

## 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  $\text{MnO}$  entre los 470 a 600 °C es  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Este último se descompone a 1000°C dando el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (*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  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{NaMnO}_2$  y  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ , este último contiene iones discretos  $\text{Mn}_2\text{O}_6^{-6}$ .

El ion  $\text{Mn}^{+3}$  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  $\text{MnO}_2$ , 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  $\text{MnO}_2$ .

El  $\text{MnO}_2$  se obtiene en forma hidratada por reducción del  $\text{KMnO}_4$  acuoso en solución básica. Es inerte a la mayoría de los ácidos, excepto cuando se calienta, pero no se disuelve para dar  $\text{Mn}^{+4}$ ; en cambio funciona como un agente oxidante. El  $\text{Mn}^{+4}$  está presente en algunos óxidos mixtos (1).

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

El único compuesto accesible del  $\text{Mn}^{+5}$  es el manganato (V) de sodio,  $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ , de color azul, que se obtiene por reducción de permanganato con formiato, en hidróxido sódico acuoso concentrado, a  $0^\circ\text{C}$ ; se descompone rápidamente a  $\text{MnO}_4^{-2}$  y  $\text{MnO}_2$  en disolución débilmente alcalina, y a  $\text{MnO}_4^-$  y  $\text{MnO}_2$  en disolución ácida (2):



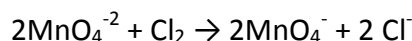
ó



**Química del manganeso (VI),  $d^1$ .** Los únicos compuestos de manganeso (VI) son los *manganatos*, denominados también manganatos (VI),  $\text{MnO}_4^{-2}$ , 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:  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  y varias formas hidratadas de  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ , ambos son de un color verde oscuro. La sal de bario,  $\text{BaMnO}_4$ , 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*  $\text{MnO}_4^{-}$ . Las soluciones de  $\text{MnO}_4^{-}$  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  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , 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  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+3}$  por  $\text{Mn}^{+4}$ . 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  $\text{O}^{-2}$  por  $\text{OH}^{-}$  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 ( $\text{MnO}_2$ ). Siendo otros minerales de interés: hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), birnesita ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), criptomelano ( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ), groutita ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), manganosita ( $\text{MnO}$ ), todorokita ( $(\text{Mn}^{+2}, \text{Ca})\text{Mn}_5\text{O}_{11}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ).

El octaedro  $\text{MnO}_6$  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 ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).** Este óxido presenta una estructura de espinela distorsionada,  $[\text{Mn}^{+2}(\text{Mn}_2^{+3})\text{O}_4]$ , donde los cationes  $\text{Mn}^{+2}$  ocupan sitios tetraédricos y los cationes  $\text{Mn}^{+3}$  sitios octaédricos. Hay 32 oxígenos y 24 cationes en la celda unidad de la estructura de espinela con los octaedros  $\text{Mn}^{+3}$  distorsionados. A altas temperaturas cambia a la forma de espinela cúbica (4).

**$\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .** 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  $\text{Mn}^{+3}$ .

**Pirolusita ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ).** 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  $180^\circ\text{C}$  durante 48 horas (5). Es el polimorfo del  $\text{MnO}_2$  más estable termodinámicamente y más abundante. Posee una red tetragonal, tipo rutilo, formada por cadenas infinitas de octaedros de  $\text{MnO}_6$  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 1x1 demasiado pequeños como para acomodar otras especies químicas, por lo que los análisis químicos demuestran que la composición es muy cercana a  $\text{MnO}_2$  (6).

**Ramsdelita ( $\text{R-MnO}_2$ ).** 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 H<sub>2</sub>O. 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 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Li<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

**Nsutita ( $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>).** 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<sup>+</sup> 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  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> podría ser un excelente catalizador. De esta manera, Lahousse y col. (11) y Peluso y col. (12) demostraron que el  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> y el óxido Mn<sup>+3</sup>/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, 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  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Este sólido está caracterizado por tres tipos de defectos estructurales:

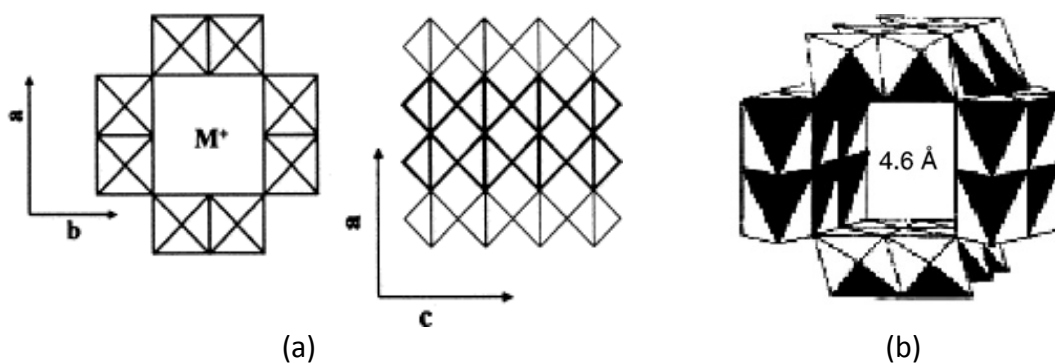
- desorden de De Wolf, que es la cantidad de unidades de pirolusita distribuidas en la matriz de ramsdellita;
- “micro twinning”, resulta de desplazamientos atómicos producidos por la aplicación de fuerzas mecánicas de corte, o de tratamientos térmicos seguidos de deformación. Ocurre en un plano cristalográfico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

Ellos demostraron que los dos primeros son responsables de su estructura poco cristalina y de las propiedades electroquímicas de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>.

### 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  $\text{Ba}^{+2}$  (holandita) o  $\text{K}^+$  (criptomelano) (15-18). La ausencia de los cationes grandes, a menudo conduce a la formación de otras formas de  $\text{MnO}_2$ , 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  $\text{MnO}_6$  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.



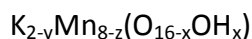
**Figura 1:** (a) Estructura de holandita, con  $\text{M}^+ = \text{K}^+$  o  $\text{Ba}^{+2}$  (19). (b) estructura de criptomelano tipo K-OMS-2 con un tamaño específico de poro de  $4,6 \text{ \AA}$  (21).

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  $\text{Mn}^{+4}$  por cationes de menor valencia como  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  o  $\text{Al}^{+3}$  (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  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$  y moléculas de agua, la carga es balanceada por la sustitución de  $\text{Mn}^{+3}$  por algunos de los cationes  $\text{Mn}^{+4}$ . 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  $\text{MnO}_6$  que comparten aristas, entre éstas láminas se sitúan cationes, normalmente alcalinos o alcalinos térreos junto a moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , 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.

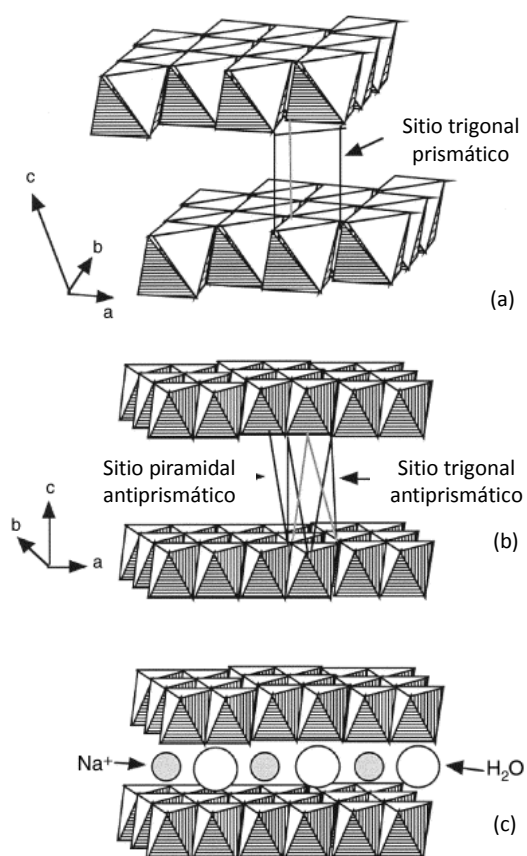
La estructura de las capas intermedias parece consistir en cationes  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+3}$  coordinados a iones  $\text{OH}^-$  y moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ , conteniendo además cationes extraños como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , tal como se muestra en la 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  $\text{H}_2\text{O}$  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

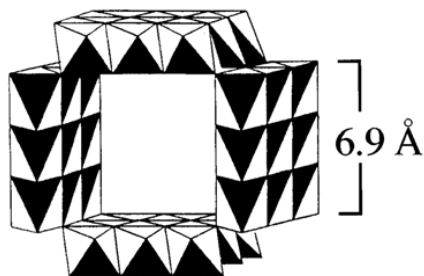
tamaños de túneles (36), por ejemplo, tras un tratamiento térmico favorable, a ramsdellita [2x1], holandita [2x2], romancita [2x3], todorokita [3x3] y otros con composición estructural de holandita y pirolusita, con túneles [2x2] y [2x3] (37).

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 interlaminares 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  $\text{MnO}_6$  unidos por los vértices. Dentro de estos túneles se encuentran cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{K}^+$  y moléculas de agua (17) (figura 3).



**Figura 3:** Estructura de túnel de todorokita que muestra la disposición 3x3 de octaedros  $\text{MnO}_6$  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  $\text{MnCl}_2$  con  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{NaOH}$  (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  $\text{NaOH}$  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  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  o  $\text{Cu}^{+2}$ , 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  $\text{CO}$  (43),

descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (44), funcionalización de ciclohexano (45), y dehidrogenación de etanol (46).

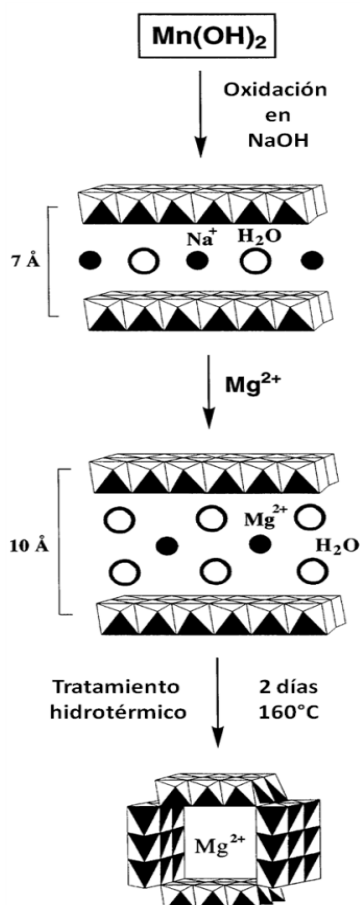


Figura 4: Esquema general de síntesis para la Mg-todorokita.

**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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por extracción de  $\text{Li}^+$ .

## 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<sub>3/2</sub> (la cual aumenta progresivamente a medida que aumenta el estado de oxidación del manganeso); (b) la diferencia de energía de enlace Mn 2p<sub>3/2</sub> – 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 Mn2p<sub>3/2</sub> 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<sub>3/2</sub> 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 <sub>3/2</sub> Energía de Enlace (eV)	Mn 3s (eV) <sup>a</sup> Splitting Múltiple
MnO	640,5	5,8
α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641,4	5,4
γ-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641,7	5,4
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	641,4	5,5
α-MnOOH	641,7	5,4
β-MnO <sub>2</sub>	642,3	4,7

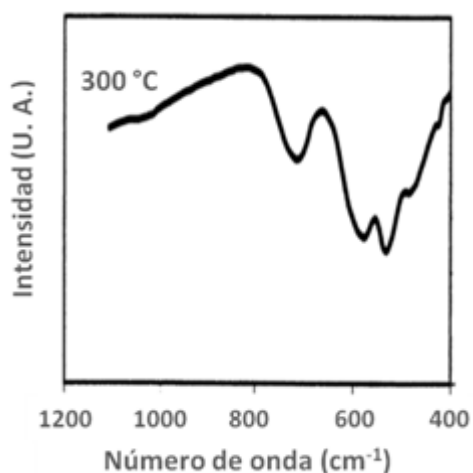
<sup>a</sup> Los valores de energía de enlace y de splitting múltiple poseen un error de ± 0,2 eV

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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  (64-66). Por su parte, Dai y col (19) sintetizaron un  $\text{MnO}_2$  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.

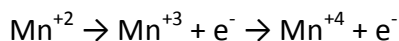
Compuesto	Bandas características en IR (cm <sup>-1</sup> )	Referencias
α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	490-501 525 580-574 599-605 665 676	(67-69)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	356 475 527 594-600 655 843 975	(69, 70)
MnO	258 329 473	(70)
Criptomelano	470 520 525 600 700 1150 3100-3600	(64, 71)
Pirolusita	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

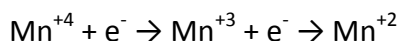
Debido a que los óxidos de manganeso son baratos y no tóxicos, presentan considerable interés científico para su utilización en catálisis heterogénea, remediación de residuos peligrosos y tecnología de pilas recargables (27, 32, 73, 74).

En general, los MnO<sub>x</sub> 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 (MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, 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<sub>x</sub>, CO.

Los COVs junto con los NO<sub>x</sub> 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-MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub>, 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<sub>x</sub>/O<sub>2</sub> (90) y en comparación con otros óxidos de manganeso puros disponibles comercialmente (MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 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 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sup>+2</sup>Mn<sub>2</sub><sup>+3</sup>O<sub>4</sub>) y Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (Mn<sub>2</sub><sup>+2</sup>Mn<sub>4</sub><sup>+4</sup>O<sub>8</sub>), mostraron ser tan o más activos en reacciones de combustión que los óxidos con átomos de manganeso con una única valencia (MnO<sub>2</sub> ó Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 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  $\text{MnO}_x$  se atribuye al dominio de la fase  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mn}^{+3}$ ,  $3d^4$ ) (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  $\text{MnO}_x$  que mostraron una actividad mayor en la combustión de etanol que el catalizador de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  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  $155^\circ\text{C}$ , y basándose en los resultados obtenidos sugirieron que la cantidad de moléculas de etanol adsorbidas y la baja temperatura de desorción de  $\text{CO}_2$  detectada, son fenómenos atribuidos a la alta concentración de  $\text{Mn}^{+3}$ , 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  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{O}^-$  y  $\text{O}^{2-}$ ) son formadas durante la adsorción de oxígeno. Es sabido que las especies  $\text{O}^-$ , 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  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 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,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmannita),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (bixbyita) y  $\text{MnO}_2$  (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  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ , debido a que el  $\text{Mn}^{+4}$  causa la oxidación de los grupos metoxi, mientras que los grupos metoxi sobre  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  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 H<sub>2</sub>CO, 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 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resultó eficiente y activo en dichas reacciones de combustión, mostrando una producción selectiva de CO<sub>2</sub> 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<sup>+3</sup>-Mn<sup>+4</sup> 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., Pronsato, 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 Proteccion 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).