor estabilidad de los compuestos de vanadio con sodio y manganeso con potasio

En los catalizadores sin alcalinos se logra mayores concentraciones de vanadio y manganeso superficial posiblemente debido a que no tienen la competencia del potasio (mayor tendencia a estar en la superficie) ni la de sodio (menor tendencia).

Sobre la superficie de los catalizadores se han detectado iones óxidos, OH⁻ y oxígenos adsorbidos.

La superficie está más oxidada que el bulk.

Todos los catalizadores muestran baja cristalinidad, la presencia de alcalinos lleva a los MnO_x a adoptar diferentes estructuras cristalinas más abiertas y a los VO_x a vanadatos.

Todas las muestras con alcalinos presentan una banda de desorción de agua entre 165 y 180°C, tanto que los sólidos sin alcalinos dan dos.

En los catalizadores con alcalinos las primeras bandas de desorción de H_2O y CO_2 , se atribuyen a la de formación de productos de oxidación. Las restantes desorciones de CO_2 a la descomposición de carbonatos superficiales formados en los centros básicos (Na, K y Na K).

En la serie sin alcalinos no se observó la formación de carbonatos.

Las mayorías de las muestras desorben metanol entre las temperaturas de 140 a 160°C por la recombinación de los radicales metóxidos con los oxhidrilos superficiales.

Para que haya desorción de formaldehído se necesita una concentración mínima de vanadio, entre 4,3 y 6,6%, y que la concentración de alcalinos no sea muy alta (independiente del alcalino presente).

Casi todas las muestras adsorben oxígeno a temperaturas entre 135 y 160°C, para reoxidarse debido a la oxidación del metanol. Las que no lo hacen deben usar su propio oxígeno limitando la oxidación. Además desorben oxígeno a temperaturas por encima de los 250°C y hasta los 450°C debido a la estabilidad térmica de los óxidos de manganeso presentes en los catalizadores.

En la serie sin alcalinos, el sólido de mayor concentración superficial de vanadio, muestra una mejor conversión a menor temperatura. En las restantes series, la mejor conversión se logra con la muestra sin vanadio, es decir la presencia de otros cationes al manganeso tiene un efecto positivo siendo más eficiente los alcalinos y posteriormente el vanadio (cambio de estructura).

La selectividad a formaldehído posee un comportamiento muy complicado, donde el vanadio (baja concentración superficial) tiene la principal función con sus sitios REDOX pero se ve fuertemente influenciada por la presencia de alcalinos.

La mejor selectividad a dimetiléter es en la muestra MnO_x , en las series restantes se ve la influencia negativa de los alcalinos y del vanadio, con lo cual la selectividad no pasa del 8%.

Respecto al CO_2 , en la serie sin alcalinos, la de mayor concentración de vanadio es la de mejor selectividad. En los catalizadores con alcalinos, la de menor contenido de vanadio es el mejor, seguido del sintetizado sin vanadio; la presencia de vanadio distorsiona la estructura del Mn permitiendo una estructura más desordenada que favorece la no estequiometría de los compuestos superficiales, facilitando el intercambio de los estados de oxidación.

Se logra una mejor correlación entre los resultados de los ensayos de TPSR y los de selectividad a CO_2 si se considera el corrimiento de las bandas del TPSR por el cambio de He a aire.

La no detección de CO pero si de CO_2 se estima que podría ser originada por un efecto de spillover del CO desde el VO_x al MnO_x .

En los casos de ensayos de TPSR que no se detectó formaldehído se debe a que la cantidad de oxígeno es muy limitada y compite con el de la oxidación total. En las medidas de conversión y selectividad la concentración de oxígeno es mucho más alta, permitiendo así la formación del formaldehído en todos los catalizadores.

La fenomenología expuesta es compatible con el siguiente modelo del mecanismo en el cual se superponen dos caminos:

1) La adsorción de metanol a $100^\circ C$ se lleva a cabo principalmente con la formación del radical metóxido en los sitios ácidos V^{+x} y un OH^- sobre los oxígenos vecinos al mismo. Si partimos de este metóxido y el OH^- a temperaturas del orden $160^\circ C$ y si no se ha sido oxidado, puede volver a recombinarse desorbiendo metanol.

Dependiendo de la basicidad de los oxígenos presentes (a mayor temperatura se forman más sitios básicos por descomposición de los posibles OH^- superficiales y de la temperatura) el metóxido puede perder un H más y transformarse en formaldehído fijado a la superficie que puede o desorberse o continuar su oxidación. Favorecido por la

elevación de la temperatura los oxígenos básicos continúan con la sustracción de los restantes hidrógenos dando CO adsorbido. Este CO por un efecto spillover pasaría al MnO_x que posee más oxígenos lábiles dando CO_2 .

2) Sobre los óxidos de Mn también se formaría el radical metóxido pero este sería muy estable (no se recombina) y con la presencia de oxígenos básicos y lábiles daría directamente el CO_2 .

En los casos de los catalizadores que tienen alta concentración superficial de potasio, baja de vanadio y baja temperatura de formación del CO_2 , podría deberse a la adsorción de metanol sobre el VO_x generando CO que pasaría al MnO_x por un efecto spillover donde se oxidaría totalmente. Es decir la incorporación de VO_x al MnO_x aporta sitios REDOX que el MnO_x no tiene.

En la formación del dimetiléter intervendría principalmente el MnO_x , en donde dos metóxidos adsorbidos en sitios ácidos cercanos tienen la posibilidad de deshidratarse y generar este producto de reacción.

Apéndice

1. Apéndice I. Síntesis de los Catalizadores

Cantidades de reactivos usadas para la síntesis de los catalizadores

Muestra	$C_{10}H_{14}O_5V$ (gr)	$C_5H_8O_2)_3Mn$ (gr)	Metanol (ml)
$MnO_x(ac)$	--	6,40	100
MnV12(ac)	0,90	8,81	150
MnV20(ac)	1,66	8,81	165
MnV30(ac)	2,18	6,77	140

Muestra	$NaVO_3$ (gr)	$NaOH$ (gr)	$NaMnO_4$ (gr)	Etanol (ml)
$MnO_x(Na)$	--	0,23	3,20	2,0
MnV12(Na)	0,33	0,23	3,20	2,5
MnV20(Na)	0,81	0,23	3,20	2,5
MnV30(Na)	1,22	0,12	1,6	1,1

Muestra	KVO_3 (gr)	KOH (gr)	$KMnO_4$ (gr)	Etanol (ml)
$MnO_x(K)$	--	0,23	3,16	2,0
MnV12(K)	0,38	0,23	3,16	2,5
MnV20(K)	0,92	0,23	3,16	2,5
MnV30(K)	1,14	0,11	1,44	1,1

Muestra	$NaVO_3$ (gr)	$NaOH$ (gr)	$KMnO_4$ (gr)	Etanol (ml)
$MnO_x(NaK)$		0,12	1,58	1,5
MnV12(NaK)	0,32	0,12	2,63	1,2
MnV20(NaK)	0,40	0,12	1,58	1,1
MnV30(NaK)	1,00	0,12	1,44	1,1

2. Apéndice II. Calibraciones para TPSR

2.1 Calibración de Metanol

Se prepararon soluciones de distintas concentraciones de metanol (Carlo Erba 99,9 %) en agua destilada. Estas soluciones fueron:

Me0,5: 0,5 ml de metanol + 9,5 ml de agua

Me1: 1 ml de metanol + 9 ml de agua

Me1,5: 1,5 ml de metanol + 8,5 ml de agua

Me2: 2 ml de metanol + 8 ml de agua

Me3: 3 ml de metanol + 7 ml de agua

Me4: 4 ml de metanol + 6 ml de agua

Se inyectó en el espectrómetro de masas y 0,5 µl de cada una de ellas, y se graficó. Los valores de área son un promedio de tres medidas.

Solución	Área	µmoles
Me0,5	751	0,62
Me1	1542	1,23
Me1,5	2072	1,85
Me2	3523	2,47
Me3	4133	3,70
Me4	5093	4,94

La curva de calibración responde a la siguiente forma:

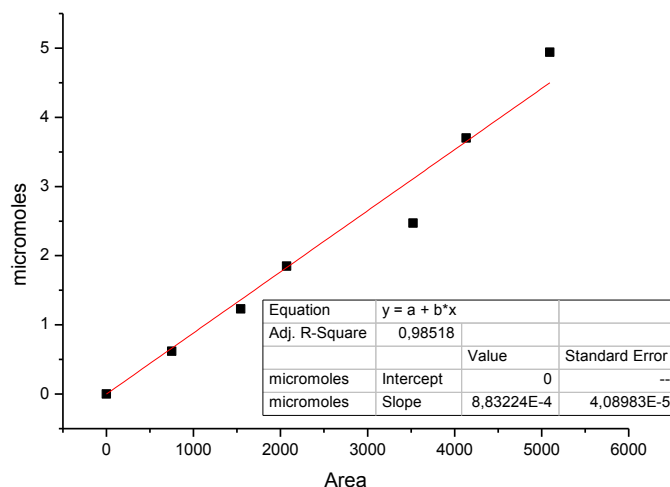
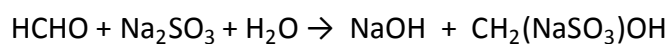


Figura 1: Curva de calibración para metanol.

2.2 Calibración de formaldehído

El formol no se comercializa como una droga pura, sino en soluciones de 32 a 37 % p/v estabilizadas con metanol para evitar que polimericen fundamentalmente a paraformaldehído. Se valoró el formaldehído por el método del sulfito de sodio y se prepararon soluciones de HCHO en metanol.

Esta metodología que no es interferida por la presencia de alcoholes, se fundamenta en la liberación cuantitativa de hidróxido de sodio cuando el formaldehído y el sulfito de sodio reaccionan para dar un producto de adición:



El hidróxido se valoró con un ácido de concentración conocida, en presencia de un indicador.

Como en el caso anterior se obtuvieron las áreas de las señales cromatográficas por inyección de las soluciones preparadas.

Se colocó cantidades variables de formaldehído (11,68 M) en un matraz de 10 ml y se enrazó con metanol obteniendo diferentes soluciones:

- F0,5:** 0,5 ml de formaldehído (molaridad de la sol formada: 0,584)
- F1:** 1 ml de formaldehído (molaridad de la solución formada: 1,168)
- F1,5:** 1,5 ml de formaldehído (molaridad de la solución formada: 1,752)
- F2:** 2 ml de formaldehído (molaridad de la solución formada: 2,336)
- F2,5:** 2,5 ml de formaldehído (molaridad de la solución formada: 2,921)
- F3:** 3 ml de formaldehído (molaridad de la solución formada: 3,505)
- F4:** 4 ml de formaldehído (molaridad de la solución formada: 4,672)

Muestra	Area	μmoles
F0,5	201	0,292
F1	597	0,584
F1,5	911	0,876
F2	1202	1,168
F2,5	1951	1,461
F3	2370	1,752
F4	2761	2,336

Graficando:

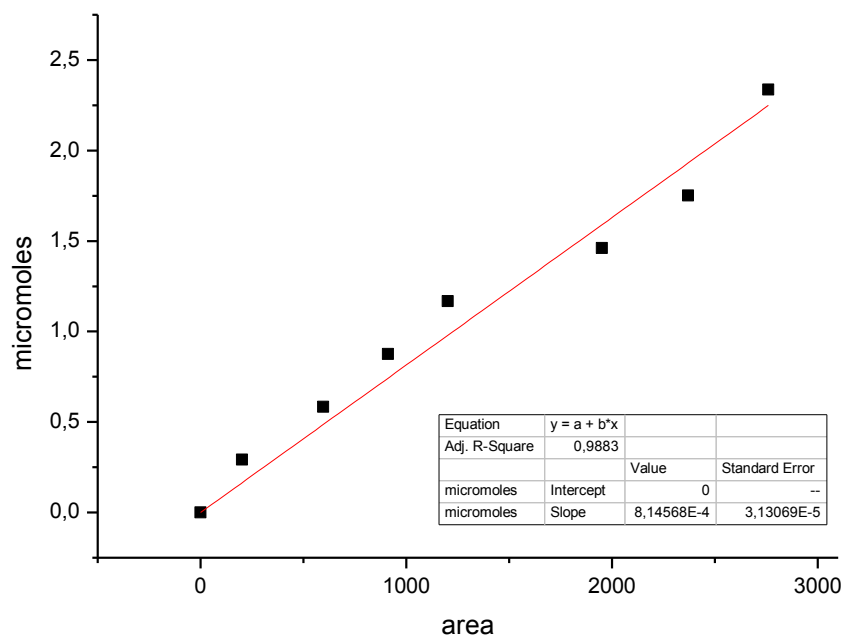
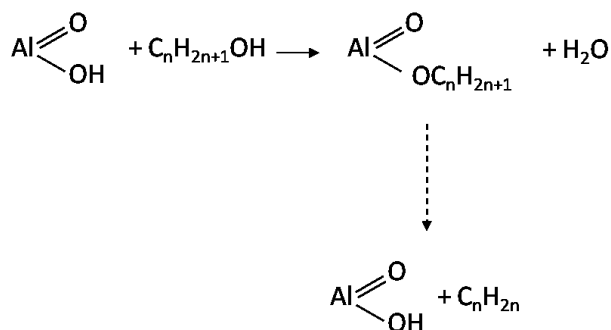


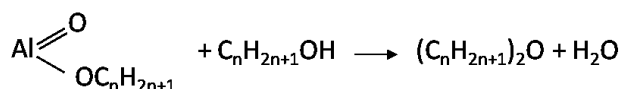
Figura 2: Curva de calibración para el formaldehído.

2.3 Calibración de dimetiléter

Debido a que no se dispone de cilindros de este gas, fue necesario sintetizarlo en el laboratorio por deshidratación de metanol sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en corriente de nitrógeno desde 150 a 280°C.

Según estudios realizados por Ipatieff (1), el mecanismo de deshidratación de alcoholes sobre alúmina involucra dos reacciones:





Primeramente el catalizador se secó en corriente de aire a 350° C. luego se hizo reaccionar con una corriente de 8 % moles de metanol en nitrógeno, a distintas temperaturas (100 a 280°C), con lo que se obtuvieron distintas conversiones de metanol.

En todos los casos el único producto de reacción fue dimetileter, según se pudo verificar por espectrometría de masas.

Los moles de éter generados se calcularon como la mitad de los moles convertidos de metanol. Los datos obtenidos se presentan a continuación.

Temperatura (°C)	Volumen de inyección (ml)	Masa	Área	µmoles
100	0,7	31	2441	3,35
	0,7	45	--	--
	1,0	31	5426	4,79
	1,0	45	--	--
150	0,7	31	2884	2,55
	0,7	45	--	--
	1,0	31	4227	--
	1,0	45	--	--
200	0,7	31	1957	1,73
	0,7	45	642	0,81
	1,0	31	2620	2,31
	1,0	45	822	1,24
250	0,6	31	564	0,47
	0,6	45	1141	1,2
	0,8	31	766	0,68
	0,8	45	1439	1,6
	1,0	31	899	0,79
	1,0	45	1629	2,00
280	0,7	31	452	0,4
	0,7	45	1135	1,48
	1,0	31	668	0,59
	1,0	45	1648	2,1

Y la gráfica resultante fue:

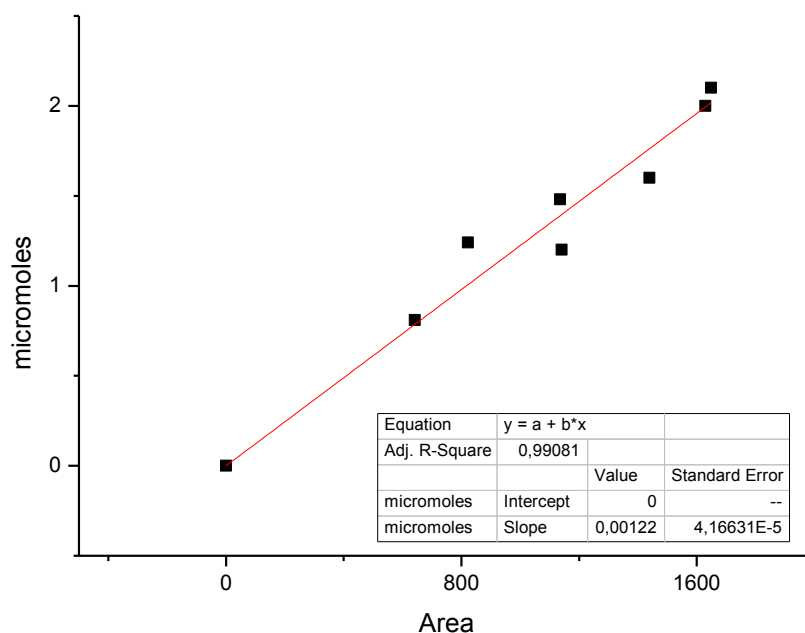


Figura 3: Curva de calibración para el dimetiléter.

2.4 Calibración de CO₂

La calibración se realizó inyectando en el espectrómetro de masas distintos volúmenes de CO₂.

Cantidad (ml)	Área	µmoles
0,1	7416	4,46
0,2	13229	8,93
0,3	20373	13,39
0,4	26648	17,86
0,5	31144	22,32

La regresión lineal de la curva de calibración representada por el área obtenida vs los micromoles de CO₂ inyectados. Se presenta a continuación:

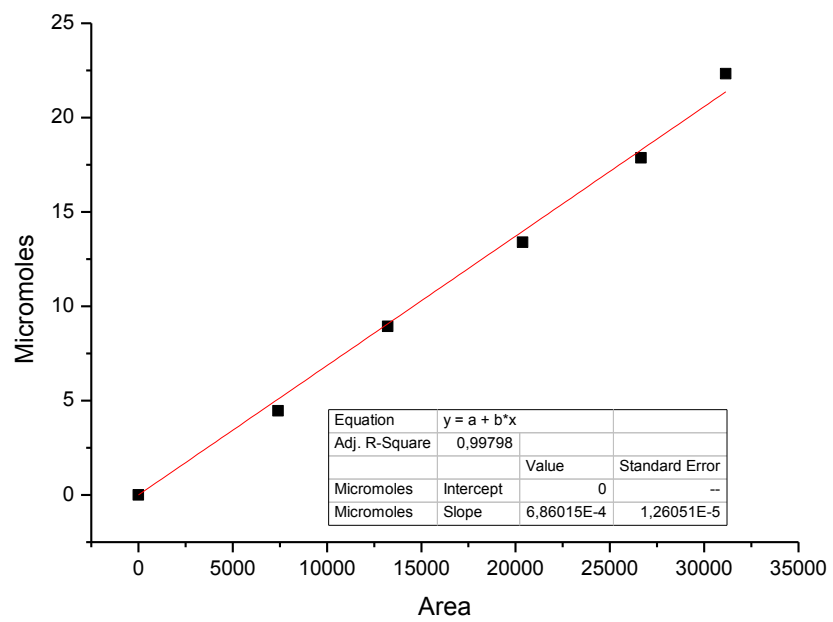
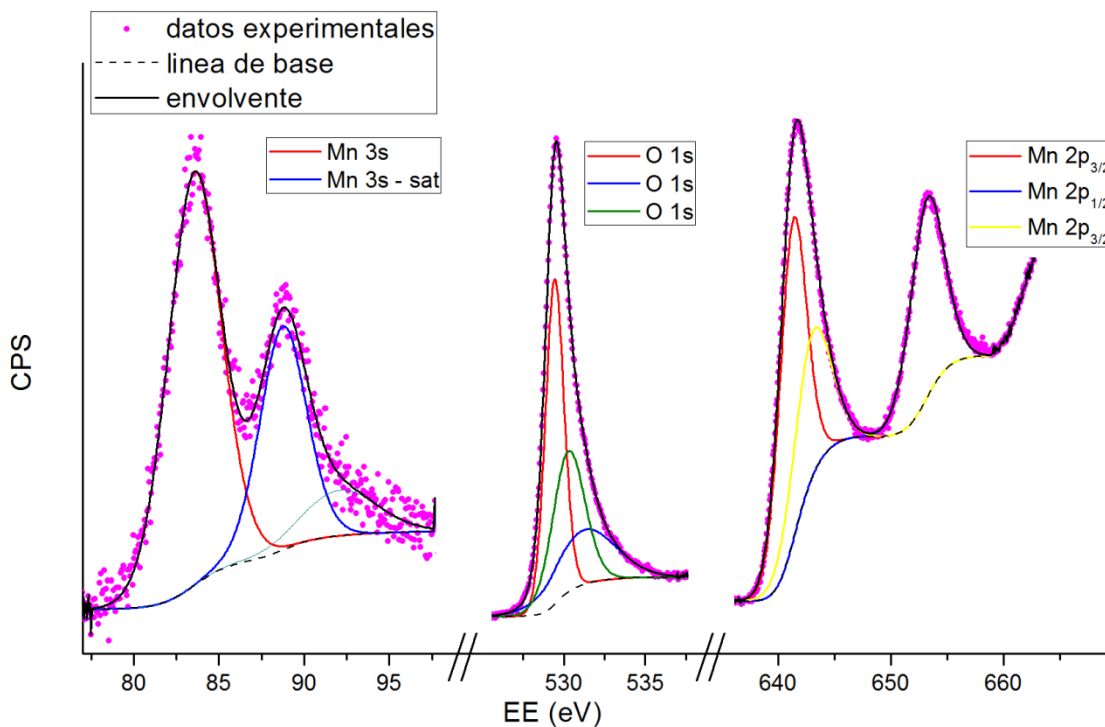


Figura 4: Curva de calibración para el CO₂.

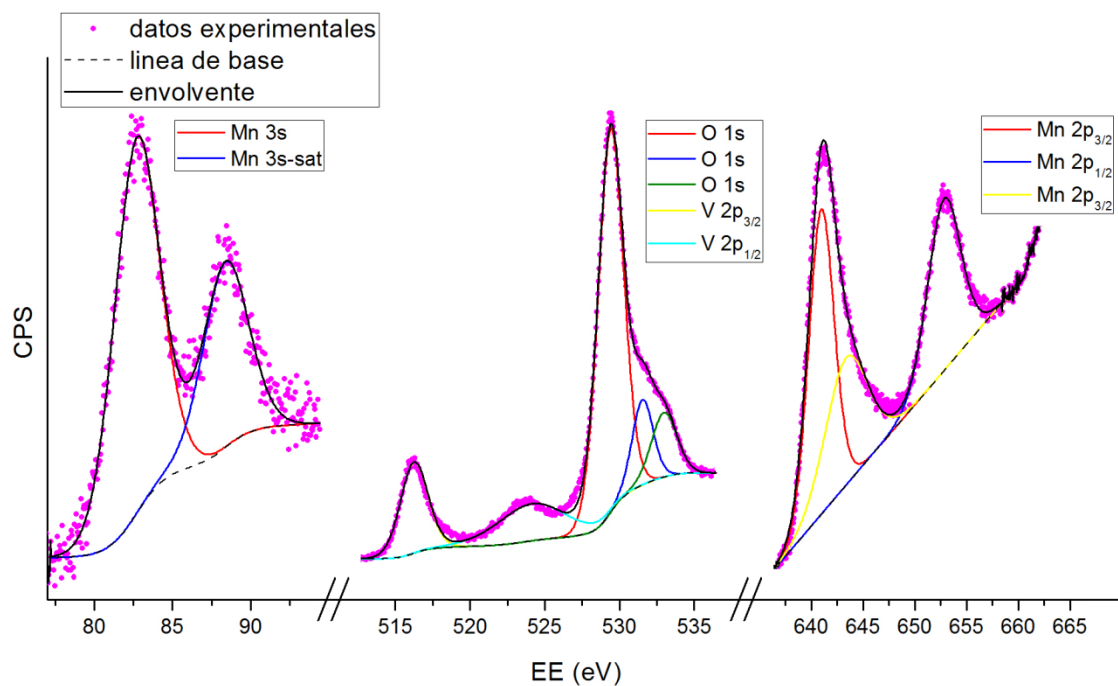
3. Apéndice III. Gráficos XPS

3.1 Catalizadores $MnO_x(ac)$ y $MnVY(ac)$

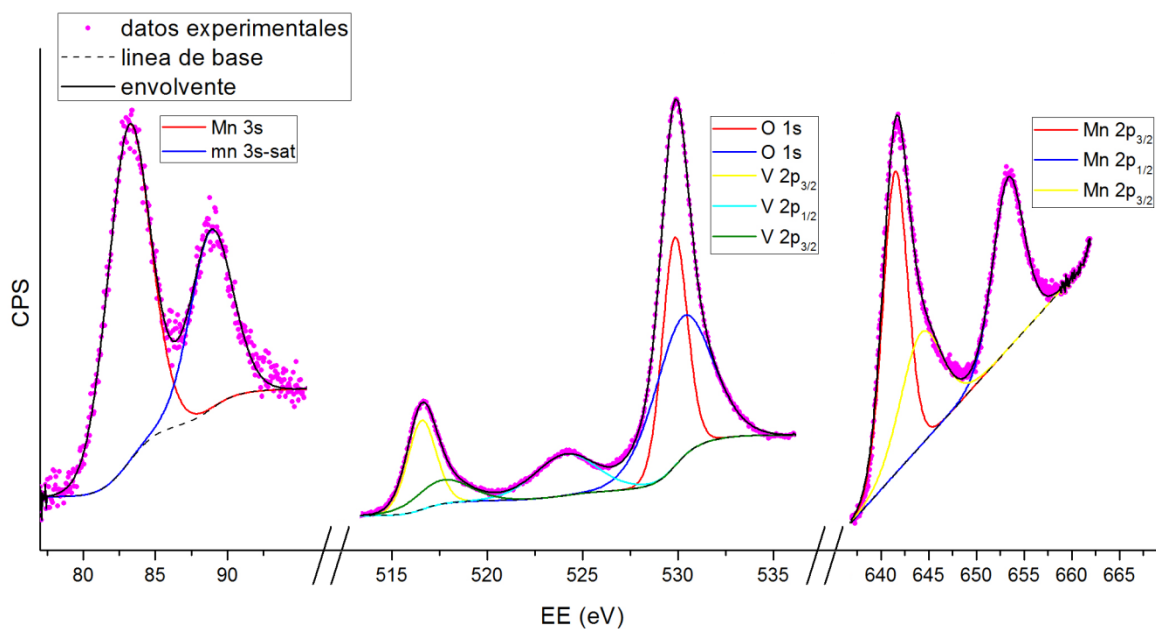
3.1.1 $MnO_x(ac)$



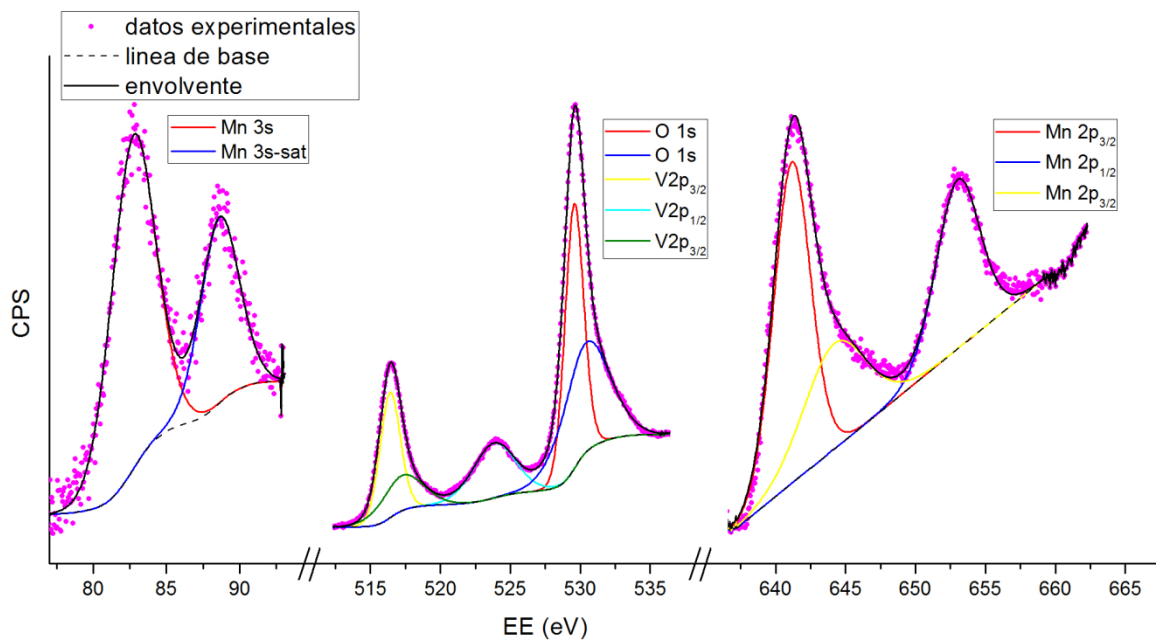
3.1.2 $MnV12(ac)$



3.1.3 MnV20(ac)

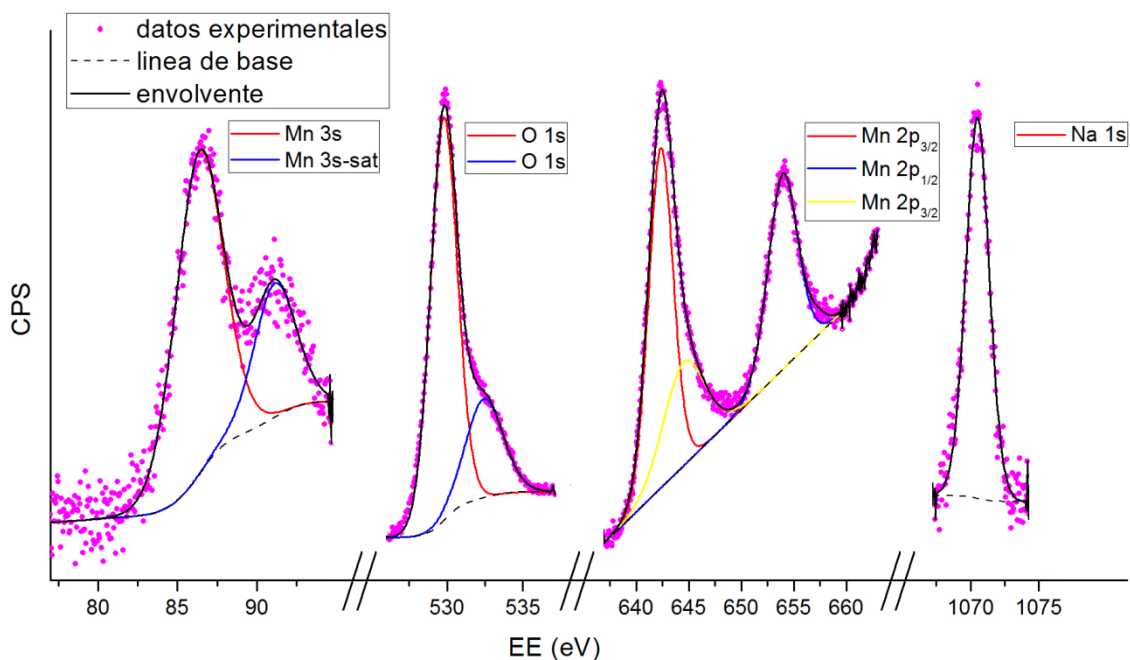


3.1.3 MnV30(ac)

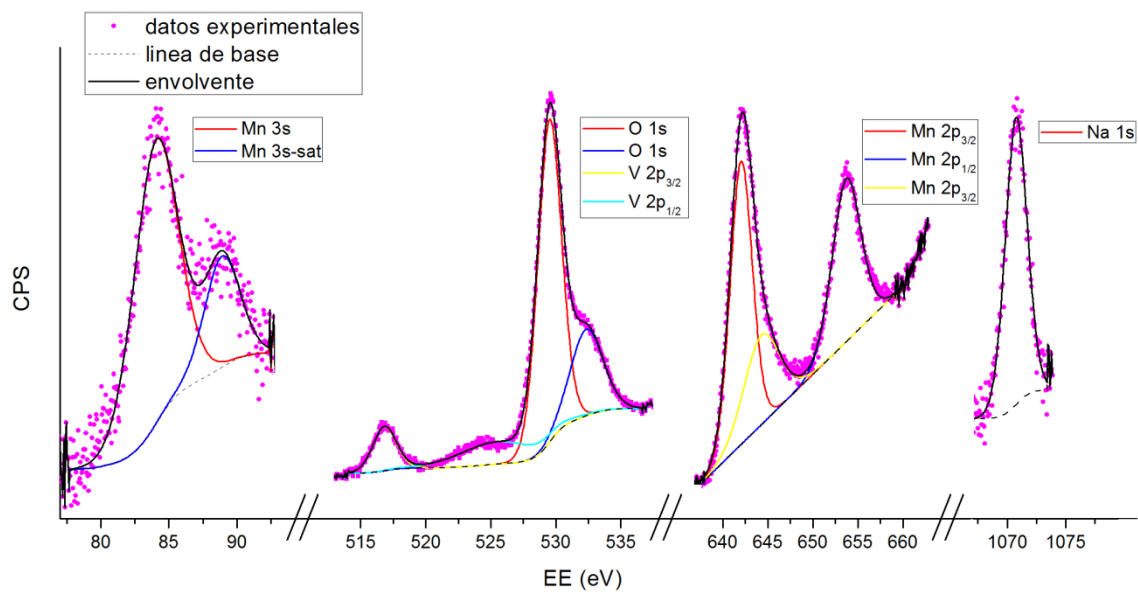


3.2 Catalizadores $MnO_x(Na)$ y $MnVY(Na)$

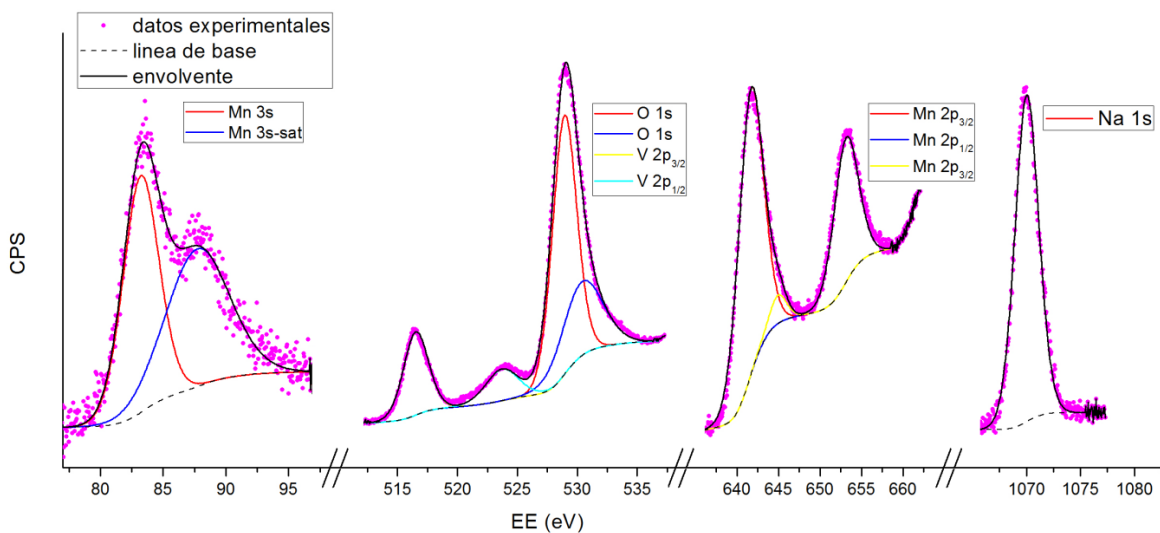
3.2.1 $MnO_x(Na)$



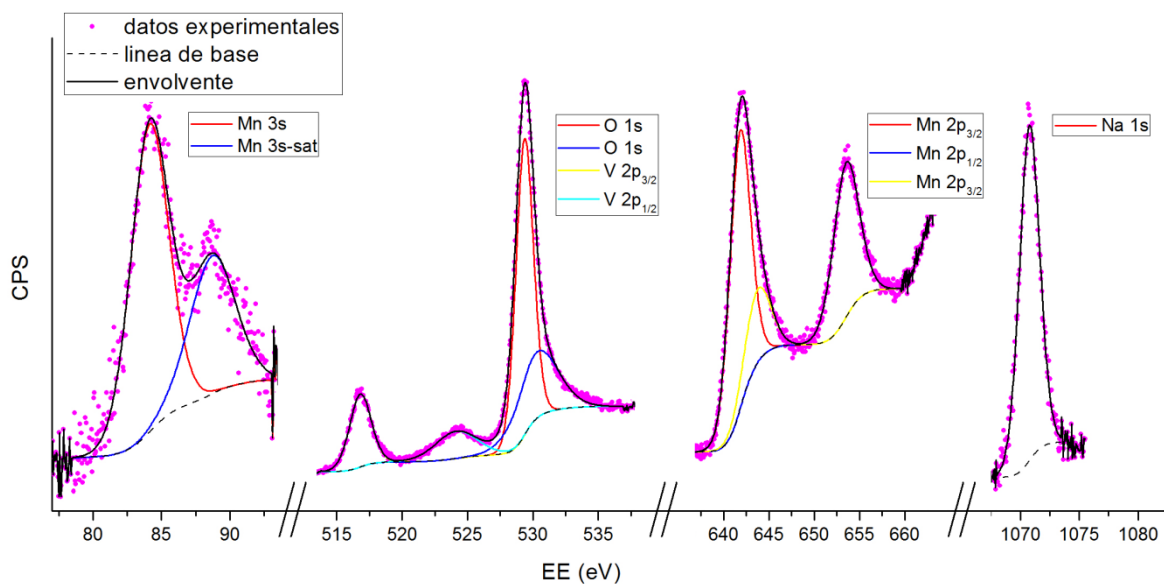
3.2.2 $MnV12(Na)$



3.2.3 MnV20(Na)

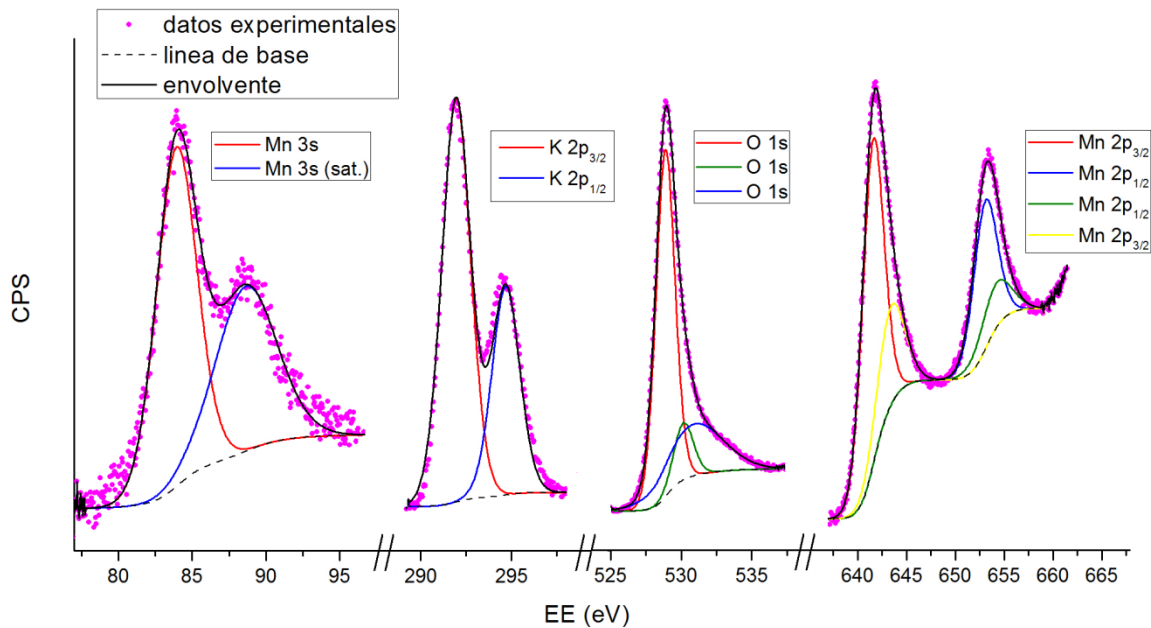


3.2.4 MnV30(Na)

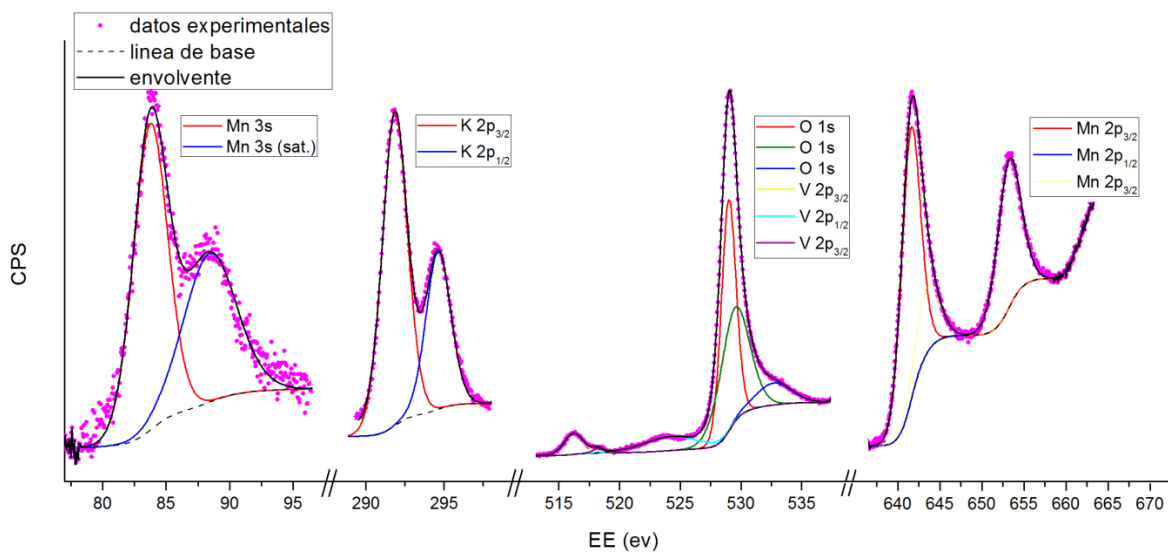


3.3 Catalizadores $MnO_x(K)$ y $MnVY(K)$

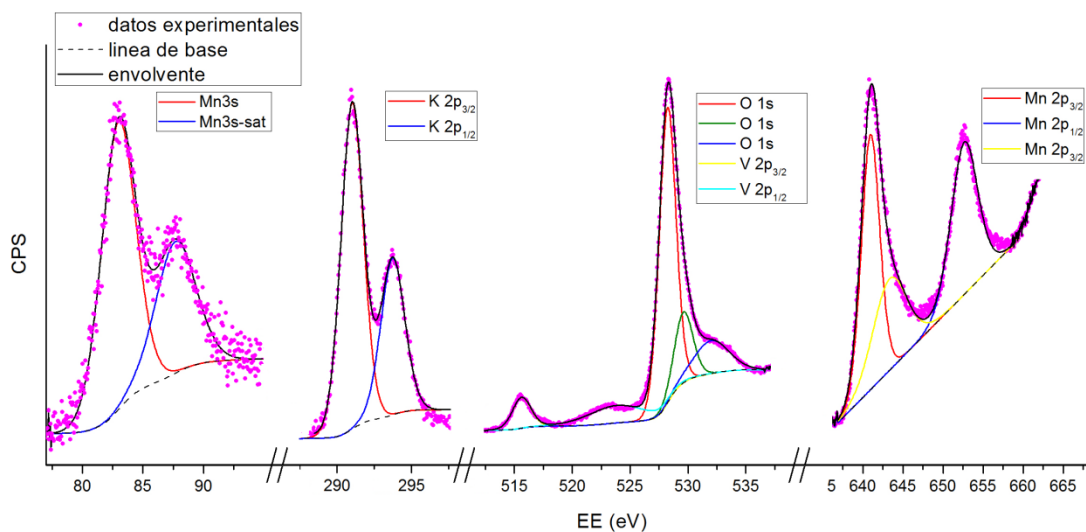
3.3.1 $MnO_x(K)$



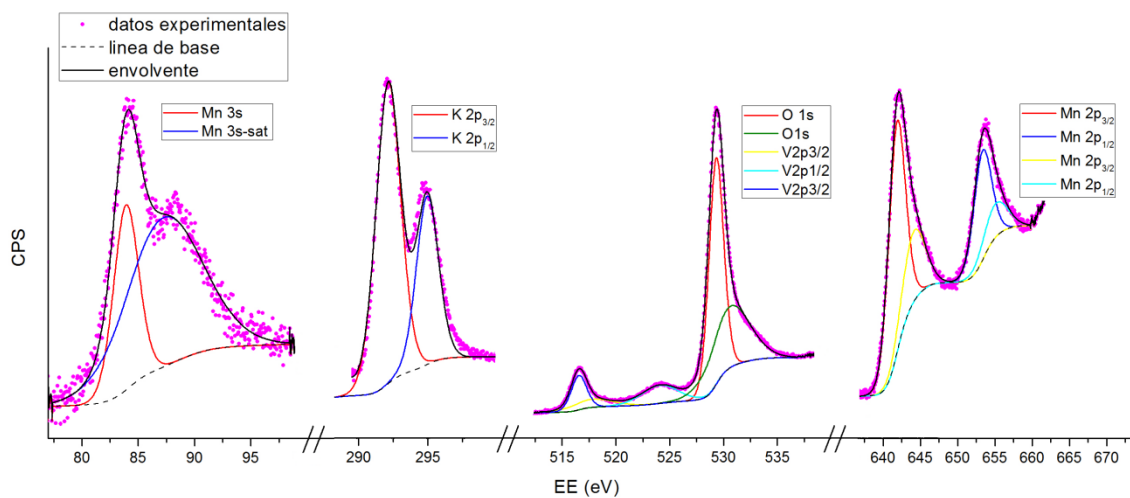
3.3.2 $MnV12(K)$



3.3.3 MnV20(K)

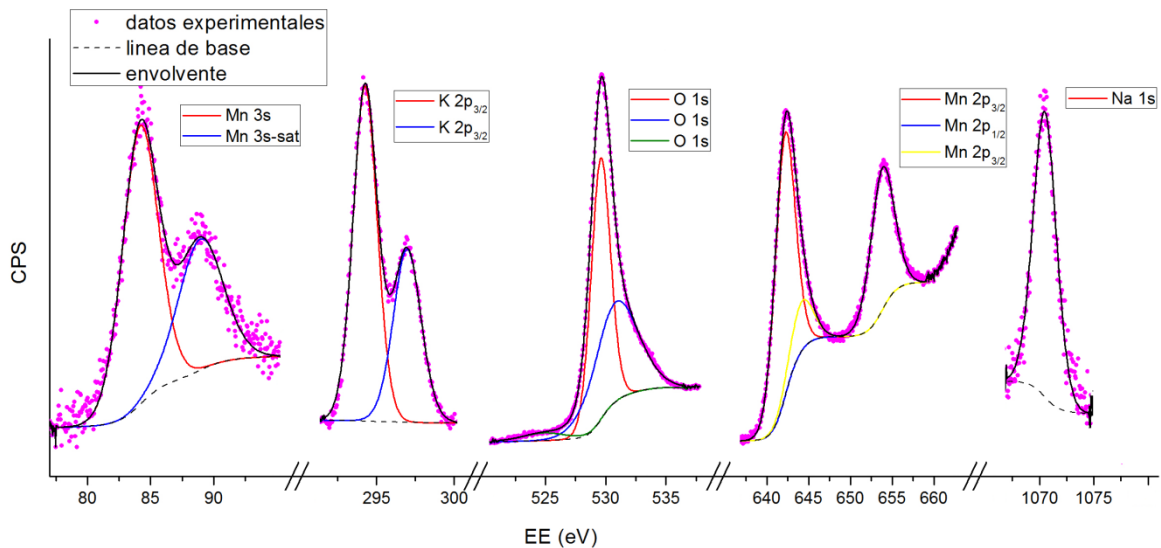


3.3.4 MnV30(K)

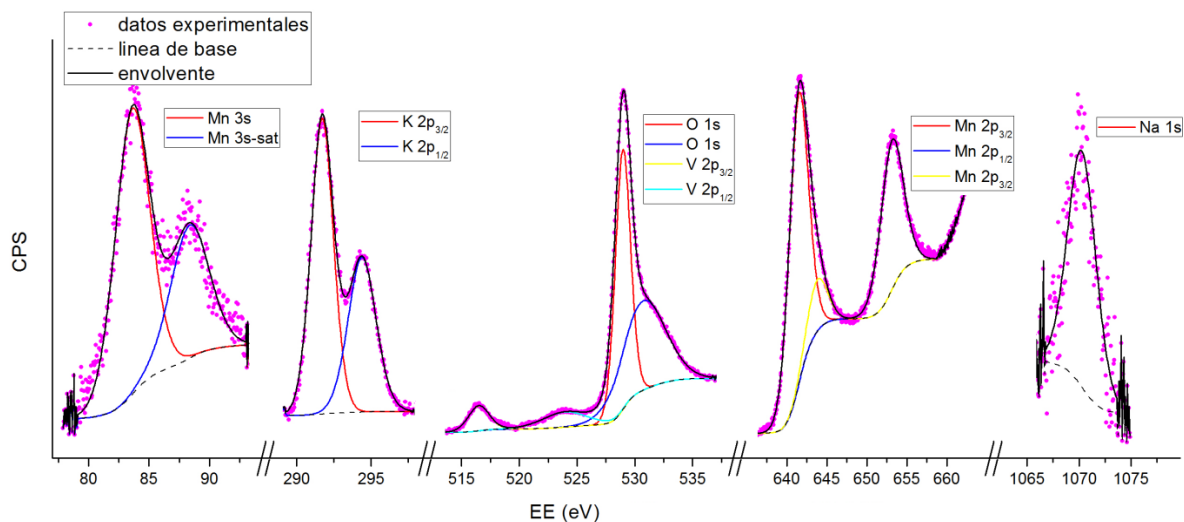


3.4 Catalizadores $MnO_x(NaK)$ y $MnVY(NaK)$

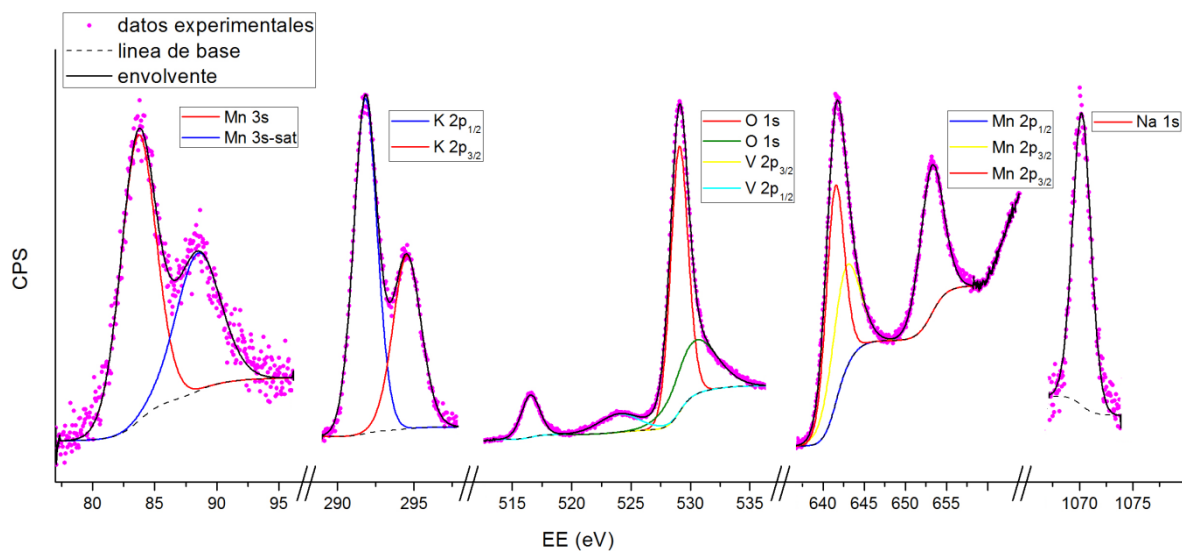
3.4.1 $MnO_x(NaK)$



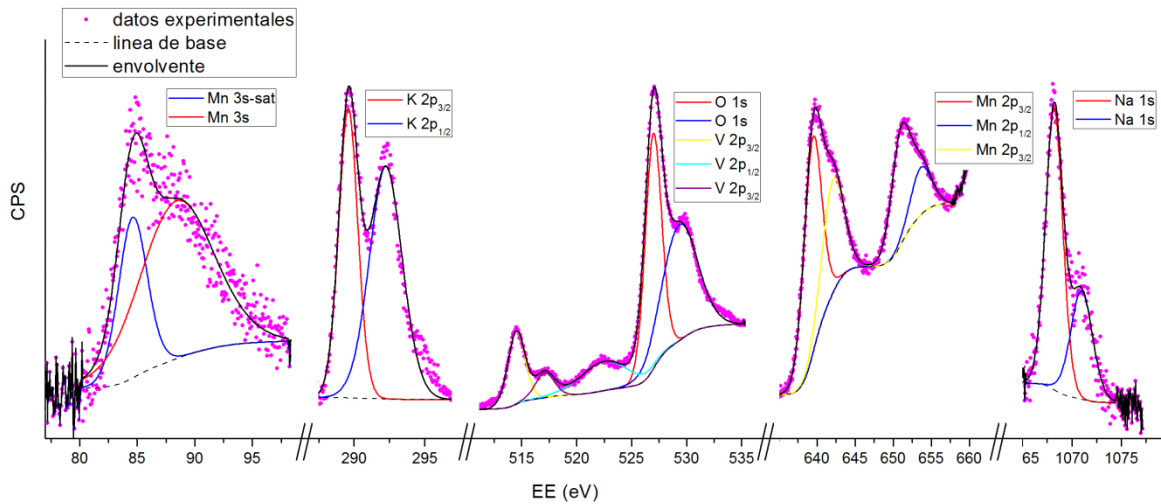
3.4.2 $MnV12(NaK)$



3.4.3 MnV20(NaK)




3.4.4 MnV30(NaK)




Apéndice IV. Tarjetas JCPDS

41-1442		Wavelength= 1.54178										*
Mn2O3		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
Manganese Oxide		18.860	1	2	0	0	85.015	1	8	2	0	
		23.150	16	2	1	1	86.537	1	6	5	3	
		32.978	100	2	2	2	88.094	<1	8	2	2	
		35.714	2	3	2	1	89.624	1	8	3	1	
Bixbyite-C, syn		38.266	14	4	0	0	91.174	2	6	6	2	
Rad.: CuKα	λ: 1.54178	40.650	1	4	1	1	92.700	<1	7	5	2	
Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.	42.984	1	4	2	0	94.241	1	8	4	0	
Cut off: 15.0	Int.: Diffract.	45.216	8	3	3	2	95.784	<1	8	3	3	
	l/lor.: 4.5	47.339	1	4	2	2	97.340	<1	8	4	2	
Ref: Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid, (1990)		49.389	9	4	3	1	98.879	1	9	2	1	
		53.316	2	5	2	1	100.454	<1	6	6	4	
Sys.: Cubic	S.G.: Ia $\bar{3}$ (206)	55.237	28	4	4	0	102.007	<1	8	5	1	
a: 9.4091(4)	b:	c:	A:	C:			105.198	1	9	3	2	
α:	β:	γ:	Z: 16	mp:			106.805	1	8	4	4	
Ref: Geller, S., Acta Crystallogr., Sec. B, 27, 821 (1971)		60.672	3	6	1	1	108.395	1	9	4	1	
		62.425	1	6	2	0	110.032	<1	10	0	0	
		64.135	4	5	4	1	111.684	<1	10	1	1	
		65.864	13	6	2	2	113.349	1	10	2	0	
Dx: 5.035	Dm: 4.950	67.520	3	6	3	1	115.027	<1	9	4	3	
	SS/FOM: F ₃₀ = 118(.0082 . 31)	69.169	2	4	4	4	116.736	1	10	2	2	
Color: Black		70.804	<1	5	4	3	118.479	1	10	3	1	
Peak height intensity. Sample prepared by heating Mn C O3 at 650 C for 48 hours. σ(I obs)= ±0.04. Isostructural with avicennite. Mn2 O3 type. Silicon used as an internal stand. PSC: c180. To replace 2-896, 8-10, 10-69 and 31-825 and validated by calculated pattern. See ICSD 31112 (PDF 75-1573); ICSD 9091 (PDF 71-636). Mwt: 157.87. Volume[CD]: 833.00.		72.416	1	6	4	0						
		74.016	1	7	2	1						
		75.618	1	6	4	2						
		80.354	1	6	5	1						
		81.910	1	8	0	0						
		83.456	1	8	1	1						

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

80-0382		Wavelength= 1.54060										C
Mn3O4		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
Manganese Oxide		18.014	277	1	0	1	72.300	14	3	3	2	
		28.915	382	1	1	2	73.390	12	4	2	0	
		30.999	161	2	0	0	74.146	83	4	1	3	
Hausmannite		32.383	764	1	0	3	76.549	39	4	2	2	
Rad.: CuKα	λ: 1.54060	36.084	999*	2	1	1	77.543	40	4	0	4	
Filter:	d-sp: Calculated	36.493	148	2	0	2	78.286	10	3	2	5	
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	38.092	183	0	0	4	80.258	45	2	1	7	
	l/lor.: 2.79	44.410	207	2	2	0	80.577	28	3	1	6	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		45.439	3	2	1	3	81.485	35	0	0	8	
Ref: Jarosch, D., Mineralogy and Petrology, 37, 15 (1987)		48.293	1	3	0	1	84.605	5	5	0	1	
		49.895	58	2	0	4	85.820	18	4	2	4	
Sys.: Tetragonal	S.G.: I4 ₁ /amd (141)	50.838	220	1	0	5	86.549	57	4	1	5	
a: 5.765(1)	b:	c: 9.442(2)	A:	C: 1.6378			88.488	1	3	0	7	
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:			88.947	15	5	1	2	
Ref: Ibid.		58.500	277	3	2	1	89.699	7	2	0	8	
		59.910	492	2	2	4						
		60.746	9	2	1	5						
		63.296	23	1	1	6						
Dx: 4.843	Dm:	64.616	178	4	0	0						
		65.417	11	3	2	3						
		67.793	26	2	0	6						
		67.948	14	4	0	2						
Peak height intensity. Specimen from Langban, Sweden.		69.766	45	3	0	5						
R-factor: 0.034. Mn3 O4 type. PSC: U28. See PDF 75-1560.		71.818	1	1	0	7						
Mwt: 228.81. Volume[CD]: 313.81.												

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

71-0454		Wavelength= 1.54060										C														
V307		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l															
Vanadium Oxide														8.099	177	2	0	0	29.335	276	3	1	2			
														9.683	1	0	0	2	29.335		0	0	6			
														12.010	22	2	0	2	29.681	186	2	0	6			
														13.233	1	2	0	2	29.862	51	6	0	4			
														16.239	70	4	0	0	30.337	115	3	1	3			
														18.099	6	4	0	2	31.261	112	1	1	4			
														19.437	88	0	0	4	31.261		2	0	6			
														19.747	251	4	0	2	31.507	104	3	1	3			
														20.331	7	2	0	4	31.860	47	5	1	1			
														21.817	282	2	0	4	32.236	31	4	0	6			
														24.156	45	4	0	4	32.487	25	5	1	1			
														24.462	768	6	0	0	32.816	70	8	0	0			
														24.462	1	1	1	0	32.938	131	3	1	4			
														24.926	999*	1	1	1	32.938		6	0	4			
														25.447	228	6	0	2	34.242	40	5	1	3			
														26.266	8	1	1	2	34.320	25	3	1	4			
														26.567	3	1	1	2	34.544	49	1	1	5			
														27.142	3	3	1	0	35.128	176	4	0	6			
														27.253	2	6	0	2	35.128		1	1	5			
														27.369	17	3	1	1	35.229	114	8	0	2			
														27.801	1	3	1	1	35.946	41	3	1	5			
														28.415	27	1	1	3	35.946		5	1	3			
														28.415	3	1	2		36.584	104	6	0	6			

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated l/lor.: 1.67
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)
 Ref: Wallerström, K et al., Acta Crystallogr., Sec. B. 30. 2644 (1974)

Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)
 a: 21.921(3) b: 3.679(1) c: 18.341(2) A: 5.9584 C: 4.9853
 α: β: 95.610(1) γ: Z: 12 mp:
 Ref: Ibid.
 Dx: 3.585 Dm: 3.610

Peak height intensity. R-factor: 0.020. 07 V3 type. PSC.
 mC120. See PDF 27-940. Mwt: 264.82. Volume[CD]: 1472.07.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
36.671	66	8	0	4	49.512	0	2	0		57.429	3	7	1	9	65.082	3	0	2	8
37.753	55	7	1	1	49.645	169	3	1	8	57.429	3	6	2	3	65.082	3	2	2	8
37.753	7	1	0		49.645	9	1	5		57.639	19	5	1	9	65.257	5	4	0	12
38.270	10	1	1	6	49.797	48	2	0	10	57.859	11	4	2	5	65.257	4	2	7	
38.367	13	7	1	2	49.797	48	5	1	8	57.937	8	8	0	10	65.539	13	8	2	4
38.510	13	7	1	1	49.923	146	7	1	7	58.024	6	7	1	8	65.775	7	6	2	6
38.616	7	5	1	4	49.923	0	0	10		58.130	6	11	1	4	66.170	28	7	1	11
38.912	1	1	1	6	50.158	97	12	0	0	58.597	43	0	2	6	66.170	28	1	1	12
39.149	7	5	1	5	50.158	12	0	2		58.597	11	1	6		66.417	23	4	2	8
39.462	5	3	1	6	50.259	52	2	2	0	58.729	73	6	0	10	66.417	10	2	0	
39.462	0	0	0	8	50.611	6	0	2	2	58.729	2	2	6		66.588	13	3	1	12
39.617	20	7	1	3	50.611	2	2	1		58.901	40	6	2	4	66.588	10	2	2	
39.849	3	7	1	2	50.773	3	9	1	4	58.901	40	3	1	10	66.970	15	11	1	7
40.112	40	8	0	4	51.154	52	4	0	10	59.250	10	14	0	0	66.970	10	2	1	
40.445	2	6	0	6	51.154	52	1	1	9	59.423	6	4	2	5					
41.353	79	4	0	8	51.524	7	2	2	2	59.729	19	2	2	6					
41.353	79	10	0	0	51.524	2	0	10		60.334	14	4	2	6					
41.456	45	7	1	4	51.970	7	1	1	9	60.334	13	1	1						
41.768	10	5	1	5	52.214	44	12	0	2	60.539	10	13	1	2					
41.768	7	1	3		52.214	44	12	0	4	60.587	14	2	0	12					
42.255	18	8	0	6	52.356	32	2	2	3	60.587	14	8	2	1					
42.322	18	1	1	7	52.356	11	1	0		60.755	31	6	2	4					
42.322	5	1	6		52.879	22	2	2	3	60.755	31	6	2	5					
43.011	24	1	1	7	52.879	4	2	1		60.971	101	1	1	11					
43.316	28	3	1	7	53.222	4	5	1	8	60.971	8	2	2						
43.552	41	10	0	2	53.481	16	9	1	5	61.210	69	13	1	3					
43.822	6	7	1	5	53.481	7	1	8		61.210	69	14	0	2					
44.206	5	10	0	4	53.680	12	0	2	4	61.437	36	3	1	11					
44.206	7	1	4		53.809	35	4	2	2	61.630	8	4	0	12					
44.480	4	4	0	8	54.006	41	5	1	9	61.630	8	7	1	10					
44.599	3	9	1	1	54.006	41	10	0	6	61.775	12	2	2	7					
44.745	18	9	1	0	54.152	19	3	1	9	61.775	1	1	1	11					
44.745	6	0	8		54.506	3	4	0	10	61.859	13	8	2	3					
45.229	4	5	1	6	54.714	20	2	2	4	62.036	35	9	1	9					
45.449	15	9	1	1	54.888	14	8	0	8	62.036	12	0	8						
45.905	4	5	1	7	55.073	4	9	1	7	62.216	19	8	2	2					
46.050	14	9	1	3	55.298	16	10	0	8	62.410	7	2	0	12					
46.825	17	8	0	6	55.977	121	6	2	0	63.110	36	10	0	10					
47.101	24	7	1	5	55.977	121	11	1	3	63.110	36	6	2	6					
47.475	5	3	1	8	56.221	47	2	2	5	63.662	4	11	1	6					
47.597	7	9	1	4	56.221	12	0	4		63.662	8	2	3						
47.905	1	10	0	4	56.312	58	12	0	6	63.917	14	3	1	11					
48.504	4	9	1	3	56.477	51	6	2	1	63.917	14	6	0	12					
49.132	45	5	1	7	56.477	6	2	2		64.142	17	13	1	3					
49.132	6	0	8		56.588	17	9	1	6	64.283	7	11	1	8					
49.512	256	8	0	8	57.107	2	4	2	4	64.915	1	8	2	5					

ICDD © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

75-1224		Wavelength= 1.54056										C
Mn ₂ V ₂ O ₇		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
Manganese Vanadium Oxide												
		17.919	171	1	1	0	47.217	119	2	2	2	
		18.366	16	0	0	1	48.595	7	1	3	2	
		20.354	56	0	2	0	51.783	2	2	4	0	
		23.102	16	1	1	1	52.684	31	2	4	1	
		27.548	999*	0	2	1	53.126	11	3	1	2	
		28.200	421	1	1	1	54.009	35	2	0	2	
		29.727	6	2	0	0	54.242	175	1	3	2	
		31.133	403	2	0	1	54.578	17	3	1	1	
		34.248	97	1	3	0	54.770	40	1	5	0	
		36.297	163	2	2	0	55.234	17	3	3	1	
		37.226	31	0	0	2	55.708	37	3	3	0	
		37.351	50	1	3	1	56.576	1	1	1	3	
		37.483	25	2	2	1	56.873	8	0	4	2	
		38.163	47	1	1	2	56.963	10	1	5	1	
		38.834	53	2	0	1	57.208	12	0	0	3	
		40.850	96	1	3	1	58.048	7	2	4	1	
		41.388	44	0	4	0	58.317	35	2	0	3	
		42.126	52	2	0	2	58.317		2	2	2	
		42.792	10	0	2	2	59.558	54	1	5	1	
		44.232	11	2	2	1	60.022	2	4	0	1	
		44.826	24	1	1	2	60.534	12	2	4	2	
		45.628	52	0	4	1	61.370	5	0	2	3	
		45.964	131	3	1	1	61.629	75	3	3	2	
		46.505	14	3	1	0	61.731	65	4	0	0	
Rad.: CuKα1λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated												
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 2.81												
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)												
Ref: Nord, A.G., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1984, 283 (1984)												
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)												
a: 6.179(1) b: 8.719(1) c: 4.966(1) A: 0.7087 C: 0.5696												
α: β: 103.600(1) γ: Z: 2 mp:												
Ref: Ibid.												
Dx: 4.135 Dm: ICSD #: 030687												
Peak height intensity. R-factor: 0.058. PSC: mC22. See PDF 38-34. At least one TF implausible. Mwt: 323.75. Volume[CD]: 260.04.												


© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

44-0141		Wavelength= 1.54056										*
α-MnO ₂		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
Manganese Oxide												
		12.784	37	1	1	0	91.462	9	6	0	2	
		18.107	53	2	0	0	101.470	2	7	1	2	
		25.711	5	2	2	0	102.905	1	6	4	2	
		28.841	82	3	1	0	104.362	2	8	5	1	
		36.696	24	4	0	0	111.406	6	2	1	3	
		37.522	100	2	1	1	118.135	2	6	6	2	
		39.010	9	3	3	0	120.913	5	4	1	3	
		41.225	5	4	2	0						
		41.968	28	3	0	1						
		46.037	2	3	2	1						
		47.373	8	5	1	0						
		49.864	50	4	1	1						
		52.855	<1	4	4	0						
		56.372	29	6	0	0						
		56.927	10	4	3	1						
		60.274	58	5	2	1						
		65.108	15	0	0	2						
		66.691	1	1	1	2						
		67.648	1	7	1	0						
		68.185	5	2	0	2						
		69.711	35	5	4	1						
		71.189	<1	2	2	2						
		72.711	8	3	1	2						
		73.700	3	7	3	0						
		77.160	4	4	0	2						
		78.588	10	3	3	2						
		83.818	2	6	6	0						
		84.348	3	5	1	2						
		87.148	2	7	4	1						
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.												
Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.:												
Ref: Liles, D., Rossouw, M., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa, Private Communication, (1992)												
Sys.: Tetragonal S.G.: I4/m (87)												
a: 9.7847(5) b: c: 2.8630(2) A: C: 0.2926												
α: β: γ: Z: 8 mp:												
Ref: Ibid.												
Dx: 4.213 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 46(.0140 . 47)												
Color: Black												
Prepared by acid treatment of Li ₂ Mn O ₃ (prepared from electrolytic Mn O ₂ and Li O H A H ₂ O at 800 C) with 1-5M H ₂ S O ₄ at ~90 C and dried overnight at 300 C. Chemical analysis showed a residual Li+ content of only 0.029 wt.% and a residual H content of 0.03 wt.% (equivalent to a residual H ₂ O content of 0.29 wt.%). Validated by Rietveld structure refinements using both X-ray and neutron diffraction data. Mn O ₂ type. Silicon used as an internal stand. PSC: U24. Mwt: 86.94. Volume[CD]: 274.10.												

© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

27-0749					Wavelength= 1.54056				
Na2Mn5O10					2 θ	Int	h	k	l
Sodium Manganese Oxide					8.836	10	0	0	1
					12.857	<5	2	0	0
					16.463	100	2	0	1
					18.239	20	0	0	2
					18.865	10	1	0	2
Rad.: λ : Filter: d-sp:					20.639	<5	3	0	1
Cut off: Int.: Estimation 1/ICor.:					21.393	<5	2	0	2
Ref: Parant et al., J. Solid State Chem., 3, 1 (1971)					22.262	5	3	0	1
					25.879	10	4	0	0
					26.506	<5	4	0	1
					27.681	<5	1	0	3
Sys.: Monoclinic S.G.:					28.126	<5	3	0	2
a: 13.81 b: 2.863 c: 9.74 A: 4.8236 C: 3.4020					30.441	20	4	0	2
					31.215	20	0	1	0
α : β : 95.3 γ :					31.831	<5	1	1	0
Z: 2 mp:					33.114	<5	1	1	1
Ref: Ibid.					35.093	5	2	1	1
					35.743	10	5	0	2
Dx: 4.163 Dm: 4.250 SS/FOM: F ₂₀ = 5(0.076 . 48)					36.403	<5	0	1	2
					37.344	80	1	1	2

Mwt: 480.66. Volume[CD]: 383.45.

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

78-2265		Wavelength= 1.54060										C				
Na(VO3)		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Sodium Vanadium Oxide																
Rad.: CuK α 1		λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated												
Cut off: 17.7		Int.: Calculated		1/ICorr.: 1.67												
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)																
Ref: Shaikh, A.M., Ferroelectrics, 107, 219 (1990)																
Sys.: Monoclinic				S.G.: Cc (9)												
a: 10.557(2)	b: 9.469(3)	c: 5.88(1)	A: 1.1149	C: 0.6210												
α :	β : 108.430(2)	γ :	Z: 8	mp:												
Ref: Ibid.																
Dx: 2.905		Dm:														
Peak height intensity. R-factor: 0.035. C.D. Cell:																
a=10.333, b=9.469, c=5.880, β =104.24, a/b=1.0913.																
c/b=0.6210, S.G.=Ia(9), PSC: mC40. Mwt: 121.93.																
Volume[CD]: 557.64.																

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
52.111		5	3	1	65.979	22	7	1	0	76.610	6	5	5	3	87.896	17	1	7	3
52.720	11	1	5	1	66.162	39	6	4	1	77.669	1	1	7	2	88.178	4	5	5	4
52.855	25	0	2	3	66.162		5	1	2	77.669		2	6	3	88.382	2	9	1	0
53.206	23	4	4	0	66.274	17	5	5	1	78.249	3	4	4	4	88.382		7	5	3
53.742	6	1	1	3	66.609	9	2	2	4	79.053	1	8	2	0	88.665	4	2	4	4
54.146	16	5	1	1	67.056	21	0	0	4	79.506	2	2	2	4	88.665	4	3	3	5
54.146		5	3	0	67.829	38	2	6	2	79.613	3	0	6	3	89.320	5	3	7	2
54.358	15	6	0	2	68.078	27	5	5	0	79.743	5	0	4	4	89.320		9	3	2
54.850	9	4	2	3	68.224	64	0	6	2	80.040	16	3	7	2	89.694	12	9	3	1
54.963	23	6	0	0	68.224		6	4	2	80.040		7	1	4	89.978	7	0	8	2
55.520	34	5	3	2	68.756	3	4	2	4	80.268	22	7	3	1					
55.520		1	3	3	68.756		6	4	0	80.268		8	2	3					
55.612	26	3	5	1	69.080	25	7	3	1	80.412	5	3	7	1					
55.612		6	2	1	69.246	15	1	5	3	80.780	2	1	7	2					
55.762	29	3	5	0	69.547	9	4	6	1	81.247	1	0	8	0					
56.369	4	4	4	2	69.547		5	1	4	81.247		4	6	3					
56.583	14	4	0	2	69.764	13	7	1	3	81.585	2	5	1	3					
56.685	18	5	1	3	70.105	2	3	5	3	81.585		7	5	1					
57.229	2	3	3	2	70.105		1	7	0	81.948	1	6	6	1					
57.680	7	2	4	2	70.313	7	0	2	4	82.825	20	7	5	2					
57.886	5	1	5	2	70.313		7	3	2	83.240	8	9	1	2					
58.009	15	6	2	2	70.474	8	4	6	0	83.408	10	0	8	1					
58.431	43	0	6	0	70.761	37	3	5	2	83.408		3	5	4					
58.590	23	6	2	0	71.010	20	3	3	4	83.744	16	3	1	4					
59.530	2	4	4	1	71.511	4	2	4	3	83.901	7	6	6	2					
60.146	12	4	2	2	71.922	12	1	1	4	83.901		2	8	0					
60.615	35	3	5	2	71.922		3	3	3	84.213	4	1	5	4					
60.962	19	1	3	3	72.471	2	7	3	0	84.588	21	2	8	1					
60.962		0	6	1	72.646	1	5	3	2	84.588	21	8	4	2					
61.326	116	5	3	1	73.194	7	4	6	2	84.870	36	7	5	0					
61.427	75	2	4	3	73.194		1	7	1	84.870		1	1	5					
61.427		1	5	2	73.366	7	6	0	4	85.140	26	5	7	1					
61.580	56	2	6	0	74.111	4	7	1	1	85.374	21	2	2	5					
61.580		2	2	3	74.111		1	5	3	85.815	6	5	1	5					
62.295	3	2	6	1	74.340	3	2	6	2	85.815	6	4	2	5					
62.422	10	7	1	1	74.451	2	5	5	1	86.186	12	7	3	4					
63.259	25	2	0	4	74.977	4	8	2	1	86.186		7	1	2					
63.576	22	0	4	3	75.389	1	8	2	2	86.419	6	8	0	4					
63.733	75	5	3	3	75.692	2	3	7	1	86.807	5	5	7	0					
63.733		7	1	2	75.819	2	3	7	0	87.255	2	6	4	2					
64.451	16	3	1	4	75.945	2	8	0	0	87.255		9	1	3					
65.185	3	6	2	3	75.945		2	4	6	87.459	5	8	2	1					
65.454	34	3	1	3	76.114	12	7	3	3	87.682	32	2	8	1					
65.454		4	0	4	76.404	6	2	0	4	87.682		5	3	3					

72-1982		Wavelength= 1.54060					C				
α -MnO ₂		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Manganese Oxide		12.745	999*	1	1	0	68.935	17	6	4	0
		18.061	772	2	0	0	69.603	114	4	5	1
		25.651	24	2	2	0	71.590	1	2	2	2
		28.740	378	3	1	0	72.588	2	6	3	1
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54060	32.726	1	1	0	1	73.072	26	3	1	2
	Filter: d-sp: Calculated	36.592	138	4	0	0	73.411	18	3	7	0
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	37.628	421	1	2	1	75.524	1	7	0	1
	l/ICor.: 3.52	38.898	71	3	3	0	77.452	15	4	0	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		41.095	22	4	2	0	78.422	16	7	2	1
Ref: Kondrashev, Y.D., Zaslavsky, A.I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., 15, 179 (1951)		42.036	105	3	0	1	78.894	13	3	3	2
		46.097	5	2	3	1	80.330	3	2	4	2
Sys.: Tetragonal	S.G.: I4/m (87)	47.179	48	5	1	0	83.509	9	6	6	0
a: 9.815(1)	b:	49.897	202	4	1	1	84.138	8	5	6	1
	c: 2.847(1)	52.714	3	4	4	0	84.602	8	5	1	2
	A:	54.468	5	5	3	0	84.928	11	5	7	0
α :	β :	56.185	88	6	0	0	86.969	20	1	8	1
	γ :	56.933	43	5	0	1	88.846	1	4	4	2
Ref: Ibid.	Z: 8	59.519	25	2	6	0	89.170	2	4	8	0
	mp:	60.242	177	5	2	1					
Dx: 4.211	Dm:	65.521	39	0	0	2					
		66.560	8	1	6	1					
Peak height intensity. Mn O ₂ type. PSC: U24. See PDF 42-1348.		67.063	9	1	1	2					
No R value given. At least one TF missing. Mwt: 86.94.		67.415	17	7	1	0					
Volume[CD]: 274.26.		68.587	16	2	0	2					



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

34-0168		Wavelength= 1.5406						C				
KMn8016		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
Potassium Manganese Oxide												
		12.623	79	1	0	1	47.859	2	1	0	5	
		12.834	82	1	0	1	49.201	24	4	1	1	
		17.807	72	2	0	0	49.449	22	4	1	1	
Cryptomelane-M												
		18.270	91	0	0	2	49.909	19	1	1	4	
Rad.:	CuKα1	λ:	1.5406	Filter:		d-sp:	Calculated	25.399	15	2	0	2
								25.833	15	2	0	2
Cut off:	22.1	Int.:	Calculated	l/lor.:	0.92			28.254	43	3	0	1
								28.550	99	3	0	1
Ref. Smith, D., Zolensky, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1983)								28.852	100	1	0	3
								29.141	44	1	0	3
								32.497	3	0	1	1
								36.056	25	4	0	0
Sys.: Monoclinic		S.G.:	I2/m (12)					37.026	22	0	0	4
a:	9.956(3)	b:	2.8705(9)	c:	9.706(4)	A:	3.4684	37.217	54	2	1	1
								37.377	99	2	1	1
α:		β:	90.95(3)	γ:		Z:	1	37.555	77	1	1	2
						mp:		38.507	10	3	0	3
Ref. Post, J. et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 38, 1056 (1982)								39.188	6	3	0	3
								40.435	5	4	0	2
								41.089	20	2	0	4
Dx: 4.582		Dm:		SS/FOM:	F ₃₀ = 364(.0023 . 36)			41.564	36	3	1	0
								42.051	33	0	1	3
								45.554	5	3	1	2
								46.194	4	2	1	3
								46.366	7	5	0	1
								46.687	3	5	0	1
								47.543	5	1	0	5
								68.711	25	5	1	4

Integrated intensities. Specimen from Chindwara, India (NMNH 89104). Microprobe analysis (wt.%): Na2 O 1.02, Al2 O3 0.99, K2 O 5.78, Mn2 O3/Mn O2 84.41, Fe2 O3 3.03, SrO 1.75, BaO 1.97, minor MgO. Cryptomelane SuperGroup, 2M Group. PSC: mC25.42. Deleted by 44-1386, experimental confirms calculated, PB 2/93. Volume[CD]: 277.35.


2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
69.051		4	1	5	100.103	2	6	1	7
69.051	16	6	0	4	101.629	3	7	1	6
69.707		5	1	4	102.070	4	8	1	5
69.707	7	4	0	6	102.632	3	6	2	4
70.052	18	4	1	5	102.952	2	7	0	7
72.039	5	7	0	3	103.512	2	5	1	8
72.256		3	2	1	103.989	3	8	1	5
72.256	7	6	1	3	105.533	4	7	2	3
72.404		3	2	1	107.025	2	3	2	7
72.404	9	3	1	6	108.057	2	3	2	7
72.558		1	2	3	108.424	2	2	0	10
72.558	10	1	2	3	110.944	3	2	3	1
73.066	4	7	0	3	114.850	2	1	1	10
73.310	3	3	1	6	116.492	2	6	2	6
73.542	3	3	0	7	118.396	3	6	2	6
74.562	4	3	0	7	120.758	3	1	3	4
76.568	4	4	2	0	124.228	2	9	2	1
77.155	3	0	2	4	125.568	2	7	0	9
77.700	2	7	1	2	128.373	2	11	1	0
78.093	3	3	2	3	127.223	3	1	2	9
78.521	3	3	2	3	127.819	3	9	0	7
78.675	2	2	1	7	128.814	2	10	0	6
79.346		4	2	2	129.378	2	11	1	2
79.346	2	2	1	7	130.710	6	11	1	2
79.766		4	2	2	132.091	3	9	2	3
79.766	2	2	2	4	132.615	3	10	1	5
80.143	2	2	2	4	133.084	3	5	1	10
82.533	2	6	0	6	133.911	3	3	2	9
84.224		6	0	6	135.055	3	2	1	11
84.224	4	1	2	5	135.693		3	2	9
84.405	3	5	0	7	135.693	3	6	0	10
85.397	3	8	1	1	136.514	2	2	1	11
85.771	2	8	1	1	140.949		11	1	4
87.661	2	1	1	8	140.949	4	8	2	6
88.029	3	1	1	8	142.117	4	5	3	4
89.216	3	9	0	1					
89.589		3	2	5					
89.589	2	5	2	3					
90.409	6	6	2	0					
90.633	4	4	0	8					
91.707	8	0	2	6					
91.927	6	8	1	3					

89-3857		Wavelength= 1.54060										C		
K(V03)		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l			
Potassium Vanadium Oxide		16.356	80	0	2	0	44.046	25	2	3	1			
		17.071	155	0	0	1	45.332	22	0	5	1			
		18.946	4	0	1	1	46.211	113	2	4	0			
		22.631	120	1	2	0	47.338	66	2	0	2			
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		23.727	158	0	2	1	48.122	30	2	1	2			
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.09		24.591	47	1	1	1	48.205	23	1	5	1			
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++		28.485	999*	1	2	1	48.556	26	0	4	2			
Ref: Petrasova, M., Madar, J., Hanic, F., Chem. Zvesti, 12, 410 (1958)		30.131	5	0	3	1	49.613	1	2	4	1			
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pmab (57)		31.362	382	2	0	0	50.417	2	2	2	2			
a: 5.7(1) b: 10.83(3) c: 5.19(1) A: 0.5263 C: 0.4792		33.059	66	0	4	0	50.524	6	0	6	0			
α: β: γ: Z: 4 mp:		34.070	142	1	3	1	50.891	8	3	2	0			
Ref: Ibib.		34.536	145	0	0	2	51.292	58	1	4	2			
Dx: 2.862 Dm:		35.568	10	0	1	2	51.896	4	3	1	1			
		35.568		2	2	0	52.880	6	0	0	3			
		35.920	1	2	0	1	53.186	8	1	6	0			
		36.718	144	1	4	0	53.722	39	0	6	1			
		37.434	45	0	4	1	54.074	110	3	2	1			
		38.436	15	0	2	2	54.074				2	3	2	
		39.002	107	1	1	2	55.193	8	0	5	2			
		39.703	2	2	2	1	55.735	12	0	2	3			
		40.753	6	1	4	1	56.162	24	2	5	1			
		41.688	6	1	2	2	56.162				1	1	3	
Peak height intensity, R-factor: 0.145, PSC: oP20, At least one TF missing, Mwt: 138.04, Volume[CD]: 320.38.		42.886	21	0	3	2	56.277	17	1	6	1			

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
57.578	19	3	3	1	76.152	24	4	0	2
57.704	17	1	5	2	76.152		0	6	3
58.231	57	1	2	3	76.451	22	3	2	3
58.950	41	2	4	2	76.748	10	4	1	2
59.174	23	0	3	3	77.403	3	1	2	4
59.377	26	3	4	0	77.898	4	4	4	1
60.682	19	2	6	0	78.227	8	0	3	4
60.993	17	3	1	2	78.227	8	1	6	3
61.582	28	1	3	3	78.529	5	4	2	2
62.269	2	3	4	1	79.415	11	3	3	3
62.602	5	0	7	1	79.521	10	2	7	2
62.602		0	6	2	80.358	2	1	3	4
62.782	10	2	0	3	80.660	9	2	8	1
62.963	6	3	2	2	81.472	4	2	0	4
63.539	72	2	6	1	81.472		4	3	2
63.794	39	0	4	3	82.018	25	1	8	2
64.976	3	1	7	1	82.018		2	1	4
64.976		1	6	2	82.161	13	0	9	1
65.444	42	2	2	3	82.484	2	3	6	2
65.444		4	0	0	83.189	3	4	5	1
66.104	17	1	4	3	83.520	7	3	4	3
66.104		3	3	2	83.817	12	2	2	4
68.021	4	4	2	0	83.817		0	7	3
68.021		3	5	1	84.452	4	1	4	4
68.190	4	4	0	1	84.656	12	2	6	3
68.511	19	2	3	3	85.557	6	4	4	2
69.480	5	0	5	3	85.918	3	1	7	3
70.540	17	3	4	2	86.679	3	2	3	4
70.667	10	4	2	1	87.057	1	4	6	0
70.853	6	0	7	2	87.341	1	5	2	0
71.584	36	1	8	0	87.585	4	0	5	4
71.699	23	1	5	3	88.127	1	5	1	1
71.699	23	2	6	2	88.641	16	3	8	0
72.120	3	3	6	0	88.907	10	4	0	3
72.812	5	2	4	3	89.582	13	4	1	3
72.812		0	0	4	89.582		4	6	1
73.054	3	1	7	2	89.678	11	1	5	4
73.443	6	0	1	4	89.678		0	9	2
73.712	3	4	3	1	89.867	22	5	2	1
74.225	2	1	8	1					
74.655	7	3	1	3					
74.754	4	3	6	1					
75.303	7	0	2	4					
75.303		4	4	0					
75.615	4	1	1	4					
75.990	5	3	5	2					

18-1035		Wavelength= 1.5406			
KMnO2	2 θ	Int	h	k	l
Potassium Manganese Oxide	12.581	100			
	25.208	100			
	29.258	10			
	32.533	60			
Rad.:	λ :	Filter:	d-sp:		
Cut off:	Int.: Estimation	l/leor.:			
Ref: Lehmann, Teske, Z. Anorg. Allg. Chem., 336, 197 (1965)	35.023	10			
	36.650	60			
	40.227	30			
	42.402	60			
Sys.:	S.G.:				
a:	b:	c:	A:	C:	
α :	β :	γ :	Z:	mp:	
Ref:					
Dx:	Dm:	SS/FOM:	F	=	

Deleted by 44-1025; unindexed; Weissmann 5/93. Mwt: 126.04.

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

34-0168		Wavelength= 1.5406						C			
KMn8016		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Potassium Manganese Oxide											
		12.623	79	1	0	1	47.859	2	1	0	5
		12.834	82	1	0	1	49.201	24	4	1	1
		17.807	72	2	0	0	49.449	22	4	1	1
Cryptomelane-M											
		18.270	91	0	0	2	49.909	19	1	1	4
Rad.: CuKα1	λ: 1.5406	Filter:	d-sp: Calculated								
Cut off: 22.1	Int.: Calculated	l/lcor.: 0.92									
Ref. Smith, D., Zolensky, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1983)											
Sys.: Monoclinic S.G.: I2/m (12)											
a: 9.956(3)	b: 2.8705(9)	c: 9.706(4)	A: 3.4684	C: 3.3813							
α:	β: 90.95(3)	γ:	Z: 1	mp:							
Ref. Post, J. et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 38, 1056 (1982)											
Dx: 4.582 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 364(.0023 . 36)											
Integrated intensities. Specimen from Chindwara, India (NMNH 89104). Microprobe analysis (wt.%): Na2 O 1.02, Al2 O3 0.99, K2 O 5.78, Mn2 O3/Mn O2 84.41, Fe2 O3 3.03, SrO 1.75, BaO 1.97, minor MgO. Cryptomelane SuperGroup, 2M Group. PSC: mC25.42. Deleted by 44-1386, experimental confirms calculated, PB 2/93. Volume[CD]: 277.35.											
		25.399	15	2	0	2	50.153	32	1	1	4
		25.833	15	2	0	2	52.172	3	4	0	4
		28.254	43	3	0	1	53.112	3	4	0	4
		28.550	99	3	0	1	54.316	3	3	0	5
		28.852	100	1	0	3	54.473	3	5	0	3
		29.141	44	1	0	3	55.328	24	6	0	0
		32.497	3	0	1	1	56.178	3	5	1	0
		36.056	25	4	0	0	56.532	3	3	1	4
		37.026	22	0	0	4	56.883	25	0	0	6
		37.217	54	2	1	1	57.199	15	3	1	4
		37.377	99	2	1	1	57.250	4	0	1	5
		37.555	77	1	1	2	58.442	3	6	0	2
		38.507	10	3	0	3	59.317	14	5	1	2
		39.188	6	3	0	3	59.859	32	5	1	2
		40.435	5	4	0	2	60.190	28	2	1	5
		41.089	20	2	0	4	60.424	17	2	0	6
		41.564	36	3	1	0	60.728	15	2	0	6
		42.051	33	0	1	3	64.916	19	0	2	0
		45.554	5	3	1	2	65.501	5	6	1	1
		46.194	4	2	1	3	66.565	4	7	0	1
		46.366	7	5	0	1	67.176	2	1	1	6
		46.687	3	5	0	1	68.069	6	0	2	2
		47.543	5	1	0	5	68.711	25	5	1	4

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
69.051		4	1	5	100.103	2	6	1	7
69.051	16	6	0	4	101.629	3	7	1	6
69.707		5	1	4	102.070	4	8	1	5
69.707	7	4	0	6	102.632	3	6	2	4
70.052	18	4	1	5	102.952	2	7	0	7
72.039	5	7	0	3	103.512	2	5	1	8
72.256		3	2	1	103.989	3	8	1	5
72.256	7	6	1	3	105.533	4	7	2	3
72.404		3	2	1	107.025	2	3	2	7
72.404	9	3	1	6	108.057	2	3	2	7
72.558		1	2	3	108.424	2	2	0	10
72.558	10	1	2	3	110.944	3	2	3	1
73.066		4	7	0	114.850	2	1	1	10
73.310		3	3	1	116.492	2	6	2	6
73.542		3	3	0	118.396	3	6	2	6
74.562		4	3	0	120.758	3	1	3	4
76.568		4	4	2	124.228	2	9	2	1
77.155		3	0	2	125.568	2	7	0	9
77.700		2	7	1	128.373	2	11	1	0
78.093		3	3	2	127.223	3	1	2	9
78.521		3	3	2	127.819	3	9	0	7
78.675		2	2	1	128.814	2	10	0	6
79.346		4	2	2	129.378	2	11	1	2
79.346	2	2	1	7	130.710	6	11	1	2
79.766		4	2	2	132.091	3	9	2	3
79.766	2	2	2	4	132.615	3	10	1	5
80.143		2	2	2	133.084	3	5	1	10
82.533		2	6	0	133.911	3	3	2	9
84.224		6	0	6	135.055	3	2	1	11
84.224	4	1	2	5	135.693	3	3	2	9
84.405		3	5	0	135.693	3	6	0	10
85.397		3	8	1	136.514	2	2	1	11
85.771		2	8	1	140.949		11	1	4
87.661		2	1	1	140.949	4	8	2	6
88.029		3	1	1	142.117	4	5	3	4
89.216		3	9	0					
89.589		3	2	5					
89.589	2	5	2	3					
90.409		6	6	2					
90.633		4	4	0					
91.707		8	0	2					
91.927		6	8	1					

72-0514		Wavelength= 1.54060						C			
VO2		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Vanadium Oxide											
		18.324	6	1	0	0	55.645	259	2	2	0
		26.920	49	1	1	1	55.645		2	1	1
		26.920	1	1	0	0	56.954	23	1	1	3
		27.878	999*	0	1	1	57.127	14	3	0	0
		33.433	37	1	0	2	57.127		1	1	2
		36.946	120	2	0	2	57.603	125	0	2	2
		37.069	283	2	1	1	60.657	20	3	1	3
		37.140	254	2	0	0	60.957	3	3	1	0
		39.071	9	1	1	2	64.545	11	3	2	2
		39.209	6	1	1	1	64.894	51	4	0	2
		39.786	30	0	0	2	65.113	46	0	1	3
		39.884	44	0	2	0	65.251	36	0	3	1
		42.180	102	2	1	2	66.803	5	2	2	3
		42.353	94	2	1	0	67.056	3	2	2	1
		44.181	15	1	2	1	68.234	3	1	2	3
		44.181		1	2	0	68.390	3	1	2	2
		44.809	24	0	2	1	68.523	1	4	1	2
		48.513	15	3	0	2	70.238	23	2	0	4
		51.434	1	2	2	1	70.573	75	2	3	1
		52.996	19	3	1	1	70.573	2	0	2	
		52.996		1	2	2	71.448	8	3	0	4
		53.105	24	1	0	2	71.607	7	3	2	3
		53.105		1	2	1	71.925	24	4	1	3
		55.363	95	2	1	3	71.925	24	1	3	1
		55.490	144	2	2	2	72.170	35	4	1	1

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.49
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)
 Ref: Andersson, G., Acta Chem. Scand., 10, 623 (1956)

Sys.: Monoclinic S.G.: P2₁/c (14)
 a: 5.743 b: 4.517 c: 5.375 A: 1.2714 C: 1.1899
 α: β: 122.610 γ: Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 4.690 Dm: 4.650

Peak height intensity. R-factor: 0.100. O2 V type. C.D. Cell:
 a=5.375, b=4.517, c=5.348, β=115.23, a/b=1.1899,
 c/b=1.1840, S.G.=P2₁/a(14), PSC: mp12. At least one TF missing.
 Mwt: 82.94. Volume[CD]: 117.45.

2θ	Int	h	k	l
73.743	1	2	1	4
74.116	6	2	1	2
74.116	2	3	0	0
74.930	1	3	1	4
75.129	4	1	0	4
75.381	2	3	1	1
75.739	3	0	2	3
75.820	3	0	3	2
78.759	4	1	1	3
78.952	5	4	2	2
79.125	4	4	0	0
82.011	4	3	3	2
82.011	4	4	1	4
82.197	3	4	2	3
82.431	4	4	2	1
82.431	4	4	1	0
83.947	3	2	2	4
84.084	4	2	3	3
84.297	12	2	2	2
84.297	2	3	1	1
85.095	8	3	2	4
85.095	5	0	2	
85.411	6	1	3	3
85.557	6	3	2	1
85.557	1	3	2	
85.769	10	0	0	4
86.021	11	0	4	0
88.334	6	5	1	3
88.625	11	3	3	3
88.625	1	1	2	4
88.901	11	3	3	0
88.901	11	1	4	1
89.106	6	0	1	4
89.341	5	0	4	1

87-1120		Wavelength= 1.54060										C		
NaK(V2O6)		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l			
Sodium Potassium Vanadium Oxide														
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		12.298	106	1	1	0	36.476	22	0	2	2			
Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/ICor.: 1.63		15.698	1	0	0	1	37.029	36	2	2	2			
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		17.272	260	2	0	0	37.188	25	3	1	2			
Ref: Xu, J.-N et al., J. Struct. Chem. (China), 15, 458 (1996)		17.579	167	0	2	0	37.490	52	3	3	0			
Sys.: Monoclinic S.G.: C2 (5)		18.271	11	1	1	1	38.219	19	3	3	1			
a: 10.568(3) b: 10.082(2) c: 5.81(2) A: 1.0482 C: 0.5763		20.402	1	2	0	1	39.113	227	0	4	1			
α: β: 103.870(2) γ: Z: 4 mp:		21.578	39	1	1	1	39.200	152	4	2	1			
Ref: Ibid.		23.652	364	0	2	1	39.816	5	2	4	0			
Dx: 2.873 Dm: 2.850		24.742	290	2	2	0	39.970	4	2	0	2			
Peak height intensity. R-factor: 0.029. PSC: mC40. Mwt: 259.97. Volume[CD]: 600.99.		27.055	999*	2	2	1	41.052	46	1	3	2			
		27.519	293	3	1	0	41.369	33	2	4	1			
		27.914	19	1	3	0	41.490	83	4	0	2			
		28.471	284	3	1	1	43.392	8	3	3	1			
		31.109	185	1	3	1	43.972	19	2	2	2			
		31.653	793	2	2	1	44.082	27	5	1	1			
		31.653	0	0	0	2	44.374	23	1	3	2			
		32.057	45	1	1	2	44.672	32	2	4	1			
		32.324	51	2	0	2	45.051	93	5	1	0			
		33.226	9	1	3	1	45.382	10	4	2	2			
		34.908	151	3	1	1	45.825	68	1	5	0			
		34.908	4	0	0	0	45.825	4	2	1				
		35.590	9	0	4	0	47.260	2	3	1	2			
		36.080	63	1	1	2	47.260	2	0	3				

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
47.867	8	1	1	3	63.182	22	6	2	1	74.149	6	8	2	1	85.754	6	2	2	5
47.980	23	1	5	1	64.015	10	5	5	1	75.055	2	2	6	3	85.847	6	4	8	0
48.394	42	0	0	3	64.156	23	7	1	0	75.357	2	0	8	0	86.128	4	0	0	5
48.394	0	4	2		64.156	23	6	0	3	75.604	7	6	4	3	86.243	9	4	0	4
48.835	7	2	4	2	64.501	56	0	6	2	75.604	7	1	3	4	86.518	17	1	5	4
49.035	42	5	1	2	64.890	98	2	6	2	75.877	4	0	6	3	86.518	5	7	1	
49.479	2	1	5	1	64.890	98	7	1	2	76.326	22	7	3	1	86.809	9	7	3	2
50.234	57	3	1	3	65.192	36	1	1	4	76.326	3	7	2		87.050	2	1	7	3
50.591	18	4	4	1	65.377	18	1	7	0	76.508	31	6	0	4	87.334	1	6	4	4
50.741	53	4	4	0	65.918	36	3	1	4	76.508	31	2	2	4	88.006	15	6	2	3
50.839	126	2	2	3	65.918	6	4	0		77.555	12	0	4	4	88.112	18	9	3	1
51.322	100	5	3	1	66.111	31	4	4	2	77.555	0	8	1		88.921	3	2	8	2
51.682	12	5	1	1	66.221	34	0	0	4	77.685	10	7	3	3	88.921	3	4	2	4
51.858	9	0	2	3	66.517	33	4	6	0	77.685	5	3	4		89.057	4	2	6	4
51.987	4	6	0	1	66.517	3	5	2		78.852	3	4	4	4	89.057	4	6	6	3
52.187	7	5	3	0	67.096	12	1	7	1	79.043	24	2	8	1					
52.276	5	1	1	3	67.096	12	6	2	3	79.245	13	6	2	4					
52.651	22	3	5	0	67.658	3	4	0	4	79.680	14	4	4	3					
53.212	6	3	5	1	68.035	23	7	3	1	79.680	14	5	5	2					
53.548	25	6	0	0	68.035	2	4	3		79.988	8	6	6	0					
53.717	55	4	0	2	68.314	12	1	7	1	80.127	5	3	1	4					
54.178	2	3	3	2	68.314	3	3	3	3	80.127	4	6	2						
54.571	54	0	6	0	68.557	7	4	0	3	80.913	22	5	7	1					
54.571	2	4	2		68.557	5	3	2		81.042	41	7	5	0					
54.728	111	1	3	3	68.933	6	3	5	3	81.330	27	2	8	1					
55.310	7	6	2	1	69.114	3	0	2	4	81.427	15	7	1	2					
55.437	6	1	5	2	69.752	15	2	6	2	81.600	19	5	7	0					
55.742	29	6	0	2	69.970	9	7	3	0	81.711	28	7	5	2					
55.742	29	5	3	2	70.134	10	1	1	4	81.987	14	2	6	3					
55.929	17	2	0	3	70.134	5	5	1		81.987	14	1	5	4					
56.207	32	4	4	1	70.523	3	4	2	4	82.412	16	8	4	1					
56.808	6	6	2	0	70.744	8	7	3	2	82.412	8	2	3						
56.970	18	4	2	2	70.744	7	1	1		82.535	15	5	3	3					
57.153	10	0	6	1	70.946	5	3	7	0	82.654	24	3	5	4					
57.325	6	3	5	1	70.946	5	1	3	4	83.207	4	3	7	2					
57.683	35	2	6	0	71.174	2	4	6	1	83.430	4	7	1	4					
58.222	104	5	3	1	71.382	3	4	2	3	83.659	13	1	7	3					
58.905	71	3	5	2	71.382	3	3	7	1	84.053	12	0	8	2					
58.905	71	6	2	2	71.660	3	3	3	4	84.053	9	1	2						
59.101	69	2	2	3	71.877	3	6	4	1	84.154	12	3	1	5					
60.567	8	2	4	3	72.141	11	7	1	3	84.385	7	2	8	2					
61.478	25	2	6	1	72.141	5	1	4		84.537	8	5	7	2					
61.478	0	4	3		73.314	10	1	7	2	84.739	4	8	4	0					
62.132	14	7	1	1	73.314	8	0	2		85.487	2	3	3	4					
62.440	11	3	1	3	73.723	15	6	2	2	85.487	2	6	6	1					
62.679	14	5	1	2	73.723	2	0	4		85.754	6	4	8	1					