

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Química



Tesis para optar el Título Profesional de:

Licenciado en Química

Titulada:

Síntesis de catalizadores nanoestructurado basado en óxido de  
manganeso para la combustión de n-hexano

Presentada por:

Ivonne Edith Salazar Salinas

Asesor:

Dr. Gino Pica so E cobar

LIMA-PERÚ

2011

## RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores nanoestructurados basados en óxidos de Mn ( $MnO_x$ ) por el método sol-gel y  $MnO_x$  másicos por el método de precipitación, ambas en medio acuoso. Adicionalmente, los catalizadores basados en las nanopartículas (NP's) de  $MnO_x$  fueron soportadas en bentonita (montmorillonita) por impregnación incipiente.

Con este propósito la síntesis de  $MnO_x$  se obtuvo a partir de dos sales precursoras distintas:  $Mn(COOCH_3)_{2.4}H_{20}$  y  $Mn(NO_3)_{2.4}H_{20}$ ; solución de Na(OH) que generó hidrólisis básica forzada y ácido acético proporcionando “*estabilización por ligando*” al sistema nanoparticulado. Las variables experimentales en estudio fueron: tipo de anión precursor, concentración de los reactivos y cantidad de ácido acético (agente dispersante).

Previo a la calcinación el sistema de partículas de  $MnO_x$  fue analizado por TEM para estudiar el efecto en el tamaño por cantidad añadida de ácido acético, determinándose un rango óptimo de pH, 2 a 3. Las micrografías TEM revelaron que la muestra preparada a partir de 0.01M del precursor nitrato de Mn obtuvo partículas esféricas monodispersas. Por el contrario, la muestra preparada con 0.06M del precursor nitrato de Mn presentó un sistema polidisperso de partículas esféricas y, con el precursor acetado de Mn a esta misma concentración origino una distribución no homogénea, con zonas de agregación, sus partículas adquirieron forma irregular y en algunos casos en combinación con partículas alargadas. Luego, las muestras de  $MnO_x$  fueron calcinadas y estudiadas por TEM para estimar la eficiencia del agente dispersante por efecto de la temperatura, determinándose mejor dispersión de partículas al prepararlas con nitrato de Mn. El análisis por XRD reveló que las muestras de  $MnO_x$ , independientemente del precursor presentaron las fases  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  y  $MnO_2$ , con presencia mayoritaria de  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$  (espinela). Finalmente, los  $MnO_x$  nanoparticulados fueron incorporados a la estructura de la bentonita purificada (montmorillonita) por impregnación incipiente y verificados principalmente por XRD.

Los  $MnO_x$  másicos y soportados fueron evaluados como catalizadores en la combustión de n-hexano en un reactor de lecho fijo. La muestra nanoparticulada soportada en bentonita (soporte) mostró menor actividad que el  $MnO_x$  puro pero mayor estabilidad luego de 72h, debido posiblemente a la dispersión de las nanopartículas de  $MnO_x$  dentro de la estructura laminar de la bentonita de partida.

# ÍNDICE

## OBJETIVOS

## INTRODUCCIÓN

Consideraciones generales	1
Antecedentes	6
Importancia del trabajo	9
Bibliografía	10

## CAPÍTULO 1 SÍNTESIS DE ÓXIDO METÁLICO NANOPARTICULADO EN MEDIO ACUOSO POR PROCESO SOL GEL

Partículas coloidales y soles	12
Proceso sol gel	12
Precursor	
Proceso sol gel por ruta hidrolítica	
Modelo de carga parcial	15
Electronegatividad y dureza	
Relación entre electronegatividad-carga parcial-dureza	
Principio de Sanderson	
El pH y la electronegatividad promedio	
Propiedades ácido-base de los metales	
Hidrólisis y Modelo de Carga Parcial (MCP)	20
Condensación y Modelo de Carga Parcial (MCP)	22
Condensación por olación	
Condensación por oxolación	
Rol de los aniones	26
Nucleación y crecimiento	27
Control de tamaño y forma de las nanopartículas	33
Estabilización de un sol	34
Interacción superficial	
Estabilización electrostática	
Estabilización estérica	

<b>Peptización</b>	<b>40</b>
Bibliografía	41
<b>CAPÍTULO 2 COMBUSTIÓN CATALÍTICA Y CATALIZADORES PARA LA ELIMINACIÓN DE COV's</b>	
<b>Control en las emisiones de COV's</b>	<b>43</b>
<b>Catálisis heterogénea</b>	<b>47</b>
<b>Catalizadores comunes para la combustión catalítica de COV's</b>	<b>47</b>
<b>Propiedades catalíticas del óxido de manganeso</b>	<b>52</b>
<b>Factores que afectan la actividad catalítica en la combustión</b>	<b>53</b>
<b>Prevención y regeneración de catalizadores</b>	<b>56</b>
Bibliografía	58
<b>CAPÍTULO 3 PARTE EXPERIMENTAL</b>	
<b>Procedimiento experimental</b>	<b>60</b>
<b>Sustento teórico del método experimental</b>	<b>64</b>
Bibliografía	77
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	
Bibliografía	78
<b>CAPÍTULO 5 ACTIVIDAD CATALÍTICA</b>	
Bibliografía	99
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>ANEXOS</b>	
<b>Anexo 1: Técnicas de caracterización de materiales</b>	<b>108</b>
<b>Anexo 2: Sólidos polimorfos</b>	<b>110</b>
<b>Anexo 3: Estructuras cristalinas del óxido de manganeso</b>	<b>111</b>
<b>Anexo 4: Arcillas</b>	<b>115</b>
<b>Anexo 5: Química del manganeso</b>	<b>117</b>
Bibliografía	122

## OBJETIVOS

### Generales:

Sintetizar catalizadores nanoestructurados activos y selectivos, basados en óxido de Mn ( $MnO_x$ ) para la combustión total de n-hexano,

### Particulares:

- 1.- Sintetizar nanopartículas de  $MnO_x$  en calidad de fase activa por el método sol gel, logrando estabilizarlas mediante peptización ácida. Adicionalmente, por un proceso de impregnación incorporarlas en la bentonita (soporte).
- 2.- Estudiar las condiciones experimentales de optimización en la síntesis de las nanopartículas, variando distintos parámetros en función del agente dispersante concentración de los reactivos y tipo de anión del precursor, determinantes de las características finales del nanocatalizador de  $MnO_x$ .
- 3.- Caracterizar las muestras por Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X y por adsorción-desorción de  $N_2$  (Técnica Brunauer Emmett Teller), con el fin de relacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica
- 4.- Evaluar los catalizadores en la combustión de n-hexano.

# 1. CONSIDERACIONES GENERALES

## 1.1 NANOPARTÍCULAS:

Las nanopartículas son finas partículas con tamaño del orden nanométrico ( $10^{-9}$ m), es decir, una mil millonésima parte de 1m, donde las propiedades físicas de los materiales sólidos cambian severamente.

La definición de las nanopartículas difiere dependiendo de los materiales, campos y aplicaciones concernientes. Las partículas con tamaños de tres dígitos, en el rango de 1nm a 1,000nm, son reconocidas como nanopartículas; sin embargo, en varios casos, las partículas con tamaños entre 1 y 100nm son mejor reconocidas, pues en sus propiedades logran un cambio sustantivo.<sup>1</sup>

En el nivel de nanoescala se les atribuyen otros nombres como: partículas ultra finas, clúster, nanocristales, y quantum dots. Estos últimos denominados puntos cuánticos o átomos artificiales, capaces de comportarse similarmente a electrones, generando curiosos fenómenos cuánticos.<sup>2</sup>

*Características de las nanopartículas:*

(a) La activación de la superficie de las partículas

Todas las partículas sólidas constan de átomos, moléculas y/o iones. Cuando son miniaturizadas tienden a ser afectadas por el comportamiento de las partículas que las conforman y muestran propiedades diferentes respecto de un sólido *bulk* de la misma naturaleza. Esto se atribuye al cambio de los estados enlazantes de los átomos o moléculas constituyentes de la partícula, lo cual provoca superficies sólidas altamente reactivas, dada su insaturación en términos de enlace.<sup>1</sup> Este proceso conduce a fáciles enlaces con otros materiales en contacto, causando diversos cambios en las propiedades de las partículas. En general se da cambios en el número de coordinación, presencia de espines no-compensados como resultado del rompimiento de la simetría en los bordes, rugosidad, desorden estructural en la superficie, cambios en la estequiometría y otros.<sup>3</sup>

## (b) Efecto en la superficie

La miniaturización hasta dimensiones nano de las partículas sólidas, incrementa la superficie de área específica en proporción inversa al tamaño de ellas. Como se mencionó anteriormente, la superficie sólida nuevamente formada genera un estado con enlaces rotos. Por esta razón, relajaciones superficiales de diversas formas se producen con el fin de estabilizar la superficie, las cuales dependerán del tipo de enlace químico, como: covalentes, iónicos o metálicos; para un mismo material. Por conveniencia, la relajación que involucre cambios químicos es denominada relajación química y aquellas sin cambios químicos se denominan relajación física, dándose ambas en la mayoría de casos.<sup>1</sup>

La falta de simetría estructural en la superficie genera excesos de energía en la muestra, bajo la condición de rompimiento, pero resulta casi nula al interior de la estructura por la mayor ligadura debido a simetría completa a diferencia de los átomos superficiales.<sup>3</sup>

## (c) Propiedades de las nanopartículas y el efecto tamaño

Una disminución del tamaño de partículas presenta diferentes propiedades respecto a un material bulk. Las propiedades físicas específicas, como fusión y constante dieléctrica, pueden cambiar cuando pasan al orden de los nanómetros. Las nanopartículas tienen una variedad de características únicas en las propiedades: estructurales, morfológicas, térmicas, electromagnéticas, ópticas y mecánicas. Estos cambios en las propiedades fundamentales es llamado “efecto tamaño”.<sup>1</sup>

## **1.2 NANOCATÁLISIS HETEROGENEA:**

La catálisis heterogénea es un tipo de catálisis donde las reacciones se llevan a cabo en la interfase. De esta manera el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos o productos. Normalmente el catalizador es un componente sólido y los reactivos se encuentran en fase gas o líquida.

Paul Salbatier, en 1918, sugirió que el catalizador es un reactivo adicional que genera una situación inestable y transitoria en la superficie de la partícula.<sup>4</sup> La velocidad de

reacción será máxima cuando los enlaces de los reactivos adsorbidos al catalizador no son demasiados fuertes como para que permanezcan en la superficie ni tan débiles como para que se adsorban.

De otro punto de vista, se destaca la facilidad del catalizador para dar o recibir densidad de carga a los reactivos y favorecer la reacción. Normalmente el proceso catalítico heterogéneo se realiza en 5 pasos elementales: 1) Difusión de reactivos gaseoso al catalizador 2) Adsorción de reactivos 3) Reacción sobre la superficie 4) Desorción de productos 5) Difusión de productos al seno de la fase gaseosa. Los pasos determinantes del proceso global son adsorción/ desorción y reacción química, por presentar mayores costes energéticos. Si la adsorción es lenta, será la etapa controlante.<sup>5</sup>

Un aporte de la nanotecnología es la alta superficie de área, un factor crítico en el rendimiento catalítico. Es así que para la nanocatálisis con partículas pequeñas dependerá el tamaño y las imperfecciones del sólido. En nanoescala, las reacciones químicas se dan aisladamente en las imperfecciones cristalinas; en contraste, las regiones cristalográficamente perfectas son químicamente inactivas.

En el caso de NP's de metales y óxidos metálicos, las propiedades electrónicas son sensibles al cambio de tamaño de la partícula. Los minúsculos cambios que se hagan a la estructura o al tamaño de la partícula alterarán las propiedades electrónicas de estos materiales y, por lo tanto su función catalítica.<sup>6</sup>

Por otro lado, el mecanismo de la catálisis puede ser más complejo dependiendo del reactivo y el producto que se desea obtener. En general tenemos: actividad, selectividad, estabilidad térmica, buena cinética química, baja sinterización, rendimiento económico, entre otros.

En este trabajo se utilizó nanopartículas de óxidos de manganeso como centro activo soportadas en la bentonita, incrementando la dispersión debido a su mejor fluidez a través de los poros de la misma y por su diminuto tamaño, obtener mayor superficie de fase activa.

### 1.3 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

La acepción más admitida para estos compuestos es la de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991 que los define como “compuestos orgánicos volátiles” COV's, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno”.

Los efectos más importantes de los COV's, se dan por su combinación con los NO<sub>x</sub> formando nitratos de peroxiacilos (PAN), conocidos por ser cancerígenos, o precursores de contaminantes fotoquímicos responsables del “smog”, que contribuyen al efecto invernadero y/o a la degradación de la capa de ozono estratosférico. El contaminante secundario más importante producido por estos compuestos es el ozono, aunque el ozono estratosférico forme una capa que nos protege de las radiaciones ultravioletas del sol, el ozono troposférico es una molécula extremadamente reactiva tendiente a oxidar a otros compuestos. En determinadas concentraciones tiene efectos corrosivos sobre ciertos materiales e irritantes sobre las mucosas y tejidos de los seres vivos. El ozono en la troposfera se genera y se destruye a partir de reacciones químicas con contaminantes primarios tales como NO<sub>2</sub>, NO y compuestos orgánicos volátiles ante la presencia de oxígeno, como una fuerte radiación solar, en una longitud de onda de 295 a 430nm, y altas temperaturas. Pero no todas las sustancias tienen la misma capacidad potencial para formar ozono, existiendo un factor de producción de ozono fotoquímico, también llamado POCP, (photochemical ozone creation potencial), asociado a cada compuesto.<sup>7</sup>

Las principales fuentes de COVs están relacionadas directa e indirectamente con el petróleo y sus derivados, como: vapores de escape de automóviles por combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas), industrias de pinturas, tintas, lacas y esmaltes (alcanos y cicloalcanos), vapores de gasolinas emitidos desde los tanques de almacenamiento, disolventes empleados en pinturas, operaciones de desengrasado y limpieza (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y xileno), adhesivos (metil-etil cetona, derivados tipo nafta, tricloroetano), aerosoles e industrias de plásticos (compuestos clorados).<sup>8</sup>

## 1.4 N-HEXANO <sup>9</sup>

El n- hexano es un compuesto orgánico volátil tipo alcano, manufacturado del petróleo crudo. La n-hexano puro es un líquido incoloro de olor levemente desagradable, siendo sumamente inflamable y sus vapores pueden explotar.

Los laboratorios usan n-hexano puro. La mayor parte de n-hexano usado en industria se mezcla con sustancias químicas similares llamadas solventes. El uso principal de los solventes que contienen n-hexano es para la extracción de aceites vegetales de cosechas tales como porotos de soya. Estos solventes también se usan como agentes de limpieza en imprentas, industrias textiles, de muebles y calzado. Ciertos tipos de pegamentos especiales usados en industrias de techado, de zapatos y cueros también contienen n-hexano. Varios productos de consumo tales como gasolina, pegamentos de secado rápido y cemento para pegar, contienen n-hexano. Por existir en la gasolina, gran parte de la humanidad está expuesto a muy pequeñas cantidades de n-hexano en el aire. El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (*IARC*, por sus siglas en inglés) y la *EPA* no han clasificado al n-hexano en cuanto a carcinogenicidad. El Agencia de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha determinado un máximo permisible de 500ppm en el ambiente de trabajo.

### *El n-hexano y el medio ambiente:*

-Se evapora muy fácilmente al aire donde es degradado en pocos días, antes de poder penetrar al suelo.

-Es poco soluble en agua.

-Las plantas y animales, no acumulan n-hexano.

### *El n- hexano y la salud:*

Respirar grandes cantidades produce adormecimiento de los pies y las manos, seguido de debilidad muscular en las piernas y los pies. La exposición continua causa parálisis de los brazos y piernas, sin embargo, si es removida de la atmósfera del receptor, la recuperación se alcanza entre los 6 meses a un año.

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR PROCESO SOL GEL:**

El método sol gel es una vía química para la síntesis, en su mayor parte de óxidos metálicos inorgánicos. En los últimos 30 años atrajo mayor su atención por las bajas temperaturas aplicadas durante la síntesis lo que minimiza el crecimiento por agregación. El método busca alcanzar materiales con alta pureza, control del tamaño, forma, estructura entre otros, permitiendo conseguir características específicas del producto.<sup>10</sup>

La ruta hidrolítica en medio acuoso bajo el método sol-gel ha sido el soporte para muchas preparaciones de materiales nanoparticulados de óxidos basado en metales de transición. En general se han dado muchos reportes de rutas hidrolíticas concerniente a solventes polares-próticos como por ejemplo: en acuoso, en alcoholes, glicoles; y contados casos necesitaron medios apróticos para mejorar la hidrólisis.<sup>11</sup> La aparición de los soles implica también, buscar su buena dispersión, mediante grupos o moléculas protectoras en la superficie de la partícula. Por ejemplo, se ha visto casos para la preparación de NP's de óxidos metálicos en un sistema acuoso, dependientes del pH, de manera que grupos hidroxilos anfotéricos en la superficie se puedan cargar positivo o negativo; en su mayoría por la adición correcta de una base.<sup>12</sup>

### **2.2 CATALIZADORES DE $MnO_x$ PARA COMBUSTIÓN CATALÍTICA:**

A mediados de la década de los 70's, nuevas regulaciones ambientales, en California inicialmente y luego el resto de los Estados Unidos, obligaron a los fabricantes de automóviles; a instalar dispositivos catalíticos en la salida del tubo de escape para convertir el CO e hidrocarburos a:  $H_2O$  y  $CO_2$ ; mientras que emisiones de  $NO_x$  fueron reducidas a nitrógeno gaseoso. Aquellos catalizadores heterogéneos son denominados catalizadores de tres vías (TWC) por su triple función, en referencia a la combustión de oxidación total de CO y de hidrocarburos, y la reducción de óxidos de nitrógeno a  $N_2$ .

Los primeros materiales que han sido usados para los TWC, fueron catalizadores basados en óxidos metálicos no nobles, llamados catalizadores metálicos base, debido al bajo costo y disponibilidad que no tienen los metales nobles. Sin embargo, pronto se hizo evidente que los óxidos metálicos (por ejemplo, óxidos de Ni, Cu, Co, Mn, Cu/Cr)

carecen de reactividad intrínseca, durabilidad, y resistencia al envenenamiento; características indispensables para su aplicación en la industria automotriz. Ensayos previos de oxidación/reducción realizados con estos materiales, demostraron requerir condiciones específicas (temperatura de operación, estabilidad térmica, entre otras), que alcancen un buen rendimiento y una alta conversión de los contaminantes cerca a la estequiometría. Por ello, se logró mejorar al dopar estos óxidos metálicos con metales nobles, tal como el Rh con la ceria, en el cual se incrementa la oxidación de los contaminantes por un mayor tiempo. Además, se encontró, que el Rh puede ayudar a transferir oxígeno del bulk a la superficie del óxido metálico.<sup>13</sup>

En el caso de catalizadores de metales nobles como el Pd o Pt son soportados en alúmina y cerámicos; mejorando su resistencia. Presentan desventajas como: alto costo, tóxicos y propensos a la desactivación por envenenamiento (de azufre y halógenos) sumado a eso una sinterización probable a altas temperaturas.<sup>2</sup>

Sin embargo, los óxidos de manganeso  $MnO_x$  resultan ser económicos y amigables al medio ambiente, en referencia a su capacidad de intercambio iónico, adsorción molecular, propiedades electroquímicas y magnéticas.<sup>15,16</sup> Aunque los óxidos metálicos de transición son menos activos respecto de los metales nobles, y no muy estables; son más resistentes a la desactivación por envenenamiento, en particular del cloro.<sup>17</sup>

Por ejemplo, la mayor aplicación la tiene en reacciones catalíticas redox, así como en baterías.<sup>16,18</sup> El MnO óxido de manganeso (II) provee un sistema modelo para estudios teóricos de propiedades electrónicas y magnéticas de los óxidos, y se ha encontrado experimentalmente que nanoclusters de MnO muestran propiedades ferromagnéticas, mientras que un másico resulta antiferromagnético, con temperatura de transición a 118K.<sup>18</sup> El óxido mixto tipo  $Mn_3O_4$ , presenta dos valencias diferentes en un mismo cristal, conocido por ser un catalizador activo en diversas reacciones de oxidación y reducción, por ejemplo catalizador para la oxidación de metano, monóxido de carbono, deshidrogenación oxidativa de etil-benceno,<sup>19</sup> reducción catalítica selectiva de nitrobenceno, todas de interés para resolver problemas ambientales. Además la aplicación catalítica del  $Mn_3O_4$  y polimorfos de  $MnO_2$  se ha extendido para la combustión de compuestos orgánicos por ser catalizadores activos y estables a temperaturas entre 373-773K. Sin embargo, el óxido tipo  $Mn_3O_4$  abajo de los 1173K se vuelve metaestable en presencia de aire, mientras los polimorfos de  $MnO_2$  sólo pueden

ser estables a presiones muy altas de oxígeno, por lo cual ambos compuestos tenderán a transformarse a la forma estable  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (bixbita) en aire, en el rango 373-1173K a presión atmosférica, actuando como otra fase activa.<sup>2</sup> Los polimorfos de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  han sido utilizados como catalizadores para remover monóxido de carbono y óxido de nitrógeno de residuos gaseosos, así como un componente almacenador de oxígeno para la combustión de metano.<sup>18</sup>

Tanto el  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (bixbita) y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  son interesantes para ensayos en combustión catalítica de COV's, pues ambos pueden absorber oxígeno y actuar, en una atmósfera oxidante, como semiconductores tipo p, debido a la posibilidad del catión Mn de alcanzar el estado tetravalente.<sup>2</sup>

El rendimiento de los  $\text{MnO}_x$  como catalizadores usualmente es mejorado al mezclarlos con óxidos de tierras raras como  $\text{LaO}_x$  o con óxidos de alcalinos térreos como  $\text{SrO}_x$  y  $\text{BaO}_x$ . Por consiguiente, las propiedades catalíticas tales como la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y la estabilidad pueden ser significativamente mejorada durante la combustión.<sup>20</sup> Por ejemplo, se han visto aplicaciones cuando el  $\text{MnO}_2$  es localizado en las aproximidades de  $\text{La}_2\text{O}_3$  o  $\text{CeO}_2$ , afectando fuertemente la movilidad del oxígeno en  $\text{MnO}_x$ . Así tenemos, el óxido mixto tipo Mn-Ce, proveendo el Ce oxígeno al Mn a bajas temperaturas y retirando oxígenos a altas temperaturas (> 773K). Por lo tanto, el Ce dará una mayor actividad al  $\text{MnO}_x$  en procesos de oxidación a bajas temperaturas, y decreciendo su actividad a altas temperaturas.<sup>19</sup>

Obtener un tipo de óxido del manganeso, se alcanza siguiendo un método de síntesis en particular, además del tratamiento térmico y la atmósfera expuesta (por ejemplo:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  o vacío),<sup>18</sup> no obstante la inevitable transición de fases ocurre durante la catálisis misma.<sup>20</sup>

El tamaño nanométrico, interés de este trabajo, genera una reducción en el tamaño de grano, al incrementar el área superficial, mejorando así sus rendimientos. Es así, que NP's de  $\text{MnO}_x$  han mejorado rendimientos catalíticos, por aumento de centros activos que aumenta la sensibilidad hacia el oxígeno.<sup>16,21</sup>

### 3. IMPORTANCIA DEL TRABAJO

El propósito general de la investigación es sintetizar nanopartículas de óxido de manganeso  $MnO_x$  y su posterior aplicación en la combustión catalítica de n-hexano, con la ventaja de no requerir muy altas temperaturas como la incineración térmica y por tanto un menor coste energético, evitando altas emisiones de  $NO_x$ , CO,  $CO_2$  y otros productos de combustión incompleta.<sup>22,23</sup>

Los óxidos de manganeso empleados como catalizadores para la combustión catalítica, fue puesto en estudio por estar entre los más eficientes de los compuestos metálicos de transición, y amigables con el medio ambiente. Entre sus aspectos resaltantes tenemos: (i) diversos estados de oxidación, alcanzándose mejores rendimientos catalíticos, (ii) mejor estabilidad térmica, (iii) resistencia al envenenamiento por haluros y (iv) no volatilizan a diferencia de los catalizadores de metales nobles.

La nanotecnología aplicado al tema, resulta sugerente para la síntesis de nanocatalizadores, que en relación al tamaño de partículas menores de los 100nm se consigue aumentar la superficie de área activa y crear mayores centros activos.<sup>23</sup>

El método sol-gel empleado por ser económico en comparación a los procesos físicos, tiene entre otras ventajas obtener materiales de alta pureza, controlando el tamaño, forma y una de distribución más homogénea de las partículas. El uso de la arcilla peruana (bentonita) mesoporosa ayuda a dispersar las nanopartículas (fase activa), evitando su tendencia a la agregación.<sup>24,25</sup> pues provee mayor superficie de área.

## Bibliografía

1. MasuoHosokawa, KiyoshiNogi, Makiónaio, ToyokazuYokoyama, NANOPARTICLE TECHNOLOGY HANDBOOK, 1era ed. Elsevier, p. 5-10, 32-34, (2004).
2. Internet: axxon.com.ar/not/154/c-1540078.htm, (20-08-2009).
3. J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo y Y. Labaye, Simulación Monte Carlo del Proceso de Relajación Superficial en Nanopartículas de Magnetita, Revista Colombiana de Física, vol. 41, No. 1, p. 116-118, ( 2009).
4. P. Sabatier, La Catalyse in Chemie Onargique, Libraire Politechinique, (1913).
5. Internet: Tesis Francesc Viñes Solana, Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición, Universidad de Barcelona <http://www.tesismonografias.net/nanopartículas/1/> o [http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UB/AVAILABLE/TDX-0411108-104452/FVS\\_TESI.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0411108-104452/FVS_TESI.pdf), (07-12-2008).
6. Internet: <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/402/40280201.pdf>, 20-11-(13-08-2009).
7. Derwent R.G., Jendin M.E., Passant N.R., Pilling M.J. Atmospheric Environment.41,p. 2570-2579, (2007).
8. Pina M.P., Hirsuta S., Menéndez M., Santamaría J.Catálisis y Adsorción para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana Ed. CYTED. Eliminación de COVs Mediante Combustión Catalítica, (2001).
9. Internet: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts113.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts113.html), (12-04-2010).
10. Sarit K. Das, Stephen U. S. Choi, Wenhua Yu, T. Pradeep, NANOFLUIDS Science and Technology, p. 67, 71, (2007).
11. C. N. R. Rao, A. Mu'ller, A. K. Cheetham, The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Vol. 1, p. 98, 99, (2004).
12. Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama, NANOPARTICLE TECHNOLOGY HANDBOOK, 1era ed. Elsevier, p. 188,189, (2007).
13. Didier Astruc, Nanoparticles and Catalysis, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 514, (2008).

14. Marco Baldi, Vicente Sanchez E., Jose.M. Gallardo Amores, Fabio Millela, Guido Busca, Caracterización of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene, *Applied Catalysis*.17, p. 175-182, **(1998)**.
15. A. H. Reidles, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A16, VCH, Weinheim, p. 123, **(1990)**.
16. Virginie Escax, Marianne Impéror-Clerc , Dominique Bazin , Anne Davidson, Nanocasting, templated syntheses and structural studies of manganese oxide nanoparticles nucleated in the pores of ordered mesoporous silicas (SBA-15), *C. R. Chimie*.8, p. 663–677, **(2005)**.
17. Marco Baldi, Elisabetta Finocchio, Fabio Milella, Guido Busca, Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Applied Catalysis*. 16, p. 43-51, **(1998)**.
18. Tokeer Ahmad, Kandalam V. Ramanujachary, Samuel E. Lofland and Ashok K. Ganguli, Nanorods of manganese oxalate: a single source precursor to different manganese oxide nanoparticles (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), *Journal of materials Chemistry*(inpress).14, p. 3406–3410, **(2004)**.
19. Teresita Garetto, Iñigo Legorburu, Mario Montes, Eliminación de emisiones atmosféricas de COV's por catálisis y adsorción, p. 39, 40, 41, **(2008)**.
20. Yi-Fan Han, Luwei Chen, Kanaparthi Ramesh, Effendi Widjaja, Srilakshmi Chilukoti, Ingrid Kesumawinata Surjani, Junsong Chen, Kinetic and spectroscopic study of methane combustion over  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystal catalysts, *Journal of Catalysis*, 253, p. 261–268, **(2008)**.
21. S.L. Suib, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 102, p. 47, **(1996)**.
22. Javier Rivera De la Rosa, Aracely Hernandez, Fernando Rojas, Juan Jose Ledezma, Sol-Gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia: Catalytic combustion activity of trichloroethylene, *Science Direct* 315, p. 147-155, **(2008)**.
23. Derwent R.G., Jendin M.E., Passant N.R., Pilling M.J. *Atmospheric Environment*.41, p. 2570-2579, **(2007)**.
24. A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* 102, p. 3757, **(2002)**.
25. C. R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* 164, p. 252, **(2000)**.

## CAPÍTULO 1

### SÍNTESIS DE ÓXIDO METÁLICO NANOPARTICULADO EN MEDIO ACUOSO POR PROCESO SOL GEL

#### 1.1 PARTÍCULAS COLOIDALES Y SOLES

Un sistema coloidal puede ser considerado como un sistema heterogéneo compuesto básicamente por la fase dispersa entre (1nm-1 $\mu$ m) y un medio de dispersión. Adicionalmente puede presentar un agente dispersante para mantenerlas apartadas unas de otras. Los dos primeros componentes esenciales pueden ser gas, líquido o sólido; poniendo como excepción al sistema gas-gas. Sin embargo el término “sol” es aplicado a la dispersión de partículas sólidas en medio líquido, sólido o gaseoso, denominados como *sol*, sol sólido y aerosol. A la dispersión sólido en líquido se denomina solución coloidal,<sup>1</sup> el mismo posee movimiento térmico Browniano capaz de mantener las partículas en estado disperso superando la fuerza gravitacional. Por lo tanto, el comportamiento coloidal se basa en un delicado balance del movimiento térmico intrínseco y fuerzas externas actuantes sobre y entre las partículas. Aquellas partículas de dimensiones muy pequeñas son apenas influenciados por fuerzas externas y su dinámica se debe al movimiento térmico. A una temperatura dada, la energía del movimiento térmico tiene un valor fijo, independiente del tamaño.<sup>2</sup>

#### 1.2 PROCESO SOL GEL

El proceso sol-gel, se refiere a la transición de un sistema coloidal líquido llamado “*sol*” pudiendo pasar a una fase sólida llamada “gel”. El *sol*, es generado a partir de un precursor como la sal inorgánica u compuesto órgano-metálico, como el alcóxido metálico. El “gel” consiste en una convivencia de fases, donde la fase líquida está atrapada e inmovilizada por la sólida, pero luego es extraída bajo diferentes condiciones resultando una red sólida tridimensional.

En el proceso típico sol-gel, el precursor inmerso en el medio, está sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y poli-condensación. Bajo esta reacción el líquido se va condensando hasta formar un sólido, generando así la solución coloidal o “*sol*”, generalmente aplicado para síntesis de óxidos inorgánicos; sin embargo, también se pueden obtener nitruros o sulfuros.<sup>3</sup>

Al aplicar el proceso sol-gel se tienen las siguientes ventajas:<sup>4,5</sup>

- Los constituyentes son mezclados en escala atómica y esto puede generar una distribución uniforme de los centros activos.
- Control de la fase resultante.
- Facilidad de incorporar un dopante.
- Agentes dispersantes.
- Preparación de películas.
- Sintetizar materiales a escala molecular.
- Obtener productos muy puros.
- Controlar los tamaños de poro y partícula.
- Resulta un proceso relativamente económico.

Además de algunas limitaciones como:<sup>6</sup>

El modelo de carga parcial involucrado no toma en cuenta la estructura real de las especies químicas.

Los efectos resonantes y enlaces solapados pi no se incluyen.

Es difícil explicar las variaciones de coordinación que se produce durante el proceso químico.

### 1.2.1 PRECURSOR:

Es el reactivo conteniendo la especie M (metal o metaloide), iniciador de la reacción, y está presente en el sol inorgánico. Entre los diferentes tipos de precursores, podrían ser:

Sales:  $M_nA_m$  ( $SnCl_4$ )

Alcóxidos:  $M(OR)_m$        $Ti(i-OPr)_4$  –  $Ti(O-CH(CH_3)_2)_4$

Otros organometálicos  $MR_m$

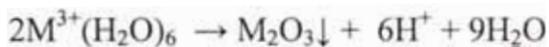
Por otra parte, el precursor disuelto en el solvente adecuado, conformara la “*solución precursora*”.<sup>4</sup>

### 1.2.2 PROCESO SOL GEL POR RUTA HIDROLÍTICA

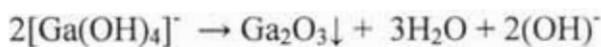
La aplicación del proceso sol gel empleando un solvente dieléctrico como el agua (medio acuoso) será en términos más generales la ruta hidrolítica, la cual resulta ventajosa y rentable para formar una variedad de óxidos metálicos a partir del precursor que contiene el metal. Por consiguiente, la ruta hidrolítica ha permitido muchas síntesis de nanopartículas, siguiendo un control de las siguientes etapas, como lo sugiere el proceso sol gel:

#### *Hidrólisis – Condensación – Nucleación - Crecimiento*

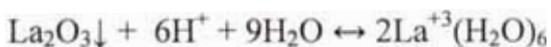
El término de *hidrólisis* es usado en una variedad de contextos, de los cuales se involucra el rompimiento de la molécula de agua. Por ejemplo, la hidrólisis de un ión metálico trivalente pasando a óxido es de la siguiente manera:



Tal como se indica en el esquema las moléculas del agua se descomponen en el proceso, para la formación de un óxido que en su mayoría requieren condiciones básicas. Sin embargo, en la preparación de óxidos de especies anfotéricas tales como Al (+3) o Ga (+3), puede ser empleada la hidrólisis ácida. Por ejemplo:



En la hidrólisis no todos los iones son susceptibles. Los iones alcalinos, alcalinos térreos y tierras raras, son muy estables en solución y demasiado iónicos para que la hidrólisis tenga lugar. De hecho, la reacción de hidratación sería la favorecida; por ejemplo, para la siguiente reacción de equilibrio de  $La^{3+}$  puede ser desplazado a la izquierda por elevación de temperatura alta, como 1000K.



A pesar de estas limitaciones, las rutas hidrolíticas han sido el pilar de muchas preparaciones de NP's de óxidos, en particular de los metales de transición -1era fila.<sup>7</sup>

La *condensación* viene después de la hidrólisis, ambas forman parte de la ruta hidrolítica, es decir, los monómeros productos de la hidrólisis se agrupan para reaccionar y formar estructuras más grandes con dos o más centros metálicos (complejo polinuclear) y son las que determinaran la fase sólida posteriormente. La condensación puede ocurrir por dos mecanismos detallados en la Sección 1.5.

La formación de partículas sólidas viene mediante las etapas de nucleación y crecimiento. Es importante prevenir en la medida de lo posible el grado de nucleación heterogénea, separando ambas etapas pues otro factor inevitable es la intromisión de impurezas (fino polvo atmosférico) que influye en cierto nivel. Sin embargo, existe un tipo de nucleación heterogénea por siembra previa de semillas al sistema, que logra la separación completa de las etapas nucleación-crecimiento. Se evita la agregación de partículas primarias en la etapa de crecimiento, según el Modelo de LaMer visto más adelante (Sección 1.6).

### 1.3 MODELO DE CARGA PARCIAL: <sup>8</sup>

El modelo de carga parcial MCP puede ser aplicado satisfactoriamente para describir las reacciones químicas involucradas en el proceso sol-gel mediante la distribución de carga parcial. Fue desarrollado por Henry y Livage. <sup>6</sup>

El MCP se enfoca en las propiedades ácido/base de los acuocomplejos de un catión (por polarización del agua), así como la reactividad de los complejos por medio de cálculos en la magnitud de carga entre los ligandos oxo, hidroxilo, acuo y el metal. El MCP puede explicar también porque la condensación se detiene antes de continuar la aparente sucesión infinita, haciendo una predicción misma del mecanismo de reacciones.

#### 1.3.1 ELECTRONEGATIVIDAD Y DUREZA:

Entendiendo la *electronegatividad*  $\chi_a$  como la medida de capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones, se plantea la relación:

$$1/2(I + A) \approx -(\partial E / \partial N)_v = -\mu_c = \chi_a \quad (1)$$

Donde, energía de ionización (I) y afinidad electrónica(A).

Esta definición introduce la electronegatividad como un potencial químico electrónico similar al potencial químico termodinámico. Resulta del diferencial de energía total de un átomo (con número atómico  $z$ ) en función del número de electrones  $N$ .

La *dureza*  $\eta_a$ , refleja la resistencia del potencial químico de los electrones a un cambio en el número de electrones alrededor del átomo y es así como se asocia a su tamaño.

La dureza de un átomo por Pearson es:

$$\eta_a = (1/2)(\partial\mu/\partial N)_v = (1/2) (\partial^2 E / \partial N^2)_v = (1/2)(I-A) \quad (2)$$

$$\eta_a = \Delta\mu/\Delta N \quad (3)$$

$$\mu_c = \mu_c^\circ - \eta_a \Delta N = -\chi \quad (4)$$

$\mu_c^\circ$ : Potencial químico del estado estándar del átomo.

$\eta_a \Delta N$ : Desviación del estado estándar por variación en la carga  $\Delta N$ .

### 1.3.2 RELACIÓN ENTRE ELECTRONEGATIVIDAD - CARGA PARCIAL-DUREZA:

Los términos electronegatividad  $\chi_a$  y dureza  $\eta_a$  de un conjunto de átomos neutros debido a una perturbación producto del cambio de tamaño y forma por efectos covalentes, genera un *potencial electrónico local* de cada átomo neutro,  $(\chi_a + \Delta\chi)$ . Otro *potencial electrostático adicional*,  $(\eta_a + \Delta\eta)\delta_i$ , se debe a la migración de electrones al formar enlaces trayendo consigo una carga parcial  $\delta_i$  en el átomo  $i$  involucrado; así también el término  $\sum(\delta_j/R_{ij})$  debido a las cargas vecinas  $\delta_j$  de los átomos  $j$  a las distancias  $R_{ij}$ .

Esta electronegatividad resultante asociada, es como sigue:

$$\chi_i = \chi_i^a + \Delta\chi + (\eta_i^a + \Delta\eta)\delta_i + \sum_{j \neq i} \frac{\delta_j}{R_{ij}} \quad (5)$$

La definición de electronegatividad dada por *Allred Rochow* que toma en cuenta la forma y tamaño del átomo. Se basa en las interacciones electrostáticas entre electrones y núcleos,  $(\chi \propto Z_{ef}/r^2)$ , donde  $Z_{ef}$  es carga nuclear efectiva, y  $r$  es el radio covalente. La dureza ( $\eta \propto r$ ). Mediante esta definición, se puede unificar la relación dureza  $\eta$  y electronegatividad. (Ver Tabla 1).

$$\eta^* = k[\chi^*]^{1/2} \quad (6)$$

k = 1.36, usando la escala de Allred Rochow para el NaF.

Tabla 1. Electronegatividades  $\chi^*$  según Allred Rochow

H 2.10																			He 3.20
Li 0.97	Be 1.57											B 2.02	C 2.50	N 3.07	O 3.50	F 4.10		Ne 5.10	
Na 1.01	Mg 1.29											Al 1.47	Si 1.74	P 2.11	S 2.48	Cl 2.83		Ar 5.10	
K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.23	Ti 1.32	V 1.56	Cr 1.59	Mn 1.63	Fe 1.72	Co 1.75	Ni 1.80	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.00	As 2.20	Se 2.50	Br 2.69		Kr 3.10	
Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.19	Zr 1.29	Nb 1.45	Mo 1.56	Tc 1.67	Ru 1.78	Rh 1.84	Pd 1.85	Ag 1.68	Cd 1.60	In 1.49	Sn 1.89	Sb 1.98	Te 2.15	I 2.33		Xe 2.60	
Cs 0.87	Ba 0.89	*	Hf 1.36	Ta 1.50	W 1.59	Re 1.83	Os 1.99	Ir 2.05	Pt 2.00	Au 2.02	Hg 1.80	Tl 1.60	Pb 1.92	Bi 2.03	Po 2.12	At 2.28		Rn 2.30	
Fr 0.86	Ra 0.95	**																	
* La 1.18 Ce 1.17 Pr 1.18 Nd 1.19 Pm 1.20 Sm 1.20 Eu 1.13 Gd 1.27 Tb 1.24 Dy 1.26 Ho 1.28 Er 1.30 Tm 1.30 Yb 1.24 Lu 1.36																			
* Ac 1.12 Th 1.24 Pa 1.22 U 1.24 Np 1.22 Pu 1.24 Am 1.25 Cm 1.20 Bk 1.20 Cf 1.20 Es 1.20 Fm 1.20 Md 1.20 No 1.20 Lw 1.20																			

### 1.3.3 PRINCIPIO DE SANDERSON:

Un sistema de átomos es un estado de no equilibrio, busca un equilibrio mediante el flujo de densidad electrónica, de regiones con elevado potencial a regiones de bajo potencial.

En relación a las electronegatividades; si dos átomos A y B que tienen electronegatividades  $\chi_A < \chi_B$  llegan a un punto de convergencia, se denomina  $\chi$  “electronegatividad promedio”, donde alcanza el equilibrio y no hay más transferencia de electrones.

La formula (5) puede quedar simplificada como:

$$\chi_i = \chi_i^* + \eta_i^* \delta_i \quad (7)$$

Si se obtiene el equilibrio  $\chi_i = \chi$ , la carga parcial  $\delta_i$  queda expresada como sigue:

$$\delta_i = \frac{\chi - \chi_i^*}{\eta_i^*} \quad (8)$$

Considerando la carga total adquirida  $z$ , como  $\sum \delta_i = z$  y  $\eta^* = k[\chi^*]^{1/2}$ , obtenemos la fórmula general para determinar la electronegatividad promedio:

$$\chi = \frac{\sum \sqrt{\chi_i^*} + 1,36 z}{\sum \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad (9)$$

### 1.3.4 EL pH Y LA ELECTRONEGATIVIDAD PROMEDIO:

La estructura de un protón solvatado en solución acuosa, corresponde a la forma  $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ . Se expresa como el protón coordinado a cuatro moléculas de agua por enlaces puente de hidrógeno. Esta nueva especie es solvatada compartiendo sus protones con el agua del medio  $[\text{H}_9\text{O}_4]^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Por el principio de Sanderson se alcanza una electronegatividad promedio del sistema acuoso ( $\chi_s = \chi_H = \chi_{\text{H}_2\text{O}}$ ) que depende del pH de la solución, expresado en la ecuación 12.

Aplicando la ecuación de Nerst:

A nivel macroscópico; potencial químico del protón en solución.

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln a_H = \mu_H^0 - 0.06 \text{pH} \quad (10)$$

En donde  $a_H$  es la actividad del protón, y  $RT = 0.06$  a 298K.

A nivel microscópico, se tiene la relación potencial químico y electronegatividad.

$$\mu_H = -k\chi_H$$

$$\mu_H^0 = -k\chi_{[\text{H}_9\text{O}_4]^+}$$

donde  $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$  es el protón solvatado que sirve de referencia (pH=0).

$$\chi_H = \chi_{[\text{H}_9\text{O}_4]^+} - \frac{0.06}{k} \text{pH} \quad \text{con } \chi_{[\text{H}_9\text{O}_4]^+} = 2.621 \quad (11)$$

El valor de  $k$  es obtenido a pH=7, determinándose la siguiente ecuación que relaciona electronegatividad promedio y pH de la solución:

$$\chi_s = \chi_H = \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 2.49$$

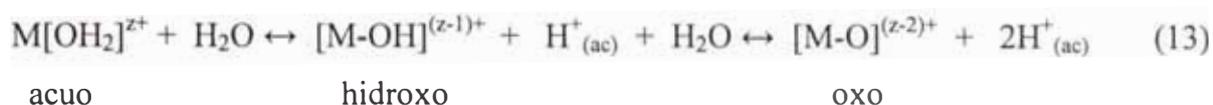
$$s = [\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$$

$$\chi_s = 2.621 - 0.02(\text{pH}) \quad (12)$$

### 1.3.5 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LOS METALES:<sup>6,8</sup>

Las propiedades ácido-base de los iones en solución, se relaciona con la capacidad de transferencia de electrones  $M \leftarrow OH_2$ , siendo significativo cuando el enlace M-O es más fuerte es decir, si la carga del metal es más alta y su radio iónico es pequeño. En consecuencia el enlace O-H se debilita, incrementando su carácter iónico y volviendo más positiva la carga del hidrógeno. Al mismo tiempo la carga positiva sobre el catión decrece.

Las moléculas de agua coordinada se comportan como ácidos fuertes, y no como solvente, por tanto, tienden a desprotonarse. De acuerdo a esta transferencia electrónica el catión metálico puede ser coordinado por tres tipos de ligandos: acuo, hidroxio y oxo.



Estudios de Livage y colaboradores, plantearon según la gráfica (Figural), que los cationes con carga formal alta ( $z^+ > 5$ ), polarizan muy fuertemente al oxígeno formando oxocomplejos y/o oxo-hidroxocomplejos aniónicos. Por otro lado, los cationes con carga formal muy baja ( $z^+ = 1, 2, 3$ ) no polarizan muy fuertemente al oxígeno formando predominios de acuocomplejos en un amplio rango de pH, acuohidroxocomplejos en medio ácido a neutro, e hidroxocomplejos en medio alcalino. Un intermedio de carga  $z^+ = 4$  conduce a una variedad de monómeros precursores de los dos casos mencionados.

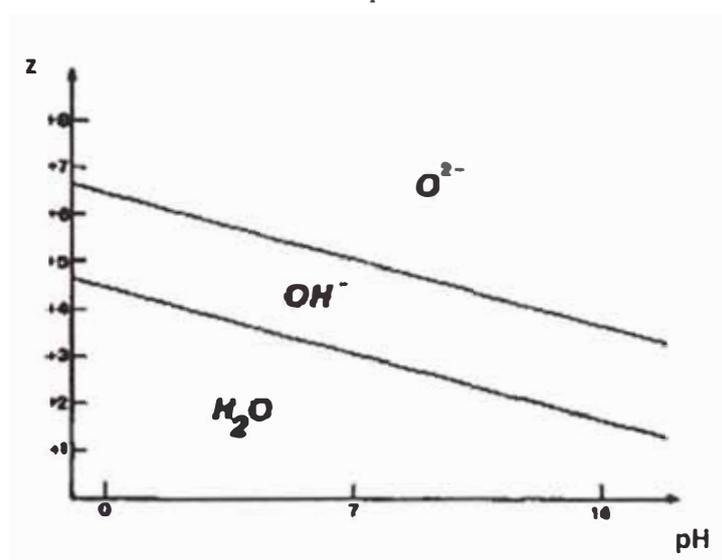


Figura 1. Diagrama cualitativo según la carga del metal  $z^+$  y pH, indicando dominios de ligandos “hidroxio”, “acuo”, “oxo” en la esfera de coordinación del catión.

La serie de reacciones de hidrólisis en equilibrio de un catión (ecuación 13), depende de las características intrínsecas como, carga formal, tamaño y naturaleza de los elemento;

y pueden ser desplazados por cambios de pH en el medio, lo cual modifica la esfera de coordinación del catión.

Según el MCP, se analiza del carácter ácido o básico del catión metálico, considerando la electronegatividad promedio inicial del sistema (pH =7,  $\chi_{H_2O} = 2.49$ ). El complejo luego alcanza una electronegatividad promedio del sistema  $\chi_{sist} = \chi_{H_2O} = 2.49$ , hasta obtener su *electronegatividad critica* tanto del carácter ácido  $\chi_{A,z}$  como el básico  $\chi_{B,z}$ .

\*Carácter ácido:

$$\sqrt{\chi_{A,z}} = -0.136(z - 4) + \sqrt{[0.136(z - 4)]^2 + 2.49} \quad (14)$$

Si  $\chi_M^* > \chi_{A,z}$ , entonces  $MO_NH_{2N-z}$  es un ácido fuerte.

\*Carácter básico:

$$\sqrt{\chi_{B,z}} = -0.136(z + 4) + \sqrt{[0.136(z + 4)]^2 + 2.49} \quad (15)$$

Si  $\chi_M^* < \chi_{B,z}$ , entonces  $MO_NH_{2N-z}$  es una base fuerte.

#### 1.4 HIDRÓLISIS Y MODELO CARGA PARCIAL (MCP):

(a) Formación de ligando hidroxido:



N: número de coordinación de moléculas de agua alrededor del metal M.

h: número de protones perdidos o grado molar de hidrólisis.

La magnitud de transferencia electrónica de la molécula de agua al metal genera carga parcial positiva en sus átomos de hidrógeno, volviéndola más acida. Por lo menos una sola desprotonación del ligando agua formará ligando hidroxido.

Algunos metales precursores que no exhiben comportamiento ácido, es necesario añadirles un catalizador básico para dar inicio a la *hidrólisis forzada*; por ejemplo se añade un álcali a la solución de  $Ag^+$  y  $Mn^{2+}$  e inicie su hidrólisis.



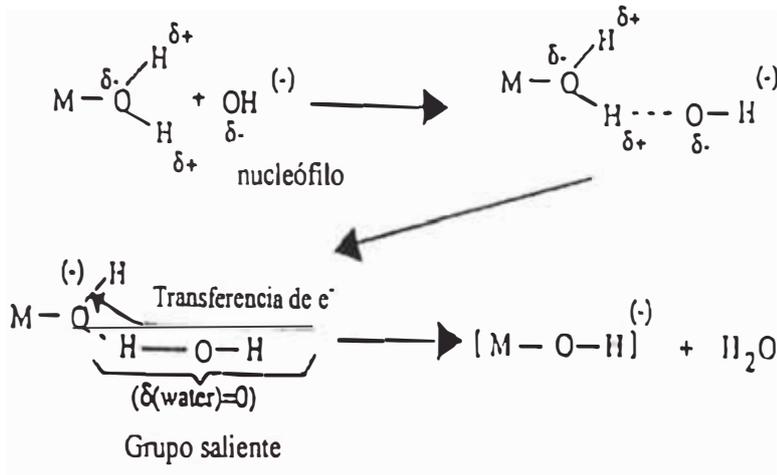


Figura 2. Catálisis básica de un acuocomplejo del metal M, sin carácter ácido.

\* Otra formación de ligandos hidroxilo se genera a partir de precursores básicos, que contiene ligandos oxo  $O^{2-}$  y por ende son los  $H_3O^+$  del medio quien le proporcionará protones al precursor.

(b) Formación de ligando oxo:

Un ligando oxo es un anión  $O^{2-}$  enlazado al metal M dentro del complejo. Este ligando se forma por la desprotonación de un ligando hidroxilo previamente formado. Una formación espontánea ocurre para precursores de comportamiento ácido:



El producto obtenido,  $[MO(OH_2)_{N-1}]^{(z-2)+}$ , es un acu-oxo complejo pero también se pueden formar los complejos oxo-hidroxilo y oxo-hidroxilo-acuo.

El modelo de carga parcial MCP, plantea un cálculo del grado de hidrólisis debida a la reacción de desprotonación, relacionado con el pH del medio; para un complejo con  $\chi_M^*$ , N y z definido.

$$\chi([M(OH)_h(H_2O)_{N-h}]^{(z-h)+}) = \chi(\text{complejo}) = \chi(C) = \chi(s) = \chi(H_2O)$$

$$\chi(C) = 2.621 - 0.02pH$$

$$\chi(C) = \frac{\sqrt{\chi_M^*} + N\sqrt{\chi_O^*} + (2N-h)\sqrt{\chi_H^*} + 1,36(Z-h)}{\frac{1}{\sqrt{\chi_M^*}} + \frac{N}{\sqrt{\chi_O^*}} + \frac{2N-h}{\sqrt{\chi_H^*}}} = 2.621 - 0.02pH \quad (19)$$

$$h = \left( \frac{1}{1 + 0,014 pH} \right) \left( 1,36Z - N(0,236 - 0,038 pH) - \frac{2,621 - 0,02 pH + \chi_M}{\sqrt{\chi_M}} \right) \quad (20)$$

## 1.5 CONDENSACIÓN Y MODELO DE CARGA PARCIAL (MCP):<sup>8</sup>

Definimos previamente los términos que juegan un papel importante en esta etapa:

**Nucleófilo:** Átomo o grupo molecular con la carga parcial más negativa. Cumple con donar carga electrónica.

**Electrófilo:** Lo identificamos con el metal de orbitales dispuestos a aceptar electrones.

**Grupo saliente:** Aquel ligando del metal, poseedor de carga parcial mayor a cero, y así desligarse de su coordinación inicial.

La condensación se da inicio con reacciones entre monómeros para luego polimerizar. Los metales quedan enlazados por puentes OL (reacción por olación) o puentes OXO (reacción por oxolación). Estudios experimentales han demostrado, que las reacciones por oxolación, son mucho más lentas respecto a las de olación.<sup>8</sup>

El sistema seguirá condensando si posee ligando hidroxilo con suficiente carácter nucleofílico  $\delta_{(OH)} \leq 0$  y catión electrofílico  $\delta_{(M)} > 0.3$ .

Los posibles policationes o polianiones formados de variados tamaños dependen del grado de condensación. En general la condensación y precipitación en solución depende de la naturaleza del metal y características físico químicas del medio.

### 1.5.1 CONDENSACIÓN POR OLACIÓN:<sup>6</sup>

Es el *mecanismo generador de puentes hidroxilo* entre dos metales, depende de la naturaleza del catión metálico y cesa hasta que no sea posible seguir condensando o polimerizando sin control. Tal proceso ocurre con monómeros precursores hidroxilo-acuo  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  donde  $h < N$ . Básicamente corresponde a sustituciones nucleofílicas (SN) en el cual M-OH es nucleófilo y H<sub>2</sub>O es grupo saliente. Varios desarrollos de puentes OL pueden ocurrir, como se muestra en la Figura 3.

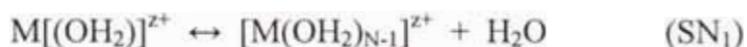
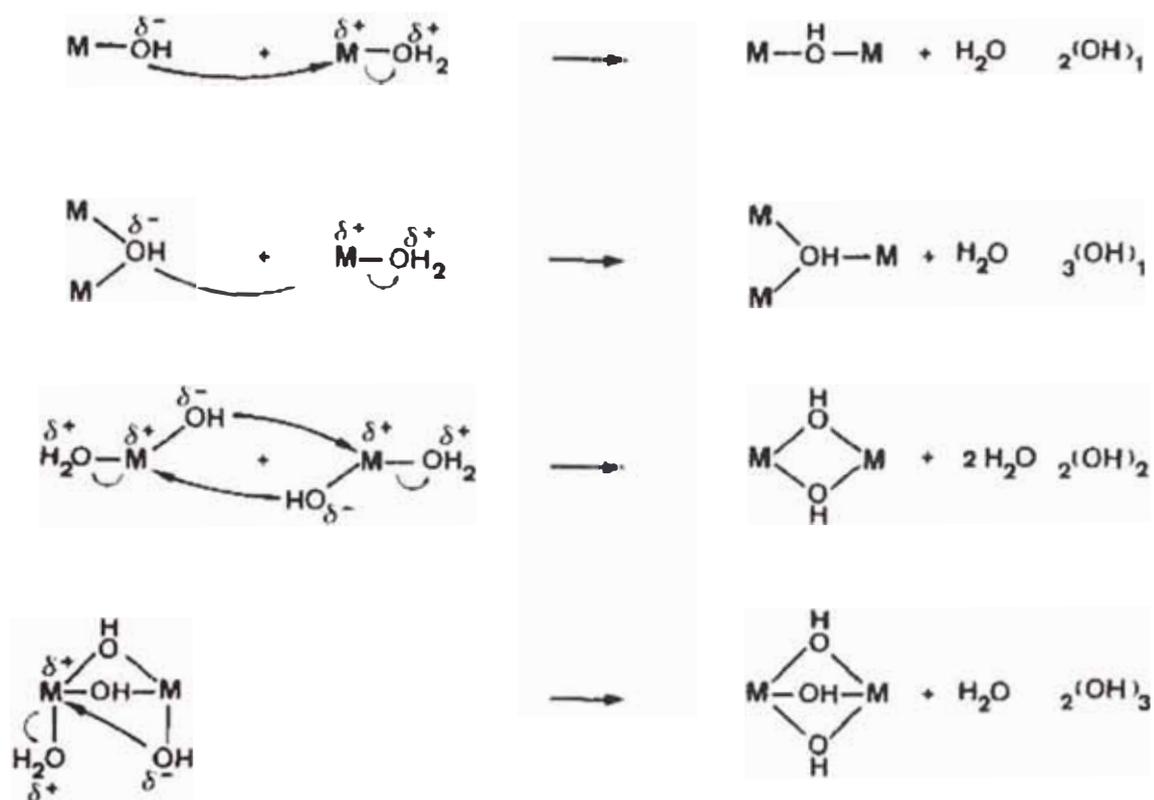


Figura 3. Mecanismos de olación y labilidad de algunos grupos acuo.

En todos los casos, un ligado acuo debe ser removido de la esfera de coordinación. La cinética de olación dependerá mucho de la labilidad del enlace M-OH<sub>2</sub>, y esta labilidad depende principalmente de la carga, tamaño, electronegatividad y configuración electrónica del átomo M.

Policationes: Los monómeros precursores de carga ( $z-h>1$ ) no pueden condensar indefinidamente para formar la fase sólida. Esto se debe principalmente, a que el grupo hidroxilo (OH) va perdiendo fuerza nucleofílica en este compuesto policatiónico durante el proceso de condensación. Los policationes son considerados como el punto final en las reacciones de hidrólisis y condensación a un pH determinado.

Existe el caso de metales tetravalente en donde el grupo OH<sup>-</sup> del monómero precursor tiene una fuerza nucleofílica débil, y la condensación queda por lo tanto inhibida.

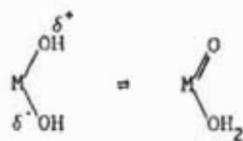


Figura 4. Monómero precursor (de  $h = 2$ ) con débil fuerza nucleofílica; no condensa al momento y forma iones monoméricos oxo acuo.

El ligando oxo formado puede generar un fuerte enlace doble con el metal altamente electrófilo como resultado de la transferencia protónica entre dos grupos hidroxilo geminales, sin la posibilidad de desprotonarse fácilmente.

### 1.5.2 CONDENSACIÓN POR OXOLACIÓN: <sup>6</sup>

Es el mecanismo causante de puentes oxo M-O-M entre dos metales. Tal proceso de condensación se observa cuando no hay ligandos acuo en su esfera de coordinación del metal M. Típicamente ocurre en monómeros precursores  $[\text{MO}_h(\text{OH})_{N-h}]^{(N+h-z)-}$  donde  $h < N$ . Se consideran dos mecanismos básicos para que se produzca las reacciones por oxolación.

i) Cuando el metal de coordinación no está totalmente saturado, la adición nucleofílica (AN) puede ocurrir con nucleófilos M-OH y/o M-O, como se muestra en la Figura 5. Los ligandos no necesitan ser removidos y las cadenas o ciclos son formados muy rápidamente.

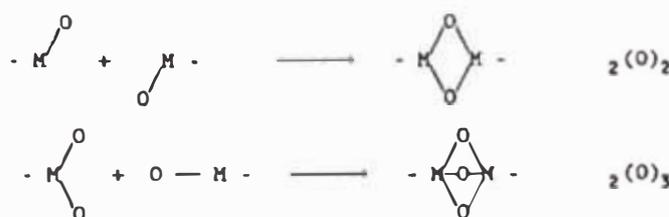


Figura 5. Diferentes formas de puentes oxo

ii) Cuando el metal coordinado es casi totalmente saturado, la sustitución nucleofílica debe ocurrir con nucleófilos del tipo M-OH y los grupos salientes OH o H<sub>2</sub>O. Esta reacción se descompone en dos pasos básicos: adición nucleofílica AN, conduciendo a un puente inestable OH y seguido por una eliminación  $\beta E_i$ , provocando la salida de una molécula de agua.

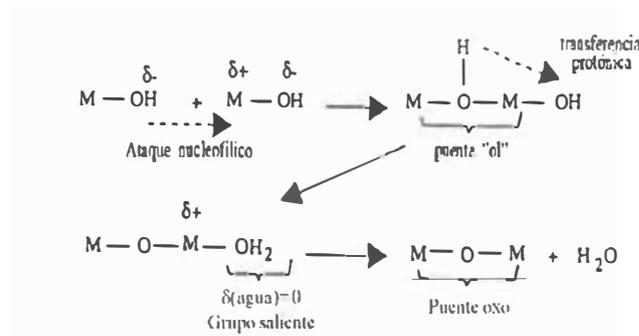


Figura 6. Etapas para el enlace oxo: (i) adición nucleofílica (ii) eliminación de un buen grupo saliente como la molécula de agua, previa transferencia protónica. Dependiendo de la catálisis ácida o básica aplicada, el mecanismo será AN $\beta$ E<sub>1</sub> o AN $\beta$ E<sub>2</sub>.

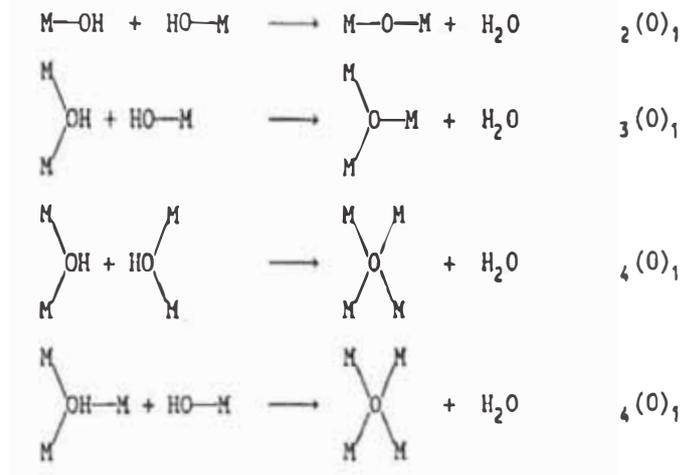


Figura 7. Diferentes tipos de puente OXO vía oxolación. Los tres últimos tipos de formación de puente oxo son poco comunes.

Polianiones: Una de las principales diferencias entre los monómeros precursores aquo-hidroxo y oxo-hidroxo, es que la condensación a través de la oxolación, no puede seguir más allá del grado límite de polimerización, incluso si la carga es cero ( $h = z-N$ ). Esto se debe nuevamente a la pérdida de fuerza nucleofílica de los grupos hidroxilo luego que ha ocurrido la condensación entonces, el polímero se comporta como un ácido y puede perder protones para formar polianiones.

Tales especies son llamadas también poliácidos, porque la condensación debe ocurrir antes a ionización. Depende del metal M para que más o menos especies condensadas puedan ser obtenidas.

## 1.6 ROL DE LOS ANIONES: <sup>6</sup>

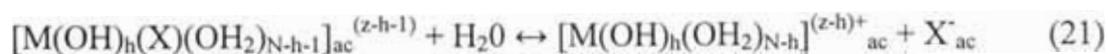
El estudio del anión como parte del precursor o por adición externa al sistema es también importante por jugar un rol tanto químico como físico. En un inicio del proceso, ellos pueden coordinar al ión metálico formando un nuevo monómero precursor cuya reactividad química al seguir la hidrólisis y condensación se espera sea diferente. En la mayoría de casos son los aniones quienes afectan fuertemente en la morfología y la estabilidad del coloide es decir, dependiendo de la habilidad de los aniones quelantes pueden en algunos casos formar complejos estables que controlan el proceso de agregación pues cambian la composición de la doble capa y la fuerza iónica de la solución. Aniones que son fuertemente coordinados al metal catiónico llegan a precipitar, mientras que otros pueden ser removidos por filtración.

*Complejación de los metales catiónicos:*

Las especies existentes de  $[M(OH)_h(X)(OH_2)_{N-h-1}]^{(z-h-1)+}$  puede ser formados por la presencia de cationes hidrolizados  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  y aniones X. El anión en la primera esfera de coordinación ocurre vía sustitución nucleofílica por moléculas de agua. Su permanencia se da, si son estables en solución o son fácilmente disociados.

Por otro lado tenemos el doble rol del agua, como solvente de constante dieléctrica estática alta ( $\epsilon \approx 80$ ) que favorece a la disociación de las especies iónicas. Y como molécula donadora que reacciona como ligando nucleofílico. De esta manera se verifica si el enlace M-X es estable contra una *disociación iónica y la hidrólisis*.

1) La disociación iónica de un anión monovalente  $X^-$  coordinado al ión hidrolizado, corresponde a la siguiente reacción (21):



Se produce una modificación en la carga parcial negativa del anión, por transferencia de electrones que van de M a X. Dos posibles casos pueden ocurrir:

Si  $X^-$  es más electronegativo que el ligando agua ( $\chi_{H_2O} = 2.49$ ), los electrones son atraídos por X y la transferencia va del metal precursor a X, incrementando la carga del anión ( $\delta(X) < -1$ ). Por lo tanto, el enlace M-X se vuelve más iónico favorecido por la alta constante dieléctrica del agua (solvente), la reacción se desplaza a la derecha formando el par iónico.

Si  $X^-$  es menos electronegativo que el agua, los electrones se transfieren de  $X$  al metal precursor. La carga negativa del anión decrece ( $\delta(X) > -1$ ) logrando un enlace covalente  $M-X$  no disociado por el solvente. Y este equilibrio es desplazado a la izquierda.

2) La estabilidad del enlace  $M-X$  frente a la hidrólisis, es vista en la reacción química (22):



Se explica introduciendo el término  $\Delta x$ , proveniente de la teoría del modelo de carga parcial, que lo refiere como la variación  $\Delta x = x + \delta(X)$ , debido a la transferencia de carga  $X \rightarrow M$  en el complejo. En el caso de un anión monovalente, la variación se resume a  $\Delta x = 1 + \delta(X)$ .

Cuando  $\Delta x > 0$ , el anión  $X^-$  forma parte del complejo  $[M(OH)_h(X)(OH_2)_{N-h-1}]^{(z-h-1)+}$  en presencia de gran cantidad de agua, como se denota en la reacción 22. Este reacción en equilibrio trae consigo un estado de transición, donde un protón de la molécula de agua contigua puede ser transferido a  $X$ , formando la especie  $[M(OH)_{h+1}(HX)(OH_2)_{N-h-1}]^{(z-h-1)+}$ . Dos posibilidades surgen de la especie mencionada: Primero, si  $\delta(HX) < 0$ , las especies  $HX$  cargadas negativamente permanecen atraídas al catión  $M^+$  por interacciones electrostáticas, el equilibrio es desplazado a la izquierda y el anión se mantiene coordinado al metal. Segundo, si  $\delta(HX) > 0$ , la sustitución nucleofílica por moléculas de agua en el primer componente de la reacción (22) es posible y dependerá de la fuerza de acidez del ácido  $HX$ , para que pueda protonar a la especie  $[M(OH)_{h+1}(OH_2)_{N-h-1}]_{ac}^{(z-h-1)+}$ , desfavoreciendo la hidrólisis.

La habilidad del anión  $X^-$  para formar complejos depende también del grado de hidrólisis  $h$ , es decir el pH de la solución. Por ejemplo un anión altamente electronegativo puede coordinara a un metal si el pH es muy bajo y viceversa, siempre que se trabaje con aniones dependientes del pH de la solución.

### 1.7 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO:

La precipitación de las partículas en soluciones homogéneas puede explicarse en el contexto de la teoría de nucleación.<sup>9</sup> Este proceso de nucleación, ocurre en la etapa inicial, donde una fase se transforma a otra más estable (nivel de sobresaturación). En

este proceso se generan, espontáneamente, dentro de la fase de partida, los primeros indicios de la fase nueva en forma de pequeños núcleos.

Definimos el nivel de sobresaturación como un parámetro adimensional  $\beta=C/C_{sol}$ , de soluciones suficientemente diluidas, donde  $C$  es la concentración del soluto, y  $C_{sol}$  concentración crítica de solubilidad del sistema. La sobresaturación se induce variando cualquiera de los términos de  $\beta$ . Si  $\beta=1$  la solución habrá alcanzado la saturación, y si  $\beta>1$ , la solución esta sobresaturada.

El caso más utilizado para inducir controladamente la sobresaturación de una solución en la preparación de nanopartículas, es mediante el aumento de la concentración de las especies en solución,  $C$ , a través de la evaporación del solvente o generación in situ de dichas especies a través de reacciones químicas. En el otro caso,  $C_{sol}$  varia por efecto de la temperatura, pH, presiones altas entre otros.<sup>9,10</sup> Tal nivel de sobresaturación y su evolución con el transcurso del tiempo, puede controlarse por la modulación de la cinética de las reacciones químicas involucradas, por ejemplo cambiando las concentraciones y naturaleza de los reactivos, la temperatura o el pH de la solución, o la presencia de ligandos u otras sustancias foráneas.

El proceso de nucleación explica para el caso de soluciones sobresaturadas, la generación espontánea de una nueva fase en forma de pequeños núcleos o embriones dentro de la fase de partida. Luego los núcleos serán lugares preferentes de crecimiento de la fase emergente.

En la Figura 8 se esquematiza la sucesión de procesos, desarrollados durante la formación de partículas en soluciones homogéneas. Primeramente, las sales precursoras se disuelven y se producen las reacciones químicas causantes de las especies primarias de soluto, en consecuencia,  $\beta$  aumenta hasta alcanzar un valor crítico de sobresaturación. En este instante, las especies en solución se condensan eficazmente, y generan nuevas partículas con la formación de embriones o núcleos. Este proceso requiere un gasto de energía y ocurre debido a efectos cinéticos. La formación de los núcleos, usualmente, se describe como un proceso espontaneo en el cual los monómeros del soluto se asocian cuando estos colisionan entre sí con ciertas energías y orientaciones. Sin embargo, esta incorporación es reversible y los monómeros pueden volver a dispersarse en la solución. A bajos niveles de sobresaturación, el número de colisiones efectivas producidas entre dichos monómeros se reduce, lo cual forma

núcleos muy pequeños, tendiendo a redisolverse, llamados núcleos subcríticos. En cambio si el incremento del nivel de sobresaturación del sistema es suficientemente alto, el número elevado de colisiones por unidad de tiempo, genera irreversiblemente núcleos grandes, más allá de un cierto tamaño crítico, venciendo su tendencia a ser redisuelto (Figura 9).

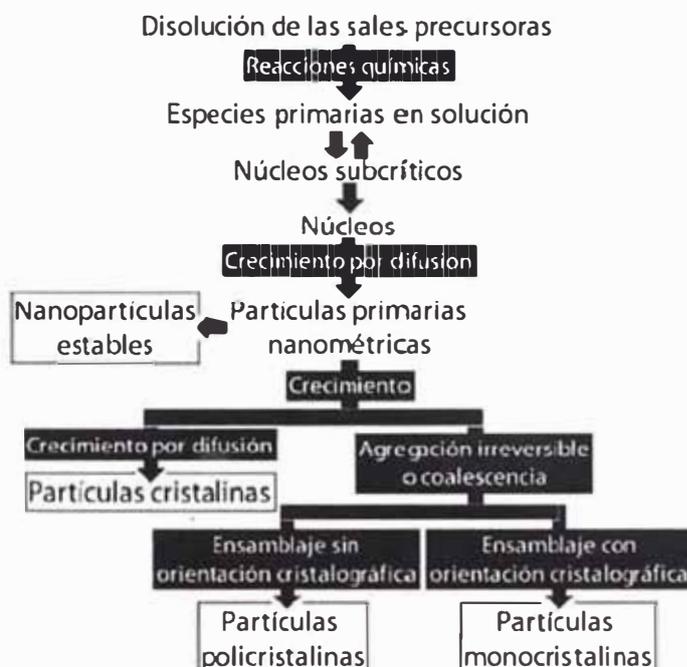


Figura 8. Etapas de la formación de partículas por precipitación química en soluciones homogéneas

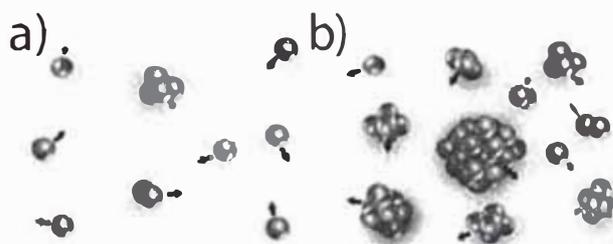


Figura 9. Representación esquemática de la formación de núcleos en solución a) pequeños niveles de sobresaturación, el número de colisiones efectivas entre las unidades de soluto es pequeño y se forman núcleos diminutos que tienden a redisolverse (núcleos subcríticos o embriones) b) Al aumentar el nivel de sobresaturación, el número de colisiones efectivas aumenta y genera núcleos.

Según la teoría clásica de nucleación, la variación de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , debida a la formación de un núcleo, viene dada por la suma de dos términos: la variación de la energía libre debida a la formación del volumen  $V$  del núcleo,  $\Delta G_{\text{vol}}$ , cantidad negativa cuando la solución esta sobresaturada, y la energía libre debida a la formación de la superficie del núcleo,  $\Delta G_{\text{sup}}$ , cantidad positiva. De este modo, se formula lo siguiente:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{vol}} + \Delta G_{\text{sup}} = -V/\Omega k_B T \ln \beta + \gamma a \quad (23)$$

Donde  $\Omega$  es el volumen molecular del material precipitado,  $k_B$  es la constante de Boltzman;  $T$  es la temperatura, y  $\gamma$  es la energía superficial libre por unidad de área, la cual caracteriza la *tensión interfacial* entre la superficie del cristal en formación y la solución sobresaturada en el núcleo. Se considera un mismo  $\gamma$  para describir la energía libre en toda la superficie del núcleo, al asumir que tiene caras cristalográficas equivalentes, de esta manera la ecuación (23) queda simplificada.

En nuestro análisis, por razones de sencillez, asumimos núcleos esféricos y con un radio  $r$ , de modo que la ecuación (23) puede reescribirse así:

$$\Delta G = 4\pi r^3/3\Omega k_B T \ln \beta + 4\pi \gamma r^2 \quad (24)$$

Según la ecuación (24), en la solución no-sobresaturadas ( $\beta < 1$ ),  $\Delta G$  es siempre positiva y crece con  $r$ , de modo que la precipitación química no es espontanea en estas condiciones. En cambio, cuando la solución esta sobresaturada, ( $\beta > 1$ ), la competencia entre los términos de superficie y de volumen da como resultado que  $\Delta G$  exhiba un máximo positivo,  $\Delta G_{\text{max}}$ , cuando el radio de los núcleos generados alcanza un valor critico  $r=r_c$ , según se puede observar en la Figura 10. Este máximo relativo de energía es la *energía de activación de la nucleación*.

Imponiendo la condición del punto crítico  $d\Delta G/dr=0$ , se obtiene  $r_c$  y en tanto la  $\Delta G_{\text{max}}$

$$r_c = 2\gamma\Omega / k_B T \ln \beta \quad (25)$$

$$\Delta G_{\text{max}} = 16\pi\Omega^2\gamma^3/3[k_B T \ln \beta] = 4\pi\gamma r_c^2/3 \quad (26)$$

Según la teoría descrita, la estabilidad de los núcleos en solución depende de su tamaño. Una vez generado un núcleo debido a la secuencia continua de colisiones efectivas de las monómeros del soluto, la energía libre debe reducirse. Por consiguiente, si el

volumen del núcleo alcanzado es inferior al volumen crítico,  $r < r_c$ , su disolución será energéticamente favorable; en cambio, si el núcleo ha alcanzado un volumen mayor al crítico,  $r > r_c$ , tenderá a crecer espontánea e irreversiblemente.

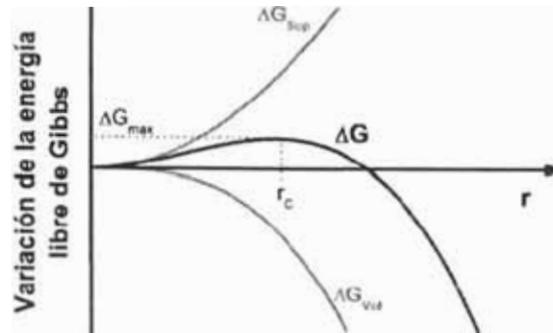


Figura 10. Dependencia de la energía libre de Gibbs asociada a la formación de núcleos esféricos, con respecto a un radio  $r$  en una solución sobresaturada.

### Modelo de LaMer

LaMer y Dinegar, plantearon un modelo en 1950,<sup>11</sup> donde se describe como varía la concentración de las especies en solución,  $C$ , con el tiempo, según van teniendo lugar las diferentes etapas de formación de las partículas.

Al alcanzar el radio crítico  $r_c$ , se obtiene la sobresaturación ( $\beta > 1$ ), generando la estabilidad de los núcleos en solución con el transcurso del tiempo, y así se van formando los cristales.

En una primera etapa, denominada de prenucleación o de inducción, se producen reacciones químicas, generándose las especies primarias de soluto (monómeros de soluto), luego se forman los embriones. Dependiendo de la sobresaturación, algunos embriones crecen hasta un tamaño suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico con la solución, reconociéndolos como núcleos;<sup>12</sup> se dice entonces que  $C$  alcanza el valor crítico  $C_{min}$ , necesario para empezar a formar núcleos con radios  $r > r_c$ . (Figura 11).

Durante la etapa de nucleación (tiempo de inducción), la solución experimenta una transición de un estado metaestable a un estado inestable. Conforme transcurre esta etapa la concentración  $C$  empieza a disminuir hasta alcanzar de nuevo el valor  $C_{min}$ . Posteriormente, las especies en solución restantes precipitan sobre la superficie de los

núcleos ya formados, creciendo hasta alcanzar concentraciones  $C$  próximos al valor crítico de solubilidad,  $C_{sol}$ , y  $\beta \approx 1$ . En esta etapa de crecimiento, dependiendo de las condiciones de la síntesis, pueden formarse nanopartículas primarias estables, o partículas con tamaños mayores. En este último caso, el aumento de volumen puede ocurrir por difusión, formándose partículas monocristalinas, sino también por aumento de su volumen promedio por agregación y coalescencia, dando lugar a crecimientos secundarios no considerados en el modelo de LaMer y Dinegar, obteniendo partículas monocristalinas de decenas y centenas de nanómetros, si las nanopartículas primarias se ensamblan con la misma orientación cristalográfica o partículas policristalinas si las nanopartículas primarias se ensamblan en orientaciones aleatorias o con alineamientos imperfectos (Figura 8).

\*Agregado > embrión o núcleo subcrítico => núcleo => sólido en crecimiento

Para tener partículas finales con características morfológicas uniformes, debe satisfacerse la condición general: las etapas de nucleación y crecimiento deben ser completamente separados.<sup>11</sup> Una buena separación de estas dos etapas se lleva a cabo si la tasa de formación de los núcleos es suficientemente alta. De ser así, la repentina nucleación rebaja rápidamente la concentración de las especies disueltas por debajo del nivel de nucleación,  $C_{min}$ , y es, por tanto una etapa corta, seguida por el crecimiento de los núcleos. Sin embargo, muchas veces resulta una situación ideal, pues ambas etapas suelen ocurrir en simultáneo.

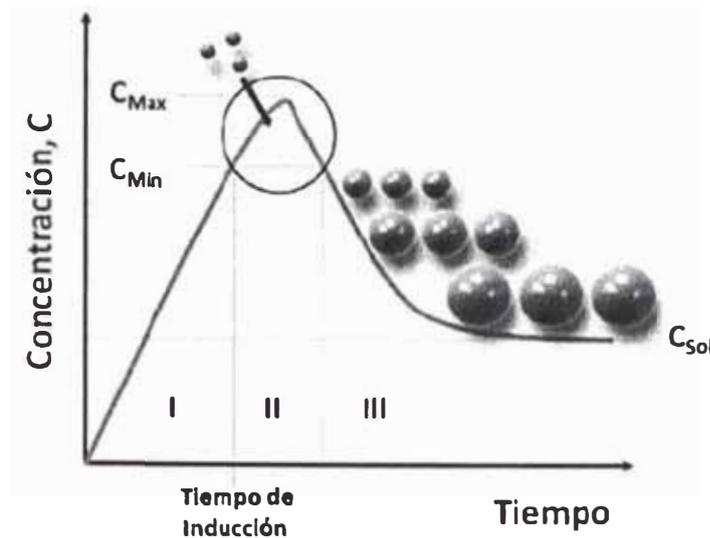


Figura 11. Modelo de LaMer-Dinegar:<sup>11</sup> dependencia de la concentración de las especies primarias en solución,  $C$ , con el transcurso del tiempo durante la cristalización de partículas en una solución homogénea. Pueden distinguirse tres etapas: 1) pre nucleación 2) nucleación 3) crecimiento por difusión.

## 1.8 CONTROL DE TAMAÑO Y FORMA DE LAS NANOPARTÍCULAS

Las partículas amorfas son generadas, debido a que no ocurre una nucleación en dos dimensiones sobre la superficie de la nanopartícula, por tanto los núcleos pueden crecer en cualquier dirección a una misma velocidad de crecimiento, y formar partículas esféricas. El ejemplo típico de este tipo de síntesis es el *método sol gel*. Sin embargo, el *método template*, controla satisfactoriamente la forma y tamaño de las partículas amorfas esférica, al detener el crecimiento por adsorción selectiva de una cara del cristal específica. Por ejemplo, un surfactante en el solvente forma una estructura hexagonal y una estructura laminar, etc., dependiendo de la concentración. Usando estas estructuras como *templates químicos*, pueden sintetizarse partículas con forma de barras, láminas, etc., Otros aditivos empleados para detener el crecimiento son aniones, aminas, ácidos carboxílicos, etc.

Cuando las partículas generadas son cristalinas, es importante mantener el balance entre la velocidad de nucleación y crecimiento. Si la velocidad de nucleación es mayor a la de crecimiento, las partículas generadas son esféricas policristalinas.

Para controlar el tamaño y forma de las partículas policristalinas, se toma en cuenta lo siguiente: controlar la velocidad de nucleación para incrementar la velocidad de

crecimiento de los núcleos o disminuir la agregación de los núcleos generados. El primero puede ser controlado, por ejemplo, desacelerando el suministro de materia prima o aumentando drásticamente la concentración de sobresaturación por adición de algún quelante; y el último caso puede ser controlado por adición de un dispersante o ajustando el pH de la solución, llevándolo más allá del punto isoeléctrico.<sup>13</sup>

Del modelo de LaMer y Dinegar, se plantea que una interdependencia entre las dos etapas (nucleación-crecimiento) puede emplearse en la modulación del tamaño, uniformidad y estructura cristalina del sistema. Además se deduce que un tiempo de inducción corto forma un número grande de núcleos con un subsiguiente decaimiento abrupto de  $C$ , y crecimiento de las partículas (por difusión) muy limitado. En cambio, si el tiempo de inducción es largo genera un número menor de núcleos y la concentración de solutos decaerá lentamente hasta alcanzar el valor de la concentración  $C_{sol}$ . Esto conlleva a un tiempo de crecimiento más largo y la obtención de partículas será más grande.

Por otra parte, una tasa de nucleación demasiado rápida, da lugar a una cantidad excesiva de núcleos, lo cual puede inducir procesos secundarios de crecimiento por agregación irreversible o coalescencia, según el carácter estérico del solvente y la presencia de agentes dispersantes adicionales en la solución. Asimismo, cuando la sobresaturación alcanzada es muy alta, la fase precipitada suele ser poco cristalina o incluso amorfa.<sup>8</sup>

## **1.9 ESTABILIZACIÓN DE UN SOL**

### **1.9.1 INTERACCIÓN SUPERFICIAL:**

Las finas partículas presentan diferentes fuerzas típicas como: fuerza van der Waals, fuerza electrostática repulsiva debida a la doble capa eléctrica; fuerza estérica debida el tamaño y forma de las moléculas que las rodean; y fuerza de solvatación. De las cuales, sólo las dos primeras son denominadas fuerzas DLVO.<sup>13</sup>

Un aspecto decisivo en la formación de partículas nanométricas de soluciones sobresaturadas es su estabilización en el medio.<sup>14</sup> La dispersión o estabilización es

básicamente por: estabilización repulsiva electrostática o estabilización estérica. En cada una de ellas y bajo ciertos parámetros se logra la suspensión del *sol*.

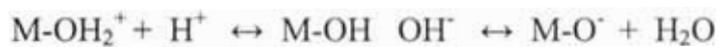
## A) ESTABILIZACIÓN ELECTROSTÁTICA

Este tipo de estabilización se logra con un ajuste en la interacción electrostática debida a la Doble Capa, mediante la cual es posible controlar los comportamientos de dispersión y agregación de las nanopartículas en un líquido, ver Figura 14(b).

### A.1 El mecanismo de carga de las partículas coloidales: <sup>13</sup>

Cuando las partículas se encuentran dispersas en la solución, sus superficies son más o menos cargadas. El mecanismo de carga se clasifica en: por grupo funcional sobre la misma superficie de la partícula; por adsorción de iones; y por sustitución isomórfica.

- (1) La carga por grupos funcionales: Cuando la superficie de la partícula tiene el grupo funcional tales como: -OH, -COOH y -NH<sub>3</sub>, la superficie será cargada por disociación en una solución acuosa. Por ejemplo óxidos de partículas como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adsorben moléculas de agua y forman grupos-OH en la superficie, tal como se muestra:



Donde M es el átomo metálico. Y dado un medio ácido/base la superficie del coloide puede adquirir carga estabilizándose electrostáticamente.

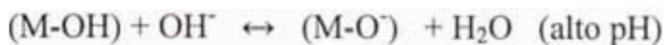
- (2) La carga por adsorción iónica: Para partículas de cristal AgI, la carga de la superficie es determinada por un exceso de cantidad de iones Ag o I adsorbidos en la superficie de la partícula. Este potencial de superficie  $\psi_0$  puede ser calculado por la llamada ecuación de Nernst:

$$\psi_0 = -(2.3KT/e)(pAg - pAg_0)$$

Donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura, e la carga elemental. Y algunas otras pocas partículas cristalinas como AgBr, AgCl, Ag<sub>2</sub>S, AgCNS, y BaSO<sub>4</sub> son cargadas por el mismo mecanismo. Para ello se tiene el punto de carga cero, dado por, pAg<sub>0</sub>.

- (3) La carga por sustitución isomórfica: Este mecanismo de carga es encontrado particularmente en arcillas minerales, donde hay defectos en las latitudes del cristal de las partículas; por ejemplo el  $\text{Si}^{4+}$  es sustituido por  $\text{Al}^{3+}$ , ese déficit de carga resulta la carga de la partícula. Este tipo carga no es afectada por el pH de la solución.

El caso de síntesis de óxidos metálicos en solución acuosa, se ajusta a la primera calificación. La superficie de las partículas de óxido recién formados tiende a coordinar moléculas de agua para luego formar grupos hidroxilos anfotéricos, cargados positivo o negativo dependiendo del pH del medio.



Donde el  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  se comportan como iones determinantes del potencial es decir, la base o el ácido ayudan a aumentar el potencial de carga superficial de las partículas creando una buena repulsión. Sin embargo, un exceso de los mismos podría tener un efecto contraproducente en la estabilidad de la suspensión, pues los iones libres no adsorbidos provocarían una compactación de la doble capa.

En general, se requiere llevar a un pH más allá del punto de carga cero PZC ( $\text{pH}_0$ ) en los óxidos, para aumentar el valor del potencial zeta y por ende el potencial superficial, de manera que las mantiene dispersas electrostáticamente. Para estos tipos de sistemas se dice que dependen del pH.

## A.2 Doble capa

Debido a las características dipolares y atributos iónicos, las partículas coloidales (incluyendo nanopartículas) suspendidas en solventes son cargados eléctricamente. Esta carga eléctrica neta en la superficie de la partícula causa la acumulación de cargas opuestas (contraiones) alrededor de esta, resultando en una doble capa eléctrica. Se explica entonces que la partícula con carga adquirida (positiva o negativa) atrae electrostáticamente un conjunto de contraiones por el principio de neutralización, formando la parte *fija de la doble capa*. La parte *difusa o móvil de la doble capa* consiste en iones de diferentes polaridades, extendidos en la solución. Por lo tanto, la doble capa definida por Stern, la constituyen dos partes, una interior con iones

adsorbidos fuertemente a la superficie, y otra región difusa con una distribución de iones determinada por el balance de fuerzas electrostáticas y movimiento térmico aleatorio, como se muestra en la Figura 12.

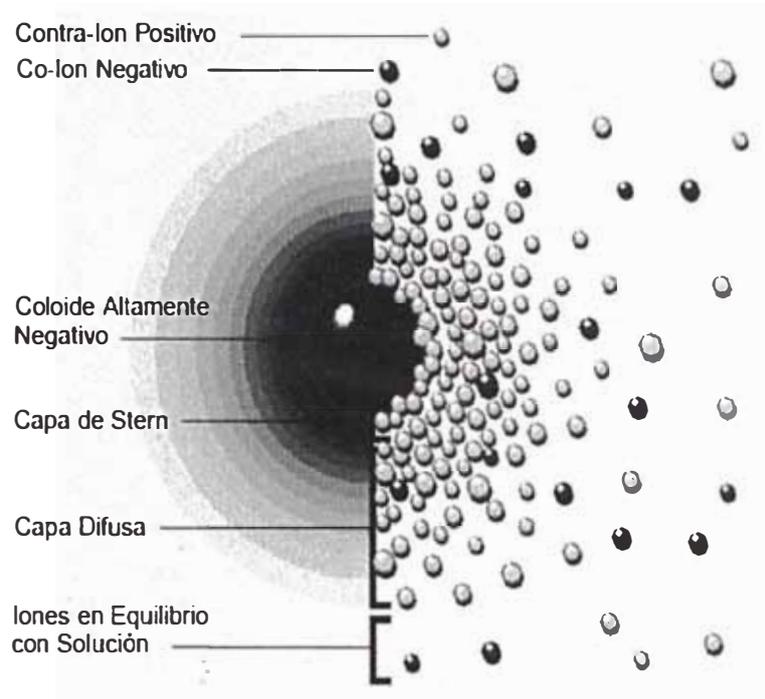


Figura 12. Esquematación de la doble capa del coloide. Sección izquierda muestra la densidad de carga relacionada a la intensidad de color. Y la sección derecha muestra la disposición de iones alrededor del coloide.

El potencial eléctrico de valor máximo entre el coloide y su atmósfera cargada, relativo a la solución es llamado *potencial de superficie*, el cual disminuye gradualmente con la distancia, como resultado de la disminución en la densidad de carga y aproximándose a cero fuera de la capa difusa. Otro potencial es denominado *potencial zeta*, donde se unen la capa difusa y la capa de Stern, (Figura 13).

La caída del potencial y la distancia desde el coloide, es un indicador de la fuerza repulsiva, porque controla el comportamiento debido a cambios en el potencial de la superficie y las fuerzas de repulsión existentes entre los coloides.<sup>13</sup>

La alta carga en la superficie, genera un rango alto de repulsión óptimo para dar estabilidad a las partículas en un periodo de tiempo razonable. De otro lado una floculación de las partículas ocurre si existe un potencial de superficie bajo o alta fuerza iónica, haciendo que la barrera de repulsión desaparezca.<sup>13</sup>

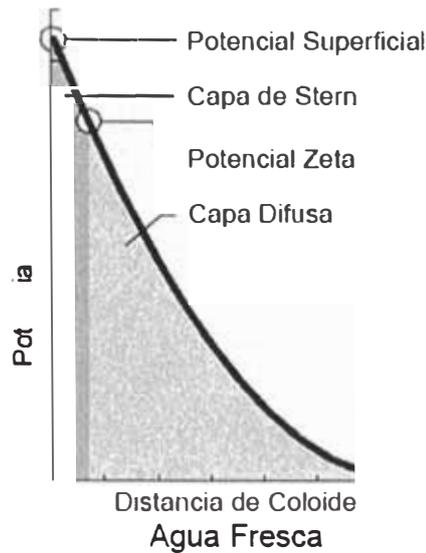


Figura 13. La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende del nivel de coloides en solución. En agua fresca, la gran doble capa permite una buena aproximación del potencial superficial.

El punto de carga zero PZC, se determina cuando el potencial zeta del sistema resulta nulo, es decir no hay variación positivo o negativo del potencial producto de variar el pH en la solución e indicara la neutralidad del sólido.<sup>15</sup> El punto de carga cero PZC es característico para cada sistema del metal en estudio y su correspondiente pH característico. Se han determinado experimentalmente PZC de ciertas partículas de óxidos metálicos, con la intención de estabilizar el sistema coloidal, dejando cargada la superficie. Ver Tabla 2.

Tabla 2. Valores de PZC. En la parte superior se muestra los intervalos de pH de óxidos metálicos según su valencia y el parte inferior el pH característico del óxido de un metal.

Tipo de óxido	PZC
M <sub>2</sub> O	11,5 < pH < 8,5
MO	< pH < 12,5 6,5
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< pH < 10,5
MO <sub>2</sub>	0 < pH < 7,5
M <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MO <sub>3</sub>	pH < 0,5

<i>Ejemplos de óxidos</i>	PZC
MgO	12
FeOOH	6,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,4
SiO <sub>2</sub>	2,5
SnO <sub>2</sub>	4,5
TiO <sub>2</sub>	6

### B) ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA:<sup>13</sup>

Se trata de superficies coloidales con capas adsorbidas de moléculas de agua polarizadas, iones hidratados, surfactantes, polímeros entre otros.

Estas moléculas generan estabilidad térmica y reducen la alta tensión del sistema nanoparticulado, por la barrera estérica que las mantienen separadas y aseguran su dimensión nanométrica, ver Figura 14 (b).

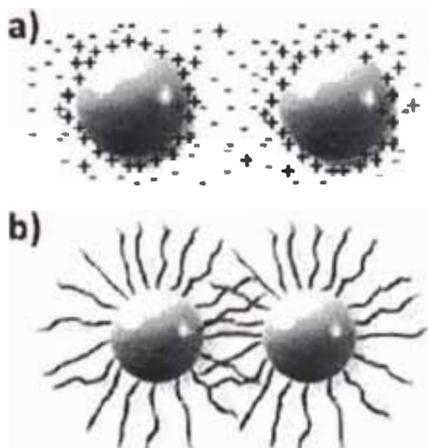


Figura 14. Tipos de estabilidad coloidal (a) estabilización electrostática (b) estabilización estérica.

Frecuentemente se ha visto una limitación en la dispersión de nanopartículas por creación de un potencial eléctrico de superficie, al ajustar el pH; por lo tanto, se recurre muchas veces a adicionar largas moléculas al sistema, que serán luego adsorbidas sobre las nanopartículas.

En caso de surfactantes adsorbidos se considera la carga, hidrofobicidad, estructura, etc. Si la superficie de la partícula es hidrófoba, la zona alifática del surfactante es adsorbido sobre la superficie, quedando la cabeza polar orientado a la solución afín. La dosificación de surfactantes es también importante y conocida como concentración mínima miscelar CMC, necesaria para estabilizar el sistema. De manera similar para los polímeros se busca añadir la cantidad suficiente, propiedad química, estructura y peso molecular aproximado de 10,000uma. Se puede tener un caso conjunto, denominado electrolito polimérico, el cual posee grupos funcionales disociables, generando ambos efectos estabilizantes: estabilización electrostática por repulsión y estabilización estérica.

### **1.9.2 PEPTIZACIÓN:**

Es el proceso, por el cual lleva una sustancia precipitada, de regreso a su estado coloidal. Esto es realizado por adición de un electrolito, denominado peptizante o agente dispersante. La peptización puede lograrse por las siguientes maneras:

Por adición de un electrolito.

Por lavados de precipitado.

El proceso de peptización puede ser mejor explicado por la adición de un electrolito. En la mayoría de los casos, un compuesto quelato se forma entre la partícula y el agente peptizante.<sup>1</sup>

## Bibliografía

1. A. Goel, Colloidal Chemistry, p. 1, 2, 11,12, (2006).
2. Willem Norde, Colloids and Interfaces in Life Sciences,p. 3, (2004).
3. Hiromitsu Kozuka, HANDBOOK of SOL-GEL SCIENCE and TECHNOLOGY, *Processing,Characterización and Applications*.Vol 1, p. 8-9, (2006).
4. Sol gel synthesis of manganese oxide material possessing octahedral structure, Canadian Patent, 2160409, p. 538-14, (1972).
5. Tokeer Ahmad,Kandalam V. Ramanujachary, Samuel E. Lofland and Ashok K. Ganguli, Nanorods of manganese oxalate: a single source precursor to different manganese oxide nanoparticles (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Journal of materials Chemistry(inpress).1 4 , p. 3406 - 3410, (2004).
6. J. Livage, M. Henry y C. Sanchez, SOL GEL Chemistry of transición metal oxides. Vol 8,p. 261,262, 265-274, 279-286, (1988).
7. C. N. R. Rao, A. Mu"ller, A. K. Cheetham (Eds.), The Chemistry of Nanomaterials, Vol. 1, p. 98-99, (2004).
8. Jean-Pierre Jovilet , Metal Oxide Chemistry and Synthesis,3era Ed., p. xii, 14-19, 25,29, 37-39, 190-200, (1994).
9. A. Dirksen and T. A. Ring, Fundamentals of crystallization: Kinetic effect on particle size distributions and morphology. J. Chemical Engineering Science.46, p. 2389-2427, (1991).
10. R. Boistelli and J. P. Astier. Crystallization Mechanisms in Solución. J. Crys. Grow. 90, p. 14-30, (1988)
11. V. K. La Mer and R. H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. J. Am. Chem. Soc. 72, p. 4847-4854, (1950).
12. Internet: <http://www.textoscientificos.com/quimica/cristales/crecimiento-cristales>, (13-06-2010).
13. Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama, NANOPARTICLE TECHNOLOGY HANDBOOK, 1era ed. Elsevier, p. 77, 115, 127, 139, 141, 143-145,160, 188-189, (2007).

14. Wiley-Vch, Weinheim, Clusters and Colloids: From Theory to Applications, G. Schmid (Ed.), (1994).
15. Internet: <http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf>, 4-12, (22-05-2009).

## **CAPÍTULO 2**

### **COMBUSTIÓN CATALÍTICA Y CATALIZADORES PARA LA ELIMINACIÓN DE COV's**

#### **2.1 CONTROL EN LAS EMISIONES DE COV'S**

La reducción de compuestos orgánicos volátiles (COV's) provenientes de actividades domésticas e industriales atrajo el interés de muchos investigadores por el impacto ambiental en el aire y biosfera.

Supone como primera acción preventiva, un cambio en la mentalidad de los ciudadanos y casi siempre un coste económico debido a la sustitución de algún producto y segundo, la minimización de las emisiones. Tanto el cambio de hábitos en la ciudadanía como el coste, no serán asumidos por propia voluntad, por lo cual el Estado regula y estimula a través de leyes, normas y reglamentos.

Medidas preventivas primarias:

Estas medidas controlan las emisiones, mediante la reformulación en la producción y distribución industrial que comprende el proceso y rediseño parcial o completo de las instalaciones para minimizar la emisión de COV's.<sup>1</sup> Estas medidas son las más efectivas, pero su aplicabilidad puede estar limitada, pues la estructura de costos de los procesos está optimizada, con bajo margen para la innovación tecnológica. Por lo demás, son totalmente recomendadas porque previene una posible contaminación antes de iniciar todo proceso.<sup>2</sup>

Medidas preventivas secundarias:

Estas medidas se aplican en caso extremo, cuando la contaminación se esta produciendo, de manera que ofrecen un control para minimizar sus efectos al ambiente. Normalmente se incorporan al final de la línea del proceso; para reducir la contaminación.<sup>2</sup>

Las tecnologías más habituales son las del tipo "end of pipe", las cuales eliminan el compuesto del gas emitido a la atmósfera. Numerosos estudios,<sup>1,3,4</sup> concluyen que las principales tecnologías son: incineración térmica, combustión catalítica, adsorción y condensación.<sup>5</sup> Las dos primeras son destructivas, porque los COV' como identidad

propia se erradican por completo y tenemos las restantes como no destructivas, por lo que es posible en este caso la recuperación. Elegir una técnica destructiva o no destructiva es función del beneficio a obtenerse, al recuperar el COV, por su valor y concentración.<sup>6</sup> Expondremos brevemente cada una de ellas:

Oxidación térmica. Su principal inconveniente son las altas temperaturas, pudiendo llegar hasta los 850°C,<sup>4</sup> con el consecuente coste económico, contaminación térmica y producción de NO<sub>x</sub> térmicos.

Oxidación catalítica. Repercuten en un ahorro de energía, permiten trabajar con menor cantidad de O<sub>2</sub>,<sup>4</sup> y se obtienen muy bajos niveles de formación de NO<sub>x</sub>. Se pueden emplear cuando los flujos o concentraciones son variables. Su principal inconveniente son los costes y el envenenamiento del catalizador. Por eso debe utilizarse para corrientes limpias de partículas, metales pesados, compuestos sulfurados, clorados, y de alto peso molecular.

Condensadores. Se utiliza la condensación criogénica cuando los COVs tengan un punto de ebullición superior a (50°C) o relativamente alto (> -150°C), concentraciones relativamente altas (5.000 ppm) y cuando se tenga interés económico en reutilizar algunos COV's. Consiste en licuar los COV's para separarlos del aire.

Adsorbedores. Se utiliza como adsorbente carbono activado aunque se puede extender a sílica gel, alúmina o zeolitas. El carbono necesitaría ser regenerado periódicamente constituyendo su principal inconveniente, además de no alcanzar a eliminar el compuesto por completo y sólo mitigan su presencia. Sin embargo, esta técnica es muy usada para la minoración de malos olores.

Evaporadores. No se usan con frecuencia porque son menos efectivos respecto de otras tecnologías, son más utilizados en recuperación de compuestos inorgánicos.

Biofiltros. En un lecho de compost, los microorganismos convierten los COV's en CO<sub>2</sub>, agua y sales minerales. Su uso es limitado por las condiciones térmicas de trabajo de los microorganismos.

Separadores de membrana. Utilizan una membrana polimérica semi-permeable.

Oxidación ultravioleta. Utiliza oxidantes basados en oxígeno, como el ozono, peróxidos,  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}^-$  para convertir los COV's en  $\text{CO}_2$  y agua en presencia de luz UV.

Reactores destructivos de Corona. Se basa en generar electrones energéticos en un reactor de alta intensidad donde chocan con los COVs para producir compuesto no reactivos como  $\text{CO}_2$  y agua.

Tecnología de plasma. El acoplamiento de esta tecnología a la eliminación de COVs todavía se está desarrollando.

La combustión catalítica ha resultado ser la técnica más conveniente y la más recomendada en la actualidad por no requerir altas temperaturas como la térmica ( $< 500^\circ\text{C}$ ), disminuyendo el coste energético, menor formación de  $\text{NO}_x$ , CO y otros productos de combustión incompleta, con sus consecuencias al medioambiente.<sup>7</sup>

Mediante la Figura 15, se resumen las técnicas para el control de COV's incluyendo en ellas las medidas preventivas predichas.<sup>2</sup>



Figura 15. Principales técnicas principales para control de COV's.

Para elegir la forma de control hay que tener en cuenta varios factores:<sup>1</sup>

Reciclar materiales, presenta la oportunidad de reducir costes, tanto en este proceso como en otros.

Variación del caudal y de la concentración de COV

Concentración media de orgánicos

Diversidad de COV's presentes

Límites inferior y superior de inflamabilidad de la mezcla COV-aire  
Temperatura de descarga de los gases  
Presencia de otros contaminantes  
Localización y mantenimiento  
Pérdida de carga impuesta por el sistema.

La legislación sobre compuestos orgánicos volátiles COV's ha incluido acuerdos internacionales, y normativa nacional. Los grandes convenios y tratados internacionales coordinan líneas de trabajo consideradas en las legislaciones nacionales. Las medidas preventivas actúan limitando las emisiones en su origen (procesos industriales, domésticos, transporte) y estableciendo criterios de calidad atmosférica; por nombrar tenemos el *Convenio de Estocolmo* en el cual diversos gobiernos, incluido el Perú se encuentra adscrito a partir del 23 de mayo del 2001, comprometiéndose a elaborar un Plan para el cumplimiento de las obligaciones emanadas del mismo como País Parte, orientado a desarrollar una gestión ambiental racional de los COV's.<sup>8</sup>

Con el fin de evitar un mayor impacto de COV's al ambiente y mejorar la eficiencia de los procesos se hace uso de los siguientes términos: BAT (por su acrónimo en inglés best available techniques) y BEP (por su acrónimo en inglés best environmental practices). Siendo ambas necesarias de aplicar por aquellos gobiernos que firmaron tal compromiso.

Las Técnicas BAT se orientan hacia los siguientes aspectos:<sup>9</sup>

- Evitar las emisiones globalmente.
- Minimizar las emisiones donde no sea posible evitarlas.
- Requerir el uso de todas las tecnologías adecuadas de recuperación y reciclado allí donde se produzcan las emisiones. En conjunto poner en acción el reciclaje, la recuperación y reutilización.

Las Técnicas BEP, prestan especial atención a:<sup>10</sup>

- Determinar los peligros ambientales que ocasione el producto, su producción, uso y eliminación final.
- La sustitución por actividades o sustancias menos contaminantes.
- Mantener un avance y evolución de los conocimientos científicos y su entendimiento.

- Implicancia social y económica.
- Mejoramiento de la gestión de desechos con miras a poner fin a la incineración de desechos a cielo abierto.

## **2.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

La catálisis heterogénea trata del estudio de los fenómenos físico-químicos originados cuando un material extraño (catalizador) actúa sobre otras sustancias (reactantes), por aproximación a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando en ellas su velocidad (actividad) y dirección (selectividad) de transformación en los diferentes productos viables termodinámicamente.

En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos. Es común tratarse de un catalizador sólido y los reactantes gaseosos, entrando en contacto con la superficie del catalizador.<sup>11</sup>

**2.2.1 CATALIZADOR:** Un catalizador incrementa la velocidad de una reacción avanzando hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, define a una reacción como diferentes procesos cíclicos que ocurren sobre un sitio activo del catalizador, en el que se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continua el ciclo.

Un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, la cual está determinada por la termodinámica química; y su papel está restringido a la aceleración de la velocidad de una determinada reacción, o la inhibición de reacciones no deseadas.<sup>11</sup>

## **2.3 CATALIZADORES COMUNES PARA LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE COV's:**

La capacidad de un material para actuar como catalizador, en un sistema determinado, depende de su naturaleza química. La catálisis heterogénea en particular involucra las propiedades químicas específicas de la superficie del material escogido.

Los catalizadores más usados en una reacción oxidativa son metales nobles y óxidos metálicos (simples, dobles, perovskitas, arcillas). Para oxidaciones completas se utilizan, exclusivamente los metales nobles, mientras que los óxidos de metales de transición tienen aplicación tanto en oxidación total como parcial.

La cinética y mecanismos de oxidación se han venido estudiando extensamente en óxidos metálicos; existiendo una correlación entre la velocidad de oxidación y la fortaleza del enlace metal-oxígeno.<sup>11</sup>

A continuación detallamos las características más resaltantes en ambos tipos de catalizadores antes mencionados:

(A) Metales Nobles: Las reacciones de combustión de COV's se realizan sobre metales nobles por su alta eficiencia respecto a otros materiales. Los metales nobles frente a los óxidos metálicos son generalmente más activos por su mayor actividad específica, mayor resistencia a la pérdida de actividad a temperatura por debajo de 500°C y una menor desactivación por azufre, en general son menos susceptibles al envenenamiento si se compara con los óxidos básicos y su aplicación como catalizadores de oxidación siempre ha estado favorecida. Como desventaja, los metales puros presentan una rápida sinterización a temperaturas del orden de 500-900°C, pérdida por volatilidad y oxidación irreversible. Considerando su alto costo y escases, los Pt y Pd, son los más usados de los metales nobles. La dispersión de estos sobre un soporte adecuado aumenta no solo la actividad por aumento de la superficie activa sino también la estabilidad térmica (resistencia a la sinterización) por la interacción con el sustrato.<sup>12</sup>

(B) Oxidos metálicos simples: Los óxidos metálicos cubren los grupos III-B-IIB de la tabla periódica (3-12), se caracterizan por su alta movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. La principal ventaja de los óxidos metálicos sobre los catalizadores nobles es el bajo costo, que en la mayoría de casos tiene el material de partida, además la formación de óxidos de nitrógeno pueden disminuirse usando algunos óxidos metálicos.<sup>12</sup> Por otro lado, si se seleccionan las composiciones adecuadas se puede lograr estabilidades térmicas muy altas, lo cual es muy deseable para el tipo de aplicación aquí planteada. Sin embargo, su baja actividad específica y las consecuentes altas temperaturas de ignición de los óxidos metálicos respecto a los metales nobles son su principal desventaja. En general, para tener una alta actividad oxidativa se requiere

óxidos con iones metálicos con más de un estado de valencia y que puedan participar en ciclos de oxido reducción.<sup>11</sup>

Referido a la conductividad es apreciable al incrementarse la temperatura; la semiconductividad puede ser intrínseca o inducida por la creación de vacíos catiónicos y aniónicos. Los óxidos metálicos se clasifican en semiconductores tipo n, semiconductores tipo p y aislantes.<sup>12</sup>

-Los de tipo p: Son deficientes en electrones en la celda y conducen electrones por medio de “huecos” positivos; son generalmente activos como catalizadores de oxidación, pues la adsorción del oxígeno ocurre más fácilmente, pues los electrones pueden ser removidos con facilidad de los cationes metálicos para formar especies activas como  $O^-$ , inverso a los tipo n.

Los óxidos tipo p son más activos como catalizadores de oxidación debido a la formación de las especies  $O^-$  más reactivas que las  $O^{2-}$  durante la reacción, siendo así la oxidación más profunda.

-Los de tipo n: Son mayormente inactivos como catalizadores en reacciones de oxidación pues su conductividad está determinada por electrones cuasi libres, resultado de un exceso de electrones en su celda y por tanto poca movilidad electrónica. Los óxidos tipo n pierden oxígeno con facilidad calentando el aire, inverso a los tipo p.

-Los aislantes: Tienen muy baja conductividad debido a la estricta estequiometría de la relación M-O en la celda y por lo tanto muy baja movilidad electrónica. La ausencia de conductividad excluye este tipo de mecanismos conductores en la quimisorción y en la catálisis; así mismo resultan inactivos como catalizadores pero pueden ser empleados como soportes catalíticos (p.e.  $SiO_2$ ).

Los aislantes son generalmente caracterizados por su acidez, siendo efectivos en mecanismos de carbanión. Las reacciones beneficiadas con este tipo de catalizadores son: deshidratación, ruptura, polimerización, alquilación e isomerización. Los catalizadores sólidos aislantes ácidos como:  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3-SiO_2$ , zeolitas; se presentan como un reemplazo para los utilizados en reacciones homogéneas:  $H_2SO_4$ , HF, lo que es una ventaja ambiental importante. Los aislantes son generalmente irreducibles.<sup>11</sup>

En tanto se han estudiado combinaciones adecuadas de mínimo dos óxidos metálicos dando los llamados óxidos mixtos, con el fin de mejorar en muchos casos, propiedades como la estabilidad térmica en aplicaciones que requieran altas temperaturas. En forma específica se ha estudiados los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita  $ABO_3$ , compuestos con mayores perspectivas para la combustión de hidrocarburos. Donde A puede estar representadas por lantánidos como: La, Ce, Pr o Nd; o metales alcalinos como: Ba, Sr o Ca. Los metales de transición como: Co, Fe, Mn, Cr, Cu o V; o metales nobles: Pt, Pd o Rh; están localizados en la posición B.<sup>11, 12</sup>

Si bien el 75% de las aplicaciones para la eliminación de COV's son basados en metales nobles, por ser generalmente más activos respecto a los óxidos de metales de transición. Sin embargo, diversos autores reportan mayor actividad de estos compuestos respecto de los metales nobles. Es el caso por ejemplo del  $LaCoO_3$  con una actividad equivalente a la del  $Pt/Al_2O_3$  para conversiones mayores al 50%.<sup>11</sup> Es decir para casos específicos de conversión de cierto grupo de COV's puede resultar eficiente.

La clasificación de los óxidos metálicos según Golodets,<sup>13</sup> serán de acuerdo a su estabilidad durante la catálisis oxidativa, como sigue:

Los más estables ( $\Delta H^\circ_{298} > 65$  kcal/mol de O) son los óxidos de los metales alcalinos y alcalinos térreos como Sc, Ti, V, Cr, Mn los actínidos Ge, In, Sn, Zn y el Al.

Los óxidos con estabilidad intermedia ( $\Delta H^\circ_{298} = 40-65$  Kcal/mol de O) comprende a los óxidos de Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb.

Los óxidos menos estables ( $\Delta H^\circ_{298} < 40$  kcal/mol de O) son de los metales nobles como Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Au y Ag.

Según esta clasificación los metales que no forman óxidos estables son fácilmente reducidos durante las reacciones de oxidación a temperaturas moderadas. Su mecanismo de oxidación, incluso cuando estos metales están soportados en óxidos refractarios, se debe sólo al  $O_2$  proveniente de la corriente de gas. En el caso de los óxidos metálicos con estabilidad media a alta, el oxígeno de su estructura de celda se considera como parte del mecanismo de oxidación como es el caso de la oxidación de hidrocarburos.

Asimismo está relacionada con la fuerza de adsorción de COV y O<sub>2</sub> sobre el catalizador de quimisorción intermedia, siendo los tiempos de residencia de los reactantes suficientes, para la interacción química. Si la fuerza de adsorción es alta entonces se produce un bloqueo de los sitios catalíticos (envenenamiento) y si es baja; solo una parte pequeña de la superficie participa en el proceso catalítico y por tanto, la actividad disminuye.

#### (B.1) Óxidos metálicos y el rol del oxígeno en la oxidación de COV's:

En general tenemos entre los principales óxidos metálicos correspondientes a metales como: Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu y V para la oxidación de COV's.<sup>14</sup> Las reacciones de oxidación profunda con estos óxidos metálicos, se consideran catalizadas por los oxígenos estructurales. En esta alta actividad oxidante, requiere iones metálicos que pueden asumir más de un estado de oxidación y pueden participar en ciclos de óxido – reducción. La transición de los estados iónicos debe ocurrir con el suficiente potencial electroquímico (aspecto termodinámico) y la transición entre dichos estados con la suficiente velocidad (aspecto cinético).

En general los catalizadores sólidos de óxidos, durante la reacción, son capaces de generar especies de oxígeno (O<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup> y O<sup>-</sup>) sobre la superficie. Su reactividad, intercambiabilidad, y eficiencia de regeneración, juega un rol importante en la determinación de su actividad.

Las especies O<sub>2</sub><sup>2-</sup> y O<sup>-</sup>, propuestos, son los activos para la captura de hidrógeno de muchos hidrocarburos en las reacciones de oxidación.

Cuando las moléculas de hidrocarburos son adsorbidas en la superficie sólida de los óxidos metálicos se produce óxidos de carbono bajo una secuencia de pasos por oxidación consecutiva, favorecidas cuando la concentración superficial de oxígenos es alta. Por consiguiente, en las reacciones de oxidación completa, las especies de oxígeno adsorbido juegan también un papel importante.

Durante esta catálisis, el metal puede ser reducido por los hidrocarburos y reoxidados por oxígeno. Esto puede ciclar entre dos o más estados de oxidación y de este modo operar en un ciclo redox (Mecanismo Mars-van Krevelen). Sin embargo, el mecanismo de trabajo catalítico puede involucrar muchos pasos en un número de reacciones

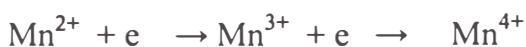
consecutivas y paralelas. Debido a su baja versatilidad y baja toxicidad, el  $\text{MnO}_x$  ha recibido por este motivo la atención de muchos investigadores.<sup>14</sup>

## 2.4 PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL ÓXIDO DE MANGANESO:

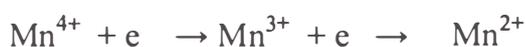
Los óxidos de metales de transición se han estudiado para observar su desempeño en la oxidación total de hidrocarburos y CO. Entre estos, los que en la actualidad llaman más la atención son los óxidos metálicos complejos,<sup>11</sup> como lo es el manganeso al formar óxidos de manganeso en un amplio rango de fases cristalinas y estequiométricas ( $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ); donde los átomos de manganeso se encuentran en varios estados de oxidación. La reacción catalítica de oxidación se da por la consecutiva oxidación de las especies adsorbidas en la superficie.<sup>14</sup>

De manera general; para tener una alta actividad oxidativa, el óxido requiere iones metálicos que puedan tener más de un estado de valencia y participen en ciclos de óxido-reducción.

Así tenemos a los diferentes óxidos  $\text{MnO}_x$ ,<sup>2</sup> compuestos con una estructura típica de bertolita que contienen oxígenos de red lábiles. **Sus propiedades catalíticas son atribuidas a la capacidad del manganeso para formar óxidos con variados estados de oxidación ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  o  $\text{MnO}$ ), y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina.** Debido a la labilidad de su enlace con el oxígeno, Mn es capaz de actuar tanto como agente reductor:



O como agente oxidante:



En ambos casos actúan como componente activo en el sistema redox.

Ahora bien, experimentalmente se ha visto que controlando la temperatura, el periodo de tratamiento térmico y la composición de la atmósfera, se puede esperar diferentes óxidos de manganeso, concretamente  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\gamma\text{-MnO}_2$  y  $\text{MnO}$ ; por ejemplo, a temperaturas de calcinación bajas la formación de la fase

MnO<sub>2</sub> es mayoritaria, mientras a mayores temperaturas de calcinación se ven favorecidas las fases Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>2</sup>

A continuación se explica algunos aspectos que hacen del óxido de manganeso atractivo para estudios en catálisis oxidativa:

Los catalizadores con valencia mixta como el Mn, de acuerdo con Zener tiene sus redes sólidas de iones íntimamente acoplados con otros metales (Mn-Cu, Mn-Ce, Mn-Bi, Mn-Ni, etc), en diferentes estados de oxidación, facilitando las interacciones de intercambio de electrones d-d, que controlan la disponibilidad de electrones (paramagnetismo) en el catalizador. La exposición de tales cuplas de iones en la superficie, generan un ambiente de movilidad electrónica necesario para obtener una mejor actividad redox en la superficie del catalizador, en otros casos también se le puede atribuir al cambio estructural.<sup>2</sup>

Los cambios en el paramagnetismo atribuidos a los cambios en una, o todas de las siguientes propiedades de los centros magnéticos (iones metálicos): (i) Estado de oxidación (ii) Interacciones de intercambio de electrones (iii) densidad (dilución); cambios en estas propiedades condicionan la capacidad de electrones en los materiales.<sup>2</sup>

El óxido de manganeso resulta interesante al presentar una alta concentración de centros donadores de electrones, debido a que especies ricas en electrones (O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>) formadas durante la adsorción de oxígeno. Las especies O<sup>-</sup> son las que proveen una oxidación completa.

Se ha reportado que Mn bajo la forma de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una mayor capacidad de adsorción de oxígeno por ser un semiconductor tipo-p, de mayor performance catalítica respecto a semiconductores tipo-n o aislantes.<sup>2</sup>

Otras propiedades catalíticas de los óxidos de manganeso son del tipo estructural, pues generan sólidos con iones de manganeso con más de un estado de oxidación, y estructuras sólidas amorfas o poco cristalinas, las cuales poseen vacancias que favorecen las reacciones de combustión.<sup>2</sup>

## 2.5 FACTORES QUE AFECTAN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA COMBUSTIÓN

Frecuentemente los catalizadores disminuyen su actividad según se utilizan. En ocasiones la desactivación es muy rápida, del orden de segundos, y otras es tan lento que la regeneración o sustitución del catalizador solo es necesaria después de emplearlo durante varios años. En cualquiera de los casos, los catalizadores que se desactivan con el tiempo es necesario regenerarlos o sustituirlos en algún momento. A continuación se menciona las causas por las cuales ocurre una desactivación del catalizador:

- (a) Ensuciamiento: Se refiere al fenómeno por deposición física de coque y de materiales inorgánicos, usualmente metales y sus compuestos; actúa bloqueando los centros activos y/o tapando la entrada de poros. El ensuciamiento extenso y pesado puede resultar en la desintegración de las partículas de catalizador y en el taponamiento del espacio vacío en el reactor, aumentando la caída de presión, determinando la regeneración del catalizador sucio.<sup>11</sup> Como característica de este tipo de desactivación; suele ser rápida.<sup>16</sup>

Por coque, se refiere a todo un conjunto de sustancias carbonáceas de estructuras variando desde las altamente cristalinas hasta las amorfas (grafito), producidas por reacciones superficiales de sobre craqueo o de pirólisis de hidrocarburos.<sup>11</sup>

En catalizadores metálicos y óxidos metálicos se ha visto la interrupción por depósitos de carbón durante cierta temperatura de reacción y esto influye en la actividad catalítica. A pesar de esto, para la oxidación de COV's, los óxidos metálicos entre los más utilizados (Fe, Co y Ni) han presentado menos tendencia a depósitos de carbón respecto de los catalizadores metálicos. Sin embargo cuando el estado de valencia es reducido a cero, ellos comenzarán a formar depósitos según numerosos estudios llevados en NiO. Para reducir estos depósitos se han dopado tales óxidos con metales alcalinos Li, Na, K u óxidos de La, Mg, Ce, Y y Sm; que mejore la resistencia al depósito de carbón. Estos aditivos también mejoran la dispersión y estabilidad térmica del catalizador.

Los catalizadores de  $MnO_x/Al_2O_3$  y  $CeO_x/Al_2O_3$  se mantienen libres de carbón bajo condiciones catalíticas. Esto es atribuible a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno de parte del  $MnO_x$  y  $CeO_x$ . confirmando su eficiente

oxidación de carbón en la superficie. Por lo tanto, para la catálisis oxidativa es importante considerar también un alto grado de dispersión y/o mejora de las fases de óxido metálico para lograr una buena actividad y no depósitos de carbón.<sup>14</sup>

- (b) Resistencia a la sinterización: La sinterización es la pérdida de actividad por transformación estructural de la superficie catalítica total, del agente catalítico o del soporte debido a incrementos de temperaturas locales o al medio reactivo.

En catalizadores con centros activos metálicos suele ocurrir este fenómeno, que consiste en la aglomeración y crecimiento de los cristales del metal durante la reacción. Este crecimiento ocasiona la reducción de la superficie metálica y, por tanto, un descenso en la superficie metálica accesible y el número de centros activos. La sinterización es positiva cuando la mezcla reactiva es oxidante o contiene vapor de agua. Es independiente de las sustancias que intervienen en la reacción y el catalizador no puede ser regenerado.<sup>17</sup>

Los óxidos metálicos respecto a los metales son más resistentes a la sinterización, y esto fue uno de los factores contribuyentes a la aplicación en este trabajo de óxidos de Mn. Los sistemas catalíticos basados en metales y óxidos metálicos generalmente se desactivan a temperaturas arriba de  $\sim 700$  °C mostrando sinterización y pérdida de la fase activa.<sup>14</sup>

- (c) Envenenamiento: Es la pérdida de actividad por adsorción química de reactivos, productos o impurezas presentes en el alimento y que ocupan los centros catalíticos activos; es decir la superficie de un catalizador se modifica lentamente por quimisorción sobre los centros activos de sustancias y son difíciles de separar. El veneno es aquella sustancia depositada sobre la superficie del catalizador, disminuyendo su actividad.<sup>16</sup>

La adsorción química de los agentes desactivantes “venenos” puede ser reversible es decir, el catalizador puede ser regenerado caso contrario sería irreversible.

Los venenos son específicos para determinados catalizadores, dependiendo de las fuerzas de adsorción de las sustancias que compiten por los sitios activos; por

ejemplo el oxígeno es un reactante en la oxidación del n-hexano, pero un veneno en la síntesis del amoníaco.

Los tipos de impurezas que actúan como venenos, dependen de la naturaleza química de la impureza y del sitio activo, pues una quimisorción fuerte es la principal característica de la acción por envenenamiento así se tengan en niveles bajos. Por esta razón, se designa como veneno a la especie que, aun en niveles muy bajos de concentración (~1ppm), produce un efecto desactivante significativo en los sitios activos.<sup>11</sup>

Muchos sistemas catalíticos de óxidos muestran una actividad igual o superior a los de metales preciosos para la oxidación de COV's, pero no pueden evitar la desactivación por arriba de ~700°C debido a la reacción con los productos formados durante la combustión. Conduciendo a la pérdida del componente activo del catalizador.<sup>14</sup>

El azufre, un veneno común, desactiva el catalizador frecuentemente y está presente en la alimentación industrial de los combustibles. Por esta cuestión, se estudia catalizadores tioresistentes a la temperatura de la reacción, por ejemplo catalizadores de rutenio, rodios, paladio, platino así como también óxidos metálicos, ubicados en los tubos de escape de automóviles.<sup>18</sup>

- (d) Envejecimiento: La desactivación por envejecimiento se debe a la degradación estructural del catalizador en las reacciones de reacción. La exposición prolongada a los diferentes gases de reacción ocasiona una evolución en la estructura, tales como: reducción de superficie específica, estrechamiento o cierre de poros, modificación de la composición superficial o de la fase activa. Aquel aspecto se enfatiza cuanto mayor sea la temperatura para la reacción catalítica, reduciendo centros activos accesibles del catalizador y, por ende la disminución de su actividad.<sup>17</sup>

## **2.6 PREVENCIÓN Y REGENERACIÓN DE CATALIZADORES:**

Prevención: <sup>11</sup>

No es posible eliminar completamente la desactivación de los catalizadores, pero la velocidad y el daño pueden ser minimizados mediante un control del proceso,

comprendiendo: control de las propiedades del catalizador, temperaturas y presiones del proceso, la pureza en la materia prima y los métodos de contacto. La prevención juega uno de los papeles más importantes, así tenemos:

En situaciones por envenenamiento de catalizadores, es por lo general debido a la adsorción fuerte de impurezas provenientes de la materia prima, y resulta muy difícil regenerar. Lo mejor es prevenirlo por una remoción suficiente de impurezas en el alimento, permitiendo un tiempo óptimo de vida útil, con costos permisibles para la separación de tales impurezas.

Una disminución en la velocidad de coquización se obtiene empleando catalizadores de óxidos con aditivo, de no ser así el coque es formado sobre los sitios fuertemente ácidos.

La sinterización en la mayoría de casos es irreversible, pero puede ser prevenida manteniendo las condiciones de reacción que no permita una sinterización significativa. A esto se suma la atmósfera presente en la reacción catalítica, por ejemplo el vapor de agua acelera la cristalización y el cambio estructural en los soportes de óxidos. Por lo tanto, es importante disminuir la presencia de vapor de agua en las reacciones a altas temperaturas y soportes con elevada área superficial. Una alternativa preventiva sugiere la adición de estabilizadores térmicos al catalizador, ayudando a disminuir la velocidad de sinterización.

Regeneración: <sup>11</sup>

Por defecto los catalizadores pierden actividad con el tiempo en la mayoría de los procesos. Cuando la actividad del catalizador ha declinado a un nivel crítico se opta por descartarlo o regenerarlo. La regeneración sólo es posible si la desactivación es del tipo reversible, por ejemplo la formación de coque o carbón es relativamente fácil de remover mediante gasificación controlada con  $H_2$ ,  $H_2O$  o  $O_2$ . La sinterización, de otro lado, es generalmente irreversible, aunque ciertos metales nobles pueden ser redispersados por medios químicos, por eso es importante escoger las condiciones de operación adecuadas para evitar la pronta sinterización.

## **Bibliografía**

1. De la Fuente D, Gutierrez F, Ingeniería Química Abril, p.151-158, **(1998)**.
2. Teresita Garetto, Iñigo Legorburu, Mario Montes, Eliminación de emisiones atmosféricas de COV's por catálisis y absorción, Programa CYTED, p. 37-43, **(2008)**.
3. Pina M.P, Irusta S, Menedez M, Santamaría J, Ingeniería Química Marzo, **(1997)**.
4. Ruddy E. N, Carroll L.A, Chem. Eng. Progress Julio, p. 29-35, **(1993)**.
5. Ruhl, M.J. Chem Eng. Prog., p.37-41, **(1993)**.
6. Moretti E, Mukhopadhyay N., Chem. Eng. Progress, p. 21-26, **(1993)**.
7. Spivey, J.J. Complete catalytic oxidación of volatile organics. Ind.Eng. Chem. Res 26, p. 2165-2180, **(1987)**.
8. Internet: <http://www.copsperu.org.pe/eventos/tallerint/BATyBEPquema.pdf>, **(18-04-2010)**.
9. Internet: <http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-3.PDF>, **(03-05-2010)**.
10. Internet: [http://www.helcom.fi/Recommendations/en\\_GB/rec13\\_6/](http://www.helcom.fi/Recommendations/en_GB/rec13_6/), **(25-05-2010)**.
11. Luis M. Carballo Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea, Departamento de Ingeniería química- Universidad Nacional de Colombia, p. 1-3, 24, 30-32, 315,327, 337-339, **(2004)**.
12. Gino Italo Picasso Escobar, Tesis de Doctorado: Combustión de compuestos orgánicos volátiles em reactores de membrana catalítica mesoporosa basados en óxidos metálicos. Estudio cinético y simulación, Universidad de Zaragoza, p. 40-45, **(2004)**.
13. G. I. Golodets, Heterogeneous Catalytic Reacción Involving Molecular Oxygen, **(1983)**.

14. J. L. G. Fierro, Taylor, Metal oxides chemistry and applications, p. 555, 543-557, **(2006)**.
15. P. W. Selwood, Adv. Catal., 3, p. 27, **(1951)**.
16. Octave Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas. Ed. 2, p. 591, 592, **(2005)**.
17. Jose F. Izquierdo, Fidel Cunill, Javier Tejero, Montserrat Iborra, Carles F., Cinética de las reacciones químicas, p.246, 247, **(2004)**.
18. Alfonso Castiñeiras Campos, Ezequiel M. Vázquez-López, QIES-04: 11a Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica, 5a Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido, p. 150, 151, **(2004)**.

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las técnicas experimentales de caracterización empleadas en este trabajo y las condiciones experimentales de su aplicación se exponen con detalle en el ANEXO 1 (pág. 107)

##### 3.1.1 *Materiales de partida*

- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98.5%) MERK
- $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98%) SIGMA ALDRICH
- NaOH (96%) FERMONT
- $\text{HCOOCH}_3$  98.5% FERMONT
- Agua bidestilada

Para la reacción catalítica: n-hexano, SIGMA ALDRICH.

*Nota 1: Los materiales empleados fueron usados tal como se recibieron.*

##### 3.1.2 *Seguridad y eliminación*

-La seguridad y las instrucciones para el manejo de los productos químicos se encuentran en las correspondientes fichas de datos de seguridad de los materiales.

-El área de trabajo es debidamente limpiado, evitando polvo atmosférico en el interior del recipiente que interfiera la síntesis.

-Trabajar bajo la campana extractora al emplear  $\text{HCOOCH}_3$  (98.5%) volátil.

-Las aguas madres obtenida de los lavados, son recolectadas para un posterior tratamiento.

##### 3.1.3 *Preparación de nanopartículas basadas en $\text{MnO}_x$*

Las nanopartículas de  $\text{MnO}_x$  se sintetizaron por el *método sol gel*, mediante una hidrólisis forzada empleando un álcali, NaOH, que se ha adicionado gradualmente a las soluciones acuosas de las sales precursores de Mn empleadas en este trabajo, tales

como:  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MERCK, 98.5%) y  $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MERCK, 99.5%), respectivamente. En todo los casos el  $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$  actúa generando una pronta hidrólisis es decir como agente precipitante. Su adición siguió una relación molar estequiométrica de sal precursora: álcali de 1:2. Al cabo de 5 a 10mL de haber sido agregada, la solución cristalina inicialmente rosa pálido pasa a formar los primeros sólidos color marrón en un medio finalmente básico (pH 10). Terminada la adición es dejado en reposo un tiempo determinado de manera que precipite, luego se realizaron de 2 a 3 lavados por decantación con agua bidestilada en la proporción 1:1.

El agua bidestilada empleada debe ser temperada a fría, pero no caliente o tibia porque generaría mayor agregación entre ellas por efecto de la temperatura elevada.

Para controlar la precipitación de óxidos por agregación se usó el agente dispersante, ácido acético (FERMONT, 98.5%) con v/v 60%, mediante el proceso denominado *peptización ácida*; se realizaron a pH comprendido entre 2.5 y 3.5 intervalo en el cual hubo mejora la dispersión y tamaño de las partículas. Estudios de la cantidad de agente dispersante se dieron para el caso del precursor nitrato de manganeso, sin embargo para el caso del precursor acetato de manganeso una cantidad final de agente dispersante quedó definido, tomando como referencia el pH que mejor resultado ofreció trabajando con nitrato de manganeso. Se extrajeron alícuotas que fueron materia de estudio por TEM. Se repitieron algunos sistemas de los cuales se dejó de lado la etapa de peptización, definidas como muestras bulk; el propósito fue que sirvieran de modelos comparativos por medio de algunos estudios de caracterización y combustión catalítica. Finalmente las muestras fueron calcinadas siguiendo un tratamiento térmico específico, que consiste en: 100°C por 30 min seguida de 200°C por 30 min y 300°C por 2 h. Todo el tratamiento se realizó con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto. Las muestras quedan listan para las posteriores caracterizaciones respectivas.

Un compendio de los parámetros vistos como las concentraciones de las sales precursoras, agente precipitante y volumen de agente dispersante con los distintos pH que originó se resume en la Tabla 3.

Tabla 3. Lista de muestras nanoparticuladas y másicas basadas en  $\text{MnO}_x$ , preparadas por el método *sol gel* y *precipitación*, respectivamente.

Muestra	Sal precursora (p)	Conc. de sal precursora (M)	Conc. de precipitante NaOH (M)	Vol. del dispersante $\text{HCOOCH}_3$ (mL) al 60%	Medida(s) de pH
Mn-nit1	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0.01	0.09	16.7	3.13
				33.4	3.04
				50.0	2.56
Mn-nit2	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0.06	0.45	33.3	3.40
				66.6	3.08
				100.0	2.89
*Mn-bulk <sup>nit2</sup>	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0.06	0.45	-	-
Mn-ace1	$\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2$	0.04	0.24	75.0	2.90
Mn-ace2	$\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2$	0.06	0.40	100.0	2.84
Mn-ace3	$\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2$	0.08	0.48	150.0	2.77
*Mn-bulk <sup>ace2</sup>	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0.06	0.40	-	-

\*Preparadas por precipitación.

#### i. Sal precursora $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Se prepararon dos soluciones precursoras, diluyendo 3mmol y 18mmol de la sal  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 300mL de agua bidestilada. De concentraciones 0.01M y 0.06M respectivamente.

Del agente precipitante  $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$  se determinó emplear concentraciones de 0.09M y 0.45M, que siguiendo la relación molar estequiométrica, le corresponden volúmenes de la manera siguiente para cada sistema:

- En 300mL de solución precursora 0.01M se agregó (1mL/min) bajo agitación constante, 66.6mL de NaOH 0.09M.
- En 300mL de solución precursora 0.06M se agregó (1mL/min) bajo agitación constante, 80mL de NaOH 0.45M.

El agente dispersante fue adicionado de manera gradual (1mL/min) hasta que se observó una redisolución (solución aparentemente cristalina-color marrón oscuro). Los volúmenes respectivos de ácido en cada sistema fueron: 50mL para (a) y 100mL para (b), quedando definidos luego de realizar un barrido en el pH.

Se escogió preparar una muestra más del sistema (b), en el cual no hubo peptización.

ii. Sal precursora  $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Se prepararon tres soluciones precursoras de 0.04M, 0.06 y 0.08M diluyendo (6, 9 y 12mmol) de la sal  $\text{Mn}(\text{COOH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  en 150mL de agua bidestilada.

Determinándose soluciones básicas de NaOH 0.24M, 0.4 y 0.48M y manteniendo la relación molar estequiométrica 1:2 de la sal precursora-álcali, se añadió los volúmenes respectivos de la siguiente forma:

- (c) En 150mL de solución precursora 0.04M se agregó (1mL/min) bajo agitación constante, 50mL de NaOH 0.24M.
- (d) En 150mL de solución precursora 0.06M se agregó (1mL/min) bajo agitación constante, 45mL de NaOH 0.4M.
- (e) En 150mL de solución precursora 0.08M se agregó (1mL/min) bajo agitación constante 50mL de NaOH 0.48M

La cantidad de agente dispersante añadido fue: 75mL para (c), 100mL para (d) y 150mL para (e). El volumen final se determinó consiguiendo disolver el precipitado y teniendo de referencia el pH final del sistema que partió de nitrato de manganeso. Se extrajo una alícuota por cada una para su posterior análisis por TEM y se registró el pH.

Se escogió preparar una muestra más del sistema (d), en el cual no hubo peptización.

### ***3.1.4 Preparación de las muestras soportadas:***

#### *Preparación y acondicionamiento de la bentonita:*

Se trabajó con una bentonita suministrada por la empresa Agregados Calcáreos (Perú) cuyos análisis previos mostraron que se correspondía con una bentonita sódica con alto contenido de montmorillonita, de color pardo claro, con una capacidad de cambio catiónico (CCC) de 60 meq/100 g de bentonita.<sup>1</sup> Posteriormente, este material fue sometido a diversos procesos de purificación y sedimentación controlada para obtener la fracción menor de 2 micras, con el objetivo de tener la estructura montmorillonita pura.

#### *Impregnación de las nanopartículas en bentonita:*

Las nanopartículas de  $\text{MnO}_x$  soportadas en bentonita se llevó a cabo por impregnación a partir de una suspensión de la bentonita (1g. de bentonita por 50mL de agua destilada), a la cual se agregó la solución acidificada que contiene las nanopartículas de  $\text{MnO}_x$  en

pequeñas proporciones y bajo agitación constante a temperatura ambiente, evitando de esta manera la formación de grumos. La cantidad de bentonita empleada se realizó manteniendo una relación constante sal precursora/bentonita de 4mmol/g. La mezcla se siguió agitando a 35°C por no menos de 24 h. Luego continuó el mismo tratamiento de calcinación que se tuvieron con las muestras de óxido de Mn para obtener un producto compuesto de bentonita con las nanopartículas de óxido depositadas.

Un compendio de las condiciones experimentales de preparación de las muestras soportadas se resume en la Tabla 4.

Tabla 4. Resumen de muestras basadas en MnO<sub>x</sub> soportadas en bentonita

Muestra	Sal precursora (p)	Conc. de sal precursora (M)	Cantidad de bentonita (g)	Vol. (mL) de agua destilada	Calcinación
Mn-nit2/b	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.06	4.50	225.0	300°C x 2 h
Mn-ace2/b	Mn(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.06	2.25	112.5	300°C x 2 h

### 3.1.5 Preparación de las muestras máxicas de CuO, Cu-Mn y otras de MnO<sub>x</sub>:

Con fines de comparación y apreciar el posible efecto sinérgico de los componentes se han preparado algunos catalizadores máxicos basados en Cu-Mn por el método de coprecipitación, que consiste en la adición gradual (a una velocidad de 0,5 ml/min) del agente precipitante (Panreac, solución amoniacal 14-15 %) a la mezcla de igual volumen de las soluciones con la concentración adecuada (0,5M de cada una), preparadas a partir de sales precursoras: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (ambos Aldrich, con 99,99 % de pureza). Se controló el pH durante la adición de amoníaco a la solución precursora. La muestra pura basada en óxido de Cu se ha realizado en condiciones similares empleando sólo Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O y lo mismo para el óxido de Mn.

## 3.2 SUSTENTO TEÓRICO DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

### 3.2.1 Formación de óxidos de manganeso nanoparticulado por método sol-gel<sup>2,3</sup>

Se ha sintetizado nanopartículas estables inorgánicas por el método sol-gel, partiendo de dos sales precursoras diferentes,  $Mn(NO_3)_2$  y  $Mn(COOCH_3)_2$ . Por consiguiente, se estudia el comportamiento del metal multivalente de Mn y el anión del precursor en la ruta hidrolítica.

#### (A) Efecto del catión metálico de la sal precursora:

De acuerdo a la teoría de la química del manganeso (ANEXO3) y, el aporte dado por el modelo de carga parcial (MCP) siguiendo la gráfica carga formal (z) vs pH de la solución (Figura 1 – CAPITULO 1) se establecen los monómeros predominantes. Algunos aspectos importantes en relación al ión manganeso y los resultados obtenidos experimentalmente se detallan a continuación:

- El catión manganeso con  $z^+=2$  en pH ácidos permanece estable formando dominios de complejos de ligandos acuo.
- Las sales precursoras de nitrato de Mn (II) y acetato de Mn (II) se disocian completamente generando soluciones acuosas ácidas que contienen acuocomplejos  $Mn^{2+}(H_2O)_6$ ; la solución es incolora por las bajas concentraciones de trabajo.<sup>4</sup>
- Se ha realizado un cálculo de acuerdo al modelo de carga parcial para comprobar el poco carácter nucleofílico del ligando acuo ( $\delta(H_2O)>0$ ) y actuar sólo como grupo saliente. Así mismo, para el metal manganeso  $Mn^{2+}$ , con  $\delta(M)>>0$ , fuertemente positivo.

La electronegatividad parcial se ha calculado de acuerdo a la expresión para un pH=6:

$$\delta_i = \frac{\chi - \chi_i}{\eta_i^*} \quad (A.1)$$

$$\delta(Mn) = \frac{(2.50 - 1.63)}{1.36\sqrt{1.63}} = 0.50$$

Balance de carga del complejo acuo  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

$$\delta(Mn^{2+}) + 6 \delta(H_2O) = +2$$

$$\delta(H_2O) = 0.25$$

Por lo tanto, la hidrólisis no ocurre, debido a que la molécula de agua no tiene carácter nucleofílico.

(1) Carácter ácido-base del catión  $Mn^{z+}$

El carácter ácido o básico del catión  $Mn^{z+}$  se puede calcular mediante las siguientes expresiones según MCP:

\*Carácter ácido:

$$\sqrt{\chi_{A,z}} = -0.136(z - 4) + \sqrt{[0.136(z - 4)]^2 + 2.49} \quad (A.2)$$

Si  $\chi_M^* = 1.63 > \chi_{A,z}$  entonces  $MO_NH_{2N-z}$  es un ácido fuerte.

\*Carácter básico:

$$\sqrt{\chi_{B,z}} = -0.136(z + 4) + \sqrt{[0.136(z + 4)]^2 + 2.49} \quad (A.3)$$

Si  $\chi_M^* = 1.63 < \chi_{B,z}$  entonces  $MO_NH_{2N-z}$  es una base fuerte.

Dado que las condiciones oxidantes no son tan energéticas puede producirse la oxidación de  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{4+}$  por oxígeno disuelto, siendo poco práctico el ión  $Mn^{3+}$  que de acuerdo a propiedades redox resulta inestable (ANEXO 5). En cada caso la electronegatividad del catión depende de  $z$  y se realiza su posible carácter ácido o básico de sus iones.

Tabla 5. Electronegatividades del carácter ácido o básico del metal manganeso

Estado de oxidación (Mn)	$\chi_{A,z}$	$\chi_{B,z}$
+2	3.50	0.96
+3	2.96	0.89
+4	2.49	0.80

Como se observa, ningún catión cumple con un carácter ácido o básico para dar inicio a la hidrólisis.

(2) Hidrólisis del  $Mn^{2+}$

Según lo expuesto en la Tabla 5 y con los resultados experimentales obtenidos se puede afirmar que el catión  $Mn^{2+}$  proveniente de ambas soluciones precursoras de  $Mn(NO_3)_2$  y  $Mn(COOCH_3)_2$  a  $pH < 4$  y  $pH < 5$ , se presenta como  $Mn^{2+}(H_2O)_6$ . De acuerdo a esto, la

hidrólisis del hexaacuocomplejo resulta baja en medio ácido siendo necesario emplear la catálisis básica añadiendo  $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ .

Un cálculo aproximado del grado de hidrólisis de acuerdo a la teoría MCP plantea lo siguiente:

$$h = \left( \frac{1}{1 + 0,014 \text{pH}} \right) \left( 1,36Z - N(0,236 - 0,038 \text{pH}) - \frac{2,621 - 0,02 \text{pH} - \chi_M^0}{\sqrt{\chi_M^0}} \right) \quad (\text{A.4})$$

en donde  $z = 2$ ,  $\chi_M^0 = 1.63$

$$h = \frac{0.528 + 0.244 \text{pH}}{1 + 0.014 \text{pH}}$$

El grado de hidrólisis  $h$  depende fuertemente del pH de la solución para un determinado catión metálico y nos detalla los monómeros presentes, como se observa en la siguiente Tabla 6:

Tabla 6. Valores del pH según el grado de hidrólisis para Mn ( $z=2+$ )

pH	h	Monómeros
3	1.21	$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$
4	1.42	$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$ ,
5	1.63	$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$ , $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$
6	1.84	$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$ , $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$
7	2.04	$[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$
8	2.23	$[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$
9	2.42	$[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$
10	2.60	$[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$

Del cálculo teórico anterior (Tabla 6) se plantea que en medio básico  $\text{pH} > 7$  se genera la hidrólisis, es decir formación de las especies  $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  llegando a precipitar como  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (rosado) y que a  $\text{pH} < 5$ , existen monómeros en competencia,  $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  y  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$ , insuficiente para continuar la condensación.

### 3) Condensación del $\text{Mn}^{2+}$

La posterior *condensación* puede ocurrir por olación a partir del estudio de la  $\chi_{\text{OL},z}$  crítica del metal M en la especie molecular neutra  $\text{MO}_N\text{H}_{2N-z}$ , en función de  $z$  (carga formal el catión), generando la siguiente fórmula:

$$\sqrt{\chi_{OL,z}} = -0.136z + \sqrt{(0.136z)^2 + 2.49} \quad (A.5)$$

Si  $\chi_{Mn}^* < \chi_{OL,z}$ , la condensación ocurre solo vía olación y por tanto forman  $Mn(OH)_z$ . El resultado del cálculo para  $z^+=2$  conduce a  $\chi_{OL,2} = 1.766$ ; superior al  $\chi_{Mn}^* = 1.63$ . Entonces efectivamente tenemos formación de la fase cristalina  $Mn(OH)_2$  (sólido blanco) proveniente del monómero precursor  $[Mn(OH)_2(OH_2)_4]^0$  vía olación.

Este precipitado blanco del  $Mn(OH)_2$  no es estable en nuestra experiencia, debido a su rápida oxidación por acción del oxígeno disuelto, que lo transforma a óxidos o hidróxido de valencias superiores más estables. Como se puede apreciar según los potenciales de oxidación la tendencia a la oxidación es inmediata.



Por lo expuesto, la obtención de compuestos de  $Mn^{2+}$  sólo es posible si se trabajara en atmósfera inerte.

### 3) Hidrólisis y condensación del $Mn^{4+}$

Por lo expuesto inicialmente, el  $Mn^{2+}$  tiene la posibilidad de oxidarse a  $Mn^{4+}$ , dejando de lado al ión  $Mn^{3+}$  hipotético inexistente en medio acuoso. Sin embargo, la oxidación vía húmeda de  $Mn(OH)_2$  a  $MnO(OH)$  si es posible (ANEXO 5). Por lo tanto, los sólidos hidratados de  $MnO(OH)_2$  son probablemente los más abundantes mientras permanezcan expuestos a un ambiente oxidante. Una característica de todo lo mencionado se observa en la Figura 16.

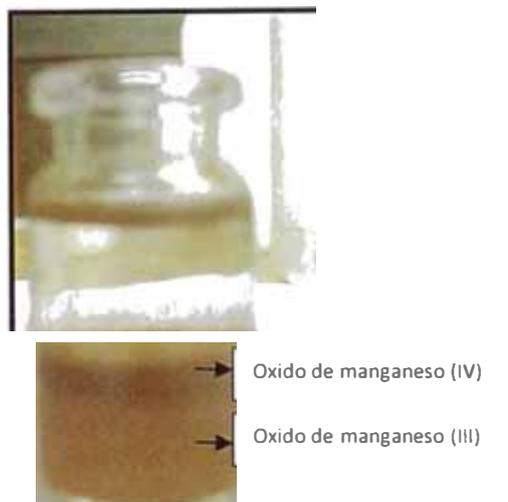


Figura 16. La muestra contiene sólidos hidratados de  $Mn^{III}O(OH)$  y  $Mn^{IV}O(OH)_2$ , pudiendo coexistir  $Mn(OH)_2$  en proceso de oxidación, luego de adicionar  $NaOH_{(ac)}$ . El ión  $Mn^{4+}$ , resultado de la oxidación del  $Mn^{2+}$  y de la dismutación del  $Mn^{3+}$ , sigue análogamente el cálculo de acuerdo a la expresión A.4 para determinar su grado de hidrólisis:

$$h = \frac{3.248 + 0.244 pH}{1 + 0.014 pH}$$

Tabla 7. Valores del pH según el grado de hidrólisis para Mn (z=4+)

pH	h	Monómeros
3	3.82	$[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$
4	4.00	$[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$
5	4.18	$[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$
6	4.35	$[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$
7	4.51	$[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$
8	4.68	$[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$
9	4.83	$[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$
10	4.99	$[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$

Según se ve en la Tabla 7, para  $pH > 10$ , el monómero precursor obtenido luego de la adicionar solución alcalina es  $[MnO(OH)_2(H_2O)_3]^0$  (pardo-marrón oscuro), el cual sería obtenido desde  $pH > 3$  pero que experimentalmente no fue observable por dos razones principales: 1) Partimos de  $Mn^{2+}$  que hidroliza luego se oxida a  $MnO(OH)$  y otra porción de  $Mn^{2+}$  se oxida a  $Mn^{4+}$  para hidrolizar, 2) La oxidación depende de la cantidad de oxígeno disuelto.

La condensación es vista por la ecuación (A.5) en donde  $\chi_{OL,4} = 1.265$  es menor a  $\chi_M^* = 1.63$ , por lo tanto se produce un mecanismo de oxolación. La oxolación continúa a oxo-hidroxos u óxido hidratado dependiendo del grado de deshidratación.

Se puede seguir un segundo análisis para conocer si la formación es de polianiones de manganeso (IV),<sup>2</sup> mediante la fórmula de electronegatividad crítica de la especie  $MO_{z/2}$ :

$$\sqrt{\chi_{PA,z}} = -0.105z + \sqrt{(0.105z)^2 + 2.711} \quad (A.6)$$

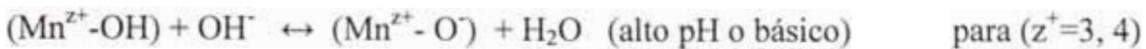
Si  $\chi_M^* < \chi_{PA,z}$  ambas olación y oxolación compiten, formando oxihidróxidos u óxidos hidratados de cualquier fase cristalina o amorfa.

Realizado el cálculo tenemos que  $1.63 = \chi_M^* < \chi_{PA,4} = 2.37$  confirmando la presencia de ambos mecanismos (olación y oxolación) y sus polianiones mencionados anteriormente.

### 5) Inestabilidad electrostática de los soles de los óxidos de Mn

La inestabilidad de los soles de óxidos de manganeso principales pasa por un proceso de agregación en la solución acuosa básica, lo que indica que el  $pH \approx 10$  fue insuficiente pese a ser superior a los PZC para el  $MnO_2 \cdot nH_2O$  entre 2.8 y 4.5 -  $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$  entre 6.5 y 10.5, que buscaba estabilizarlas.<sup>5</sup>

Los soles de óxidos metálicos hidratados  $Mn_xO_y \cdot nH_2O$ , formaron luego grupos hidroxilos anfotéricos, que al presentar pH alcalino describe la siguiente reacción:



La agregación se debió a que las interacciones del tipo van der Waals fueron superiores a las interacciones electrostáticas,<sup>5</sup> consecuentemente se pierde área superficial de las partículas.<sup>7</sup>

### (B) Efecto del anión de la sal precursora:

En términos generales los aniones  $X^-$  como el  $COOCH_3^-$  y  $NO_3^-$  pueden sustituir al grupo  $H_2O$  ligados al metal M, como consecuencia los aniones pueden afectar la morfología al dirigir el crecimiento y controlar el proceso de precipitación de las partículas.

En esta parte el análisis se enfoca al catión  $Mn^{4+}$  por su mayor posibilidad a ser obtenido por oxidación.

Se realiza un análisis de las electronegatividades de los ligandos  $X^-$ ,  $HX$  y sus respectivas cargas parciales cuando se encuentran formando parte del monómero  $[Mn^{IV}O(OH)_2(H_2O)_3]^0$  para  $h=3$ . Se plantea los siguientes monómeros formados:  $[MnO(OH)_2(X)(H_2O)_1]^{-1}$  y  $[MnO(OH)_3(HX)]^{-1}$ , y se da inicio al cálculo con la siguiente ecuación:

$$\chi^- = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36 z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad (A.7)$$

Por Allred Rochow (Ver Tabla 1, pág. 17) tenemos:  $\chi_N^* = 3.07$   $\chi_O^* = 3.5$   $\chi_H^* = 2.1$   $\chi_C^* = 2.5$   
 $\chi_{Mn}^* = 1.63$ .

$$\chi_{NO_3^-} = \frac{-1.36 + 3\sqrt{3.5} + \sqrt{3.07}}{\frac{5}{\sqrt{3.5}} + \frac{1}{\sqrt{3.07}}} = 2.77$$

$$\chi_{HNO_3} = \frac{3\sqrt{3.5} + \sqrt{3.07} + \sqrt{2.10}}{\frac{3}{\sqrt{3.5}} + \frac{1}{\sqrt{3.07}} + \frac{1}{\sqrt{2.10}}} = 3.08$$

$$\chi_{CH_3COO^-} = \frac{-1.36 + 2\sqrt{2.5} + 3\sqrt{2.1} + 2\sqrt{3.5}}{\frac{2}{\sqrt{2.5}} + \frac{3}{\sqrt{2.1}} + \frac{2}{\sqrt{3.5}}} = 2.25$$

$$\chi_{CH_3COOH} = \frac{2\sqrt{2.5} + 4\sqrt{2.1} + 2\sqrt{3.5}}{\frac{2}{\sqrt{2.5}} + \frac{4}{\sqrt{2.1}} + \frac{2}{\sqrt{3.5}}} = 2.49$$

Tabla 8. Electronegatividades de los aniones  $CH_3COO^-$  y  $NO_3^-$  para  $Mn^{4+}$

X <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$\chi_{(X^-)}$	2.25	2.77
$\chi_{(HX)}$	2.49	3.08

La presencia de aniones bidentados  $NO_3^-$  y  $CH_3COO^-$  forma los siguientes complejos con  $Mn^{2+}$  para h=2:



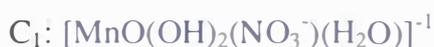
Considerando la ecuación (A.7) se calcula la electronegatividad de cada complejo  $\chi_{C_i}$ :

$$\chi_{C_1} = \frac{-1.36 + \sqrt{\chi_{Mn}} + 7\sqrt{\chi_O} + 4\sqrt{\chi_H} + \sqrt{\chi_N}}{\frac{1}{\sqrt{\chi_{Mn}}} + \frac{7}{\sqrt{\chi_O}} + \frac{4}{\sqrt{\chi_H}} + \frac{1}{\sqrt{\chi_N}}} = \frac{-1.36 + 1.28 + 13.1 + 5.80 + 1.75}{0.78 + 3.74 + 2.76 + 0.57} = 2.62$$

$$\chi_{C_2} = \frac{-1.36 + \sqrt{\chi_{Mn}} + 6\sqrt{\chi_O} + 7\sqrt{\chi_H} + 2\sqrt{\chi_C}}{\frac{1}{\sqrt{\chi_{Mn}}} + \frac{6}{\sqrt{\chi_O}} + \frac{7}{\sqrt{\chi_H}} + \frac{2}{\sqrt{\chi_C}}} = \frac{-1.36 + 1.28 + 11.22 + 10.14 + 3.16}{0.78 + 3.21 + 4.93 + 1.26} = 2.42$$

Obtenida la electronegatividad del nuevo complejo involucrando el anión respectivo

X<sup>-</sup>:  $CH_3COO^-$  y  $NO_3^-$ , procedemos a realizar un análisis de su carga parcial,  $\delta_{(X)}$  y  $\delta_{(HX)}$ .



$$\delta(Mn) = \frac{(2.62 - 1.63)}{1.36\sqrt{1.63}} = 0.57$$

$$\delta(Mn) = \frac{(2.42 - 1.63)}{1.36\sqrt{1.63}} = 0.45$$

$$\delta(H) = \frac{(2.62 - 2.10)}{1.36\sqrt{2.10}} = 0.26$$

$$\delta(H) = \frac{(2.42 - 2.10)}{1.36\sqrt{2.10}} = 0.16$$

$$\delta(N) = \frac{(2.62 - 3.07)}{1.36\sqrt{3.07}} = -0.19$$

$$\delta(C) = \frac{(2.42 - 2.50)}{1.36\sqrt{2.50}} = -0.04$$

$$\delta(O) = \frac{(2.62 - 3.50)}{1.36\sqrt{3.50}} = -0.35$$

$$\delta(O) = \frac{(2.42 - 3.50)}{1.36\sqrt{3.50}} = -0.42$$

$$\sum \delta_{C_1} = \delta_{Mn} + \delta_O + 2\delta_{OH} + \delta_{NO_3} + \delta_{H_2O} = -1$$

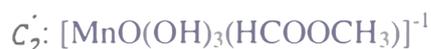
$$\sum \delta_{C_1} = 0.57 - 0.35 + 2(-0.09) + \delta_{NO_3} + 0.17 = -1$$

$$\delta(NO_3) = -1.21$$

$$\sum \delta_{C_2} = \delta_{Mn} + \delta_O + 2\delta_{OH} + \delta_{CH_3COO} + \delta_{H_2O} = -1$$

$$\sum \delta_{C_2} = 0.45 - 0.42 + 2(-0.26) + \delta_{CH_3COO} - 0.1 = -1$$

$$\delta(CH_3COO) = -0.41$$



$$\sum \delta_{C_1} = 0.57 - 0.35 + 3(-0.09) + \delta_{HNO_3} = -1$$

$$\sum \delta_{C_2} = 0.45 - 0.42 + 3(-0.26) + \delta_{HCOOCH_3} = -1$$

$$\delta_{HNO_3} = -0.95$$

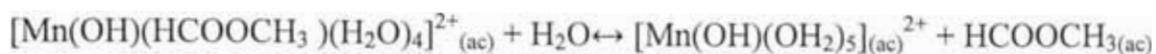
$$\delta_{HCOOCH_3} = -0.25$$

Tabla 9. Electronegatividad del complejo y cargas parciales de las especies H y HX en complejo de  $Mn^{4+}$  para h=3

X <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$\chi_{[complejo]}$	2.42	2.62
$\delta(X)$	-0.41	-1.21
$\delta(HX)$	-0.25	-0.95

Según el cálculo visto (Tabla 8) el ión  $NO_3^-$ , en comparación con el ión  $COOCH_3^-$  tiene una electronegatividad mayor la del agua ( $\chi_{NO_3^-} = 2.77$  y  $\chi_{H_2O} = 2.49$ ), ocasionando una mayor atracción de densidad electrónica del metal al anión nitrato  $M \rightarrow X$ , por lo cual, la carga parcial del anión  $NO_3^-$  es más negativa  $\delta(X) = -1.31 < -1$  (Tabla 9); como consecuencia existe disociación iónica donde el anión tiene el rol de contraión en el

sistema con  $h > 3$  es decir, a pH altos. Por el contrario, el  $\text{COOCH}_3^-$  (base débil) tiene una electronegatividad muy pequeña y menor a la del agua ( $\chi_{\text{COOCH}_3^-} = 2.25$  y  $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 2.49$ ), una carga parcial menos negativa  $\delta_{(\text{COOCH}_3^-)} = -0.97 > -1$ , que confirman el rol acomplejante del anión acetato, para  $h \geq 3$ ; el valor  $\delta_{\text{HCOOCH}_3} = -0.95 < 0$ , establece que el anión se encuentra coordinado al metal como especies  $\text{HCOOCH}_3$  de carga negativa atraída electrostáticamente al metal, desplazando la siguiente reacción de hidrólisis a la izquierda.<sup>2</sup>



Los aniones  $\text{NO}_3^-$  son fácilmente desplazados de la esfera de coordinación esto quiere decir, que se comporta como contraión a cualquier  $h$  superior a 3, lo que supone un tiempos de nucleación cortos y favorable para la monodispersión de los soles; sin embargo, la presencia de oxígeno durante la ruta hidrolítica originó que el manganeso multivalente alcance estados de oxidación superiores,  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , produciendo partículas polidispersas en el sistema.

En tanto, el anión acetato formó un monómero precursor estable para  $h=3$ , lo que indica su presencia durante toda la síntesis permaneciendo atraído electrostáticamente al metal como  $\text{HCOOCH}_3$  y posiblemente influyente en la orientación del crecimiento de los óxidos. Se puede esperar que ayude a controlar la agregación de las partículas pero por otro lado genera un aumento en los tiempos de nucleación, desfavorable porque acentúa más la polidispersión.

En conformidad a las observaciones experimentales obtenidas, fue irrelevante emplear acetato como posible controlador de la agregación pues la precipitación se da por igual que emplear nitrato.

### **(C) Estabilización de los soles:**

Existen dos formas principales de estabilizar una nanopartícula; por estabilización estérica y estabilización electrostática. La diferencia entre ambas consiste en: (i) la estabilización estérica se debe principalmente a la adsorción de grandes moléculas provocando repulsión entre ellas y (ii) la estabilización electrostática, se refiere a la

adsorción de iones, creando cargas netas y con ello un potencial de superficie óptimo también para la repulsión.

Con el fin de mantenerlas dispersadas y estabilizadas, el producto fresco adquirido sigue inmediatamente dos pasos a) eliminar iones como el  $\text{NO}_3^-$  (contraión) y el exceso de  $\text{OH}^-$  de las aguas madres, que neutralizan parte de la doble capa eléctrica. Esta eliminación se realiza mediante los lavados por decantación con agua bidestilada (temperada a fría) que no provoquen mayor agregación b) Se recurre a la peptización ácida con  $\text{HCOOCH}_3$  (ácido débil). Ambos pasos resultan importantes pero, es el último quien dará la estabilización final al sistema por grupos acetatos adsorbidos sobre las partículas; particularmente denominado “estabilización por ligandos”. Nombraremos algunos aspectos a tener en cuenta durante la peptización ácida:

a. Dado que se trata de un ácido débil, no se puede hablar de una digestión total de la muestra sino de una redisolución parcial ya que no será capaz de romper perfectamente todos los enlaces Mn-O.

b. Como se puede observar en la Figura 17 hay una clara diferencia en la apariencia del sistema, luego de adicionar ácido acético, probablemente se debió a un pequeño porcentaje de especies hidratadas de óxido de Manganeso (III) que lograron ser ionizadas a  $\text{Mn}^{3+}$  por acción del ácido. Una vez obtenido los iones  $\text{Mn}^{3+}$  en condiciones ácidas pasan por una reacción de *desproporción-precipitación*, como veremos:<sup>4,8</sup>

Disolución:



Desproporción - precipitación:



(Marrón oscuro)

(Pardo a negro)

Esto explica porque la tonalidad paso a ser marrón oscuro, como resultado de la mayor presencia de  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  hidratado y la otra parte permanece como  $\text{Mn}^{2+}$  estable en la solución acidificada.

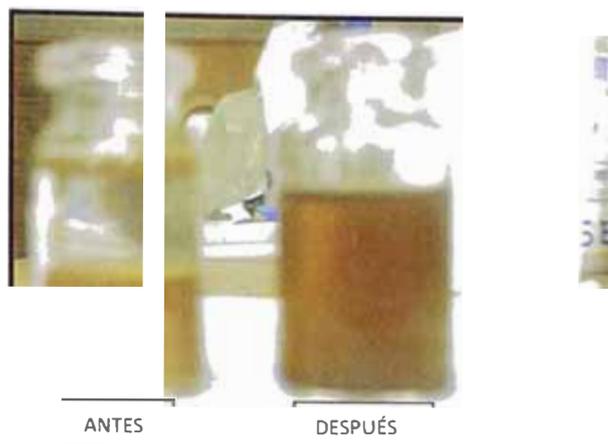


Figura 17. La muestra presenta un cambio por la adición de ácido acético. El sistema final es coloidal y el color torna a un marrón más intenso.

c. El medio ácido proporcionado por el ácido acético generó también una redispersión modificando la superficie de los soles de óxidos hidratados de  $Mn^{4+}$ , agregados. El cambio en la superficie de los soles de óxido de manganeso pasó a positivo por acción del ácido, procediendo de la siguiente manera:<sup>5</sup>



Los grupos acuosos le proporciona carga positiva al sol y dado que son buenos grupos salientes, terminan siendo desplazados por ligandos quelatos tipo  $COOCH_3^-$  en las superficies de los soles de óxidos metálicos. La energía de estabilización del campo de ligando se hace mayor (campo fuerte) determinando policomplejos estables.

Se concluye que parte del sistema es estable por la modificación química de la superficie, conocido como “estabilización por ligandos”.

Como prueba de la estabilización se pudo observar el fenómeno físico denominado *Efecto Tyndall*, al incidir un haz de luz que luego es dispersado siguiendo una trayectoria, como se ve en la Figura 18.

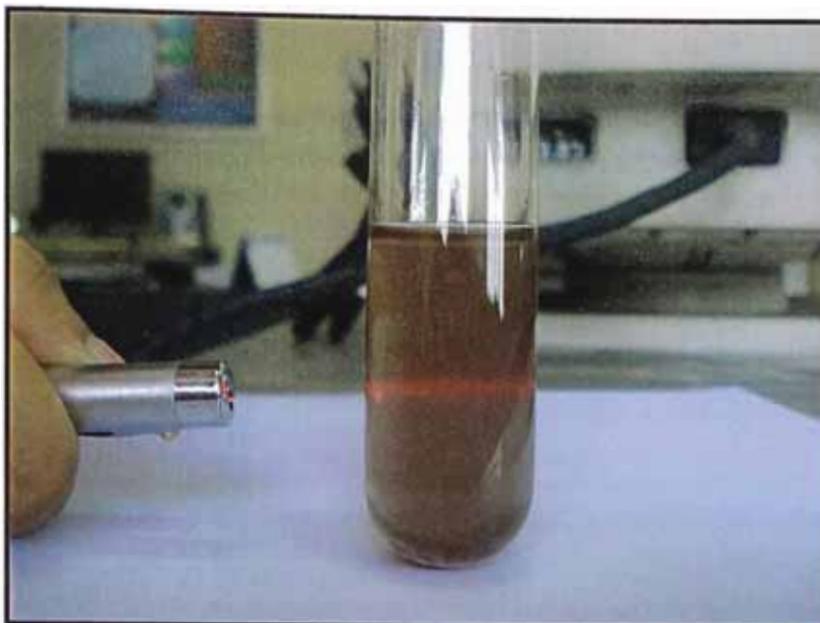


Figura 18. Efecto Tyndall del sistema nanoparticulado de  $MnO_x$

**(D) Nanopartículas soportadas en bentonita:**

La bentonita será el material empleado como soporte y mediante el *proceso de impregnación* son incorporadas las nanopartículas. Este proceso requiere un solvente tal como el acuoso en donde la bentonita es exfoliada en laminas ya que las fuerzas de atracción entre las laminas son bajas; el medio ácido de la solución conteniendo las nanopartículas ayuda a la disolución de iones metálicos, rompimiento de enlaces Me-O que forman parte de la bentonita

Una vez conseguida la delaminación, las nanopartículas obtenidas y estabilizadas en medio acuoso ácido son fácilmente fluidizadas en el interior de la estructura laminar. Finalmente, el solvente es evaporado durante la calcinación y las láminas se reúnen encajonando las nanopartículas.

## Bibliografía

1. Gino Picasso Escobar, “Síntesis y aplicación de arcillas nanoestructuradas pilaradas con Al y Ti en reacciones de combustión de compuestos orgánicos volátiles (COV’s)”, Proyecto No 330-2007-CONCYTEC-OAJ, p. 3, (2009).
2. Jean-Pierre Jovilet , Metal Oxide Chemistry and Synthesis, 3era Ed., p. 190-200-204, (1994).
3. Meyer, R. J., Pietsch, E. H. E., and Becke-Goehring, M., Eds., “Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry”, Vol. Mn|Cl|. Springer, Berlin, (1975).
4. J. Livage, M. Henry y C. Sanchez, SOL. GEL. Chemistry of transition metal oxides. Vol 8, p. 263, (1988).
5. Internet:  
[http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias\\_quimicas\\_y\\_farmacuticas/apquim-inorg1b/wilkinsonc01/24b.html](http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmacuticas/apquim-inorg1b/wilkinsonc01/24b.html), 20-12-(11-09-2009).
6. Manahan, Stanley E., Introducción a la química ambiental, N° edición 1, p. 85-86, (2007).
7. Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama, NANOPARTICLE TECHNOLOGY HANDBOOK, 1era ed. Elsevier, p. 188,189, (2007).
8. Sarit K. Das, Stephen U. S. Choi, Wenhua Yu, T. Pradeep, NANOFLOUIDS Science and Technology, p. 40 , (2007).
9. Daud K. Walanda, Geoffrey A. Lawrance, Scott W. Donne, Hydrothermal MnO<sub>2</sub>: synthesis, structure, morphology and discharge performance, Journal of Power Sources 139, p. 325–341, (2005).

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se muestra los principales resultados de la caracterización:

#### TEM

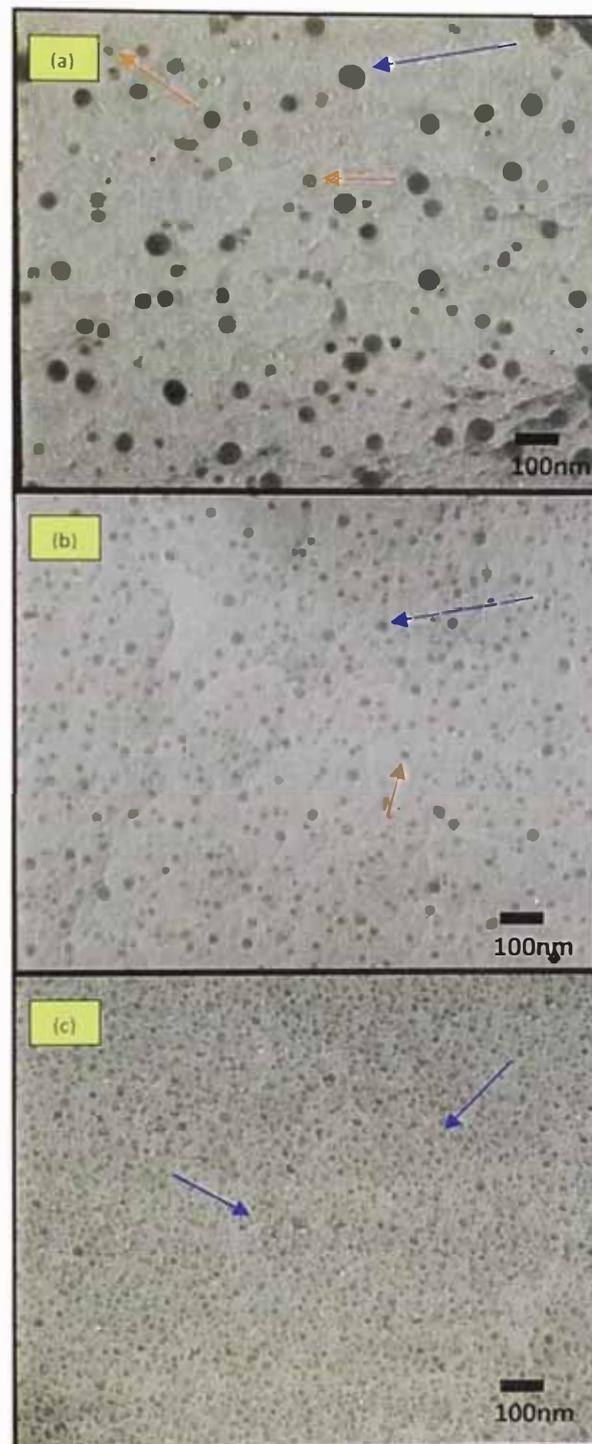


Figura 19. Micrografías TEM de la muestra Mn-nitl con diferentes cantidades del agente dispersante y la correspondiente acidez obtenida: (a) pH=3,13 (b) pH=3,04 y (c) pH=2,56

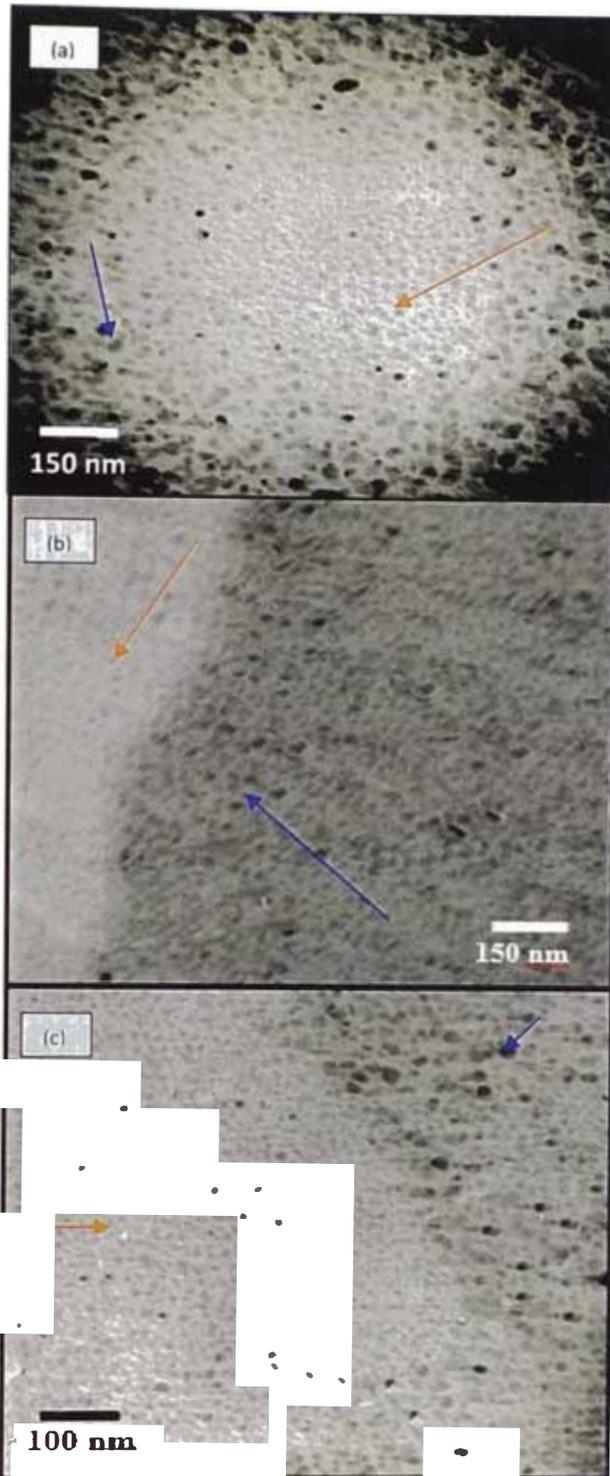


Figura 20. Micrografías TEM de la muestra Mn-nit2 con diferentes cantidade del agente dispersante y la correspondiente acidez obtenida: (a) pH=3.40 (b) pH=3.08 y (c) pH=2.89

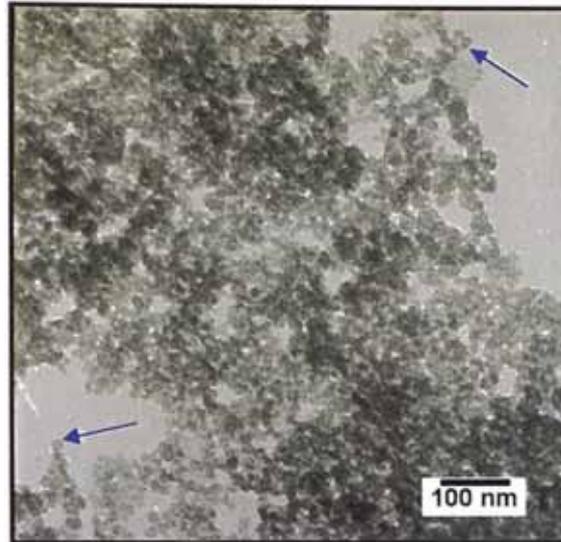


Figura 21. Micrografías TEM de la muestra Mn-ace1 al final de la peptización a pH=2.90

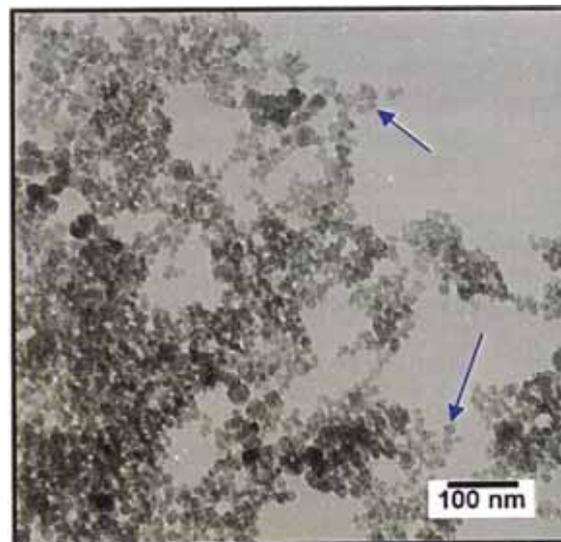


Figura 22. Micrografías TEM de la muestra Mn-ace2 al final de la peptización a pH=2.84

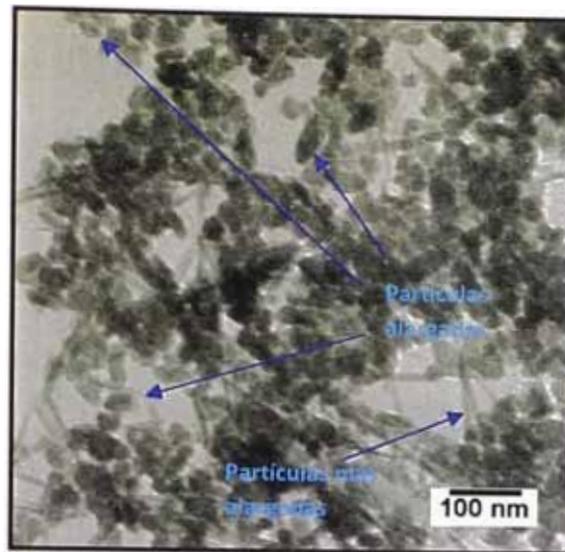


Figura 23. Micrografías TEM de la muestra Mn-ace3 al final de la peptización a pH=2.77

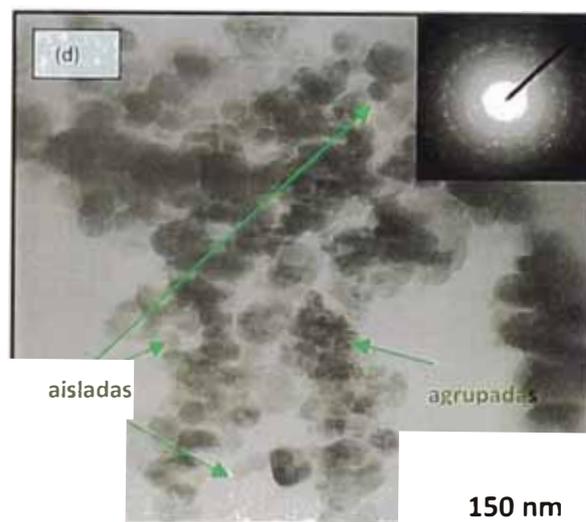


Figura 24. Micrografía TEM de la muestra Mn-nit2 preparada con agente dispersante a un pH=2,89 luego de calcinar

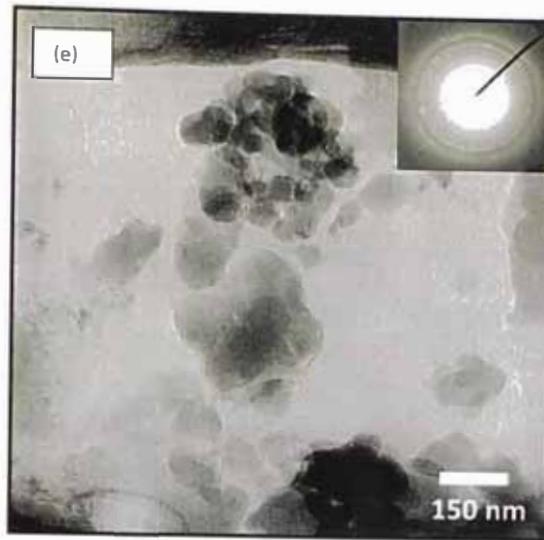


Figura 25. Micrografía TEM de la muestra Mn-nit2/b luego de calcinar

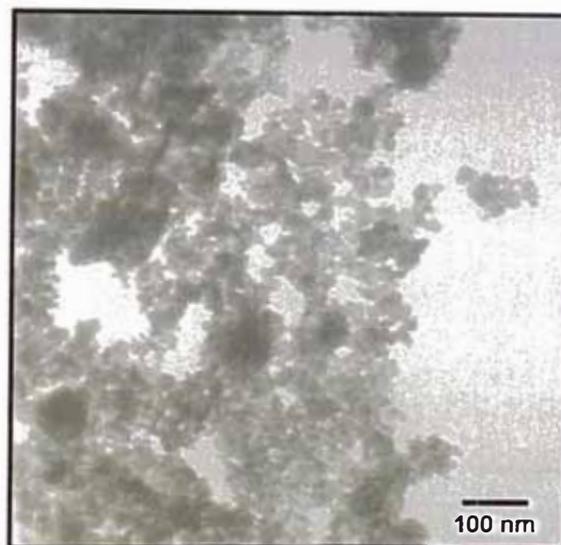
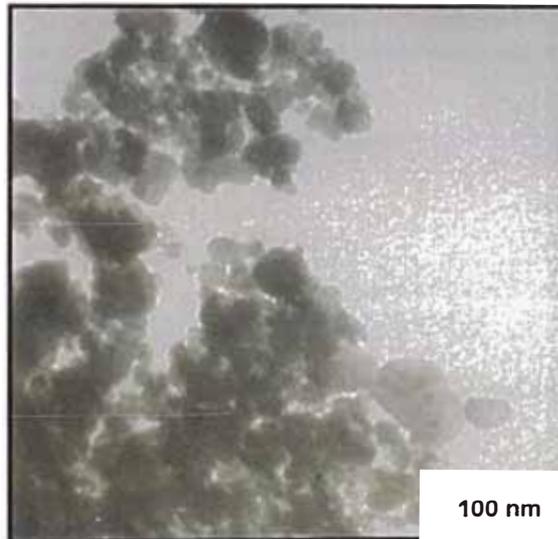


Figura 26. Micrografía TEM de la muestra Mn-ace1 luego de calcinar; tamaño medio de partícula de 15 nm.



100 nm

Figura 27. Micrografía TEM de la muestra Mn-ace2 luego de calcinar; tamaño medio de partícula de 20-25 nm.



100 nm

Figura 28. Micrografía TEM de la muestra Mn-ace3 luego de calcinar; tamaño medio de partícula de 40 a 50 nm.

## SEM

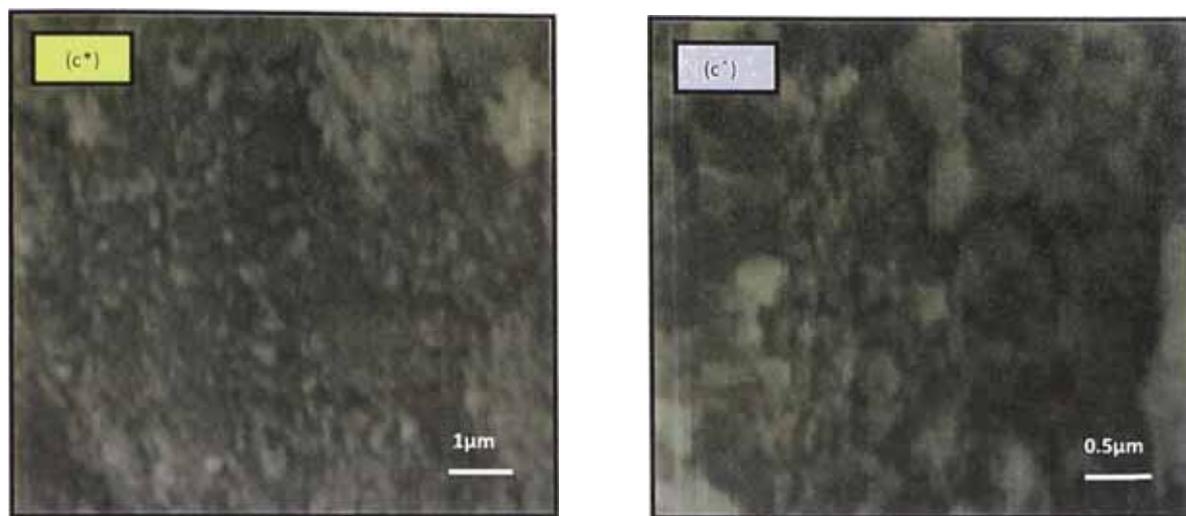


Figura 29. Micrografías SEM de las muestras: (c\*) Mn-nit1, pH=2.56 y (c^ ) Mn-nit2, pH= 2.89

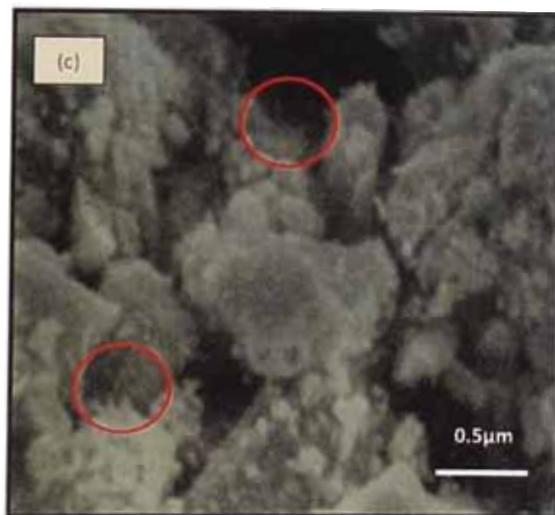
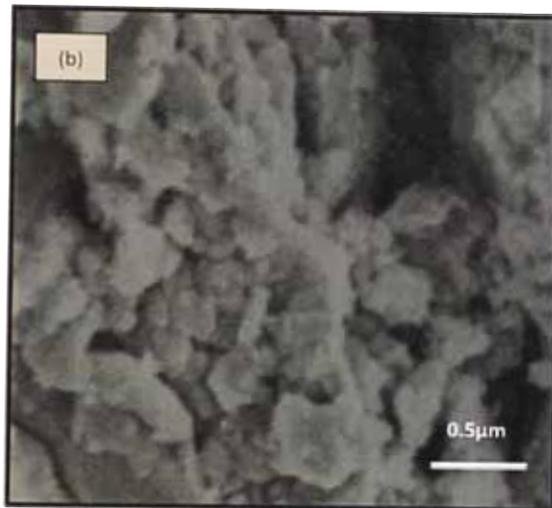
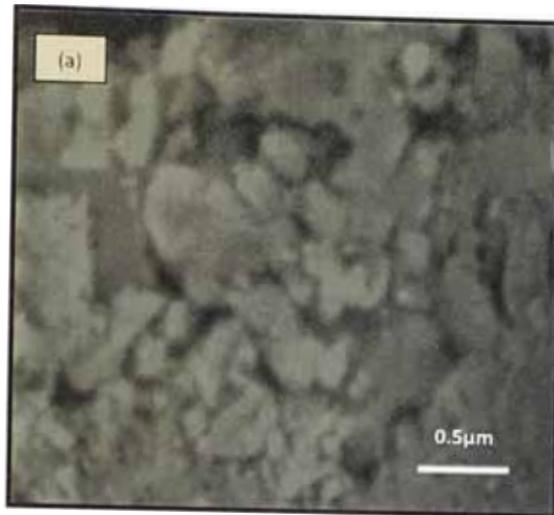


Figura 30. Imágenes SEM de las muestras: (a) Mn-ace1 (b) Mn-ace2 y (c) Mn-ace3

# XRD

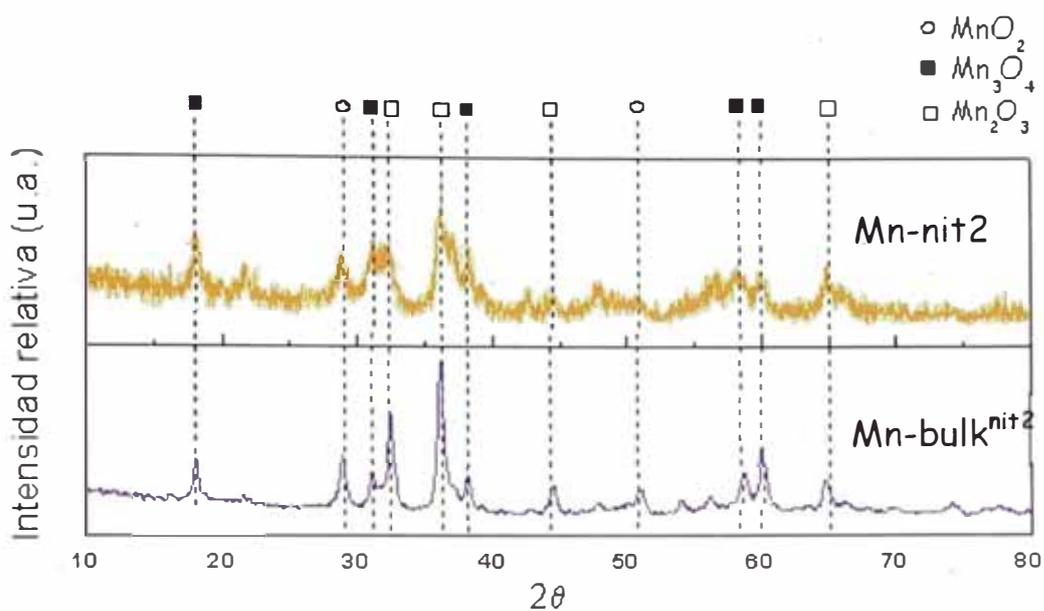


Figura 31. Difractograma XRD de las muestras de óxido de Mn nanoparticulada del Mn-nit2 y másica Mn-bulk proveniente de la muestra Mn-nit2 sin peptizar.

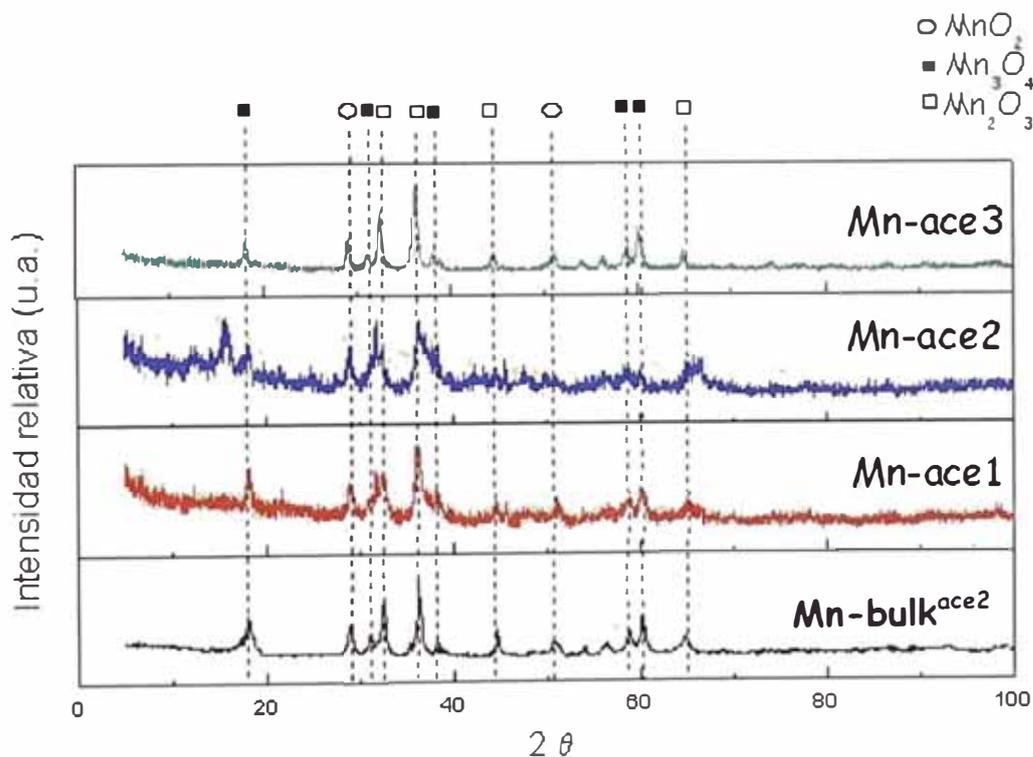


Figura 32. Difractograma XRD de las muestras de óxido de Mn nanoparticulado preparados con diferentes concentraciones de sal precursora de acetato de Mn, sistemas Mn-ace1, Mn-ace2, Mn-ace3 y Mn-bulk proveniente de Mn-ace2 sin peptizar.

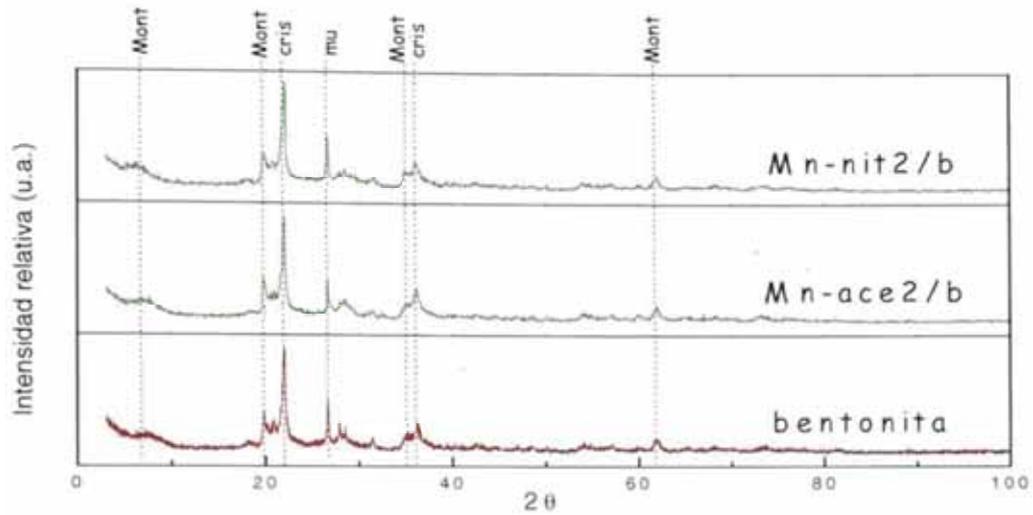


Figura 33. Difractogramas XRD de las muestras soportadas Mn-nit2/b, Mn-acet2/b y de la bentonita (sin componente activo)

Tabla 10. Valores de las superficies específicas  $S_{\text{micro}}$ ,  $S_{\text{meso}}$  y  $S_{\text{BET}}$  de las muestras nanoparticuladas másica y soportada en bentonita y de los óxidos de Mn y Cu

Muestra	$S_{\text{micro}}$	$S_{\text{meso}}$	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$
Mn-nit2	2,5	22,5	<b>25,0</b>
Mn-ace2	0,7	15,3	16,0
Mn-bulk	2,0	18,0	20,0
*CuO	-	-	4,5
*Cu-Mn	-	-	27,7

Tabla 11. Valores de las superficies específicas  $S_{\text{micro}}$ ,  $S_{\text{meso}}$  y  $S_{\text{BET}}$  de las muestras soportadas y de la bentonita (sin componente activo)

Muestra	$S_{\text{micro}}$	$S_{\text{meso}}$	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$
Bentonita*	2,2	34,7	36,9
Mn-nit2/b	8,0	49,8	<b>57,8</b>
Mn-acet2/b	8,3	41,0	49,3

## ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

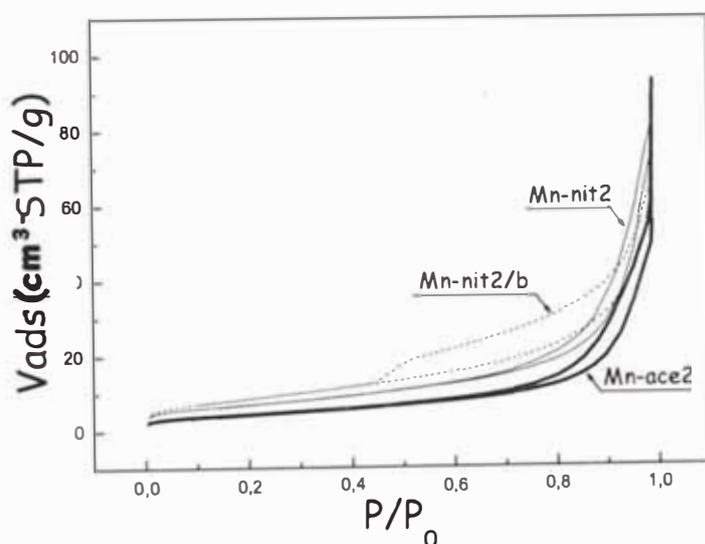


Figura 34. Isotermas de adsorción de las muestras Mn-nit2, Mn-ace2 y Mn-nit2/b después de calcinar

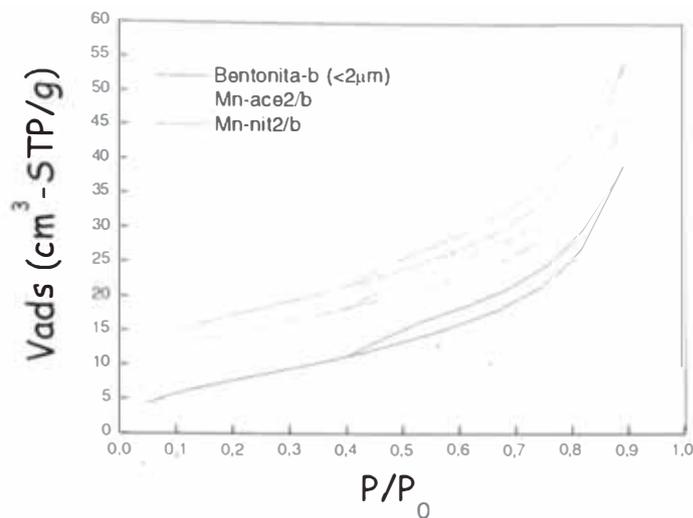


Figura 35. Isooterma de adsorción de las muestras soportadas Mn-nit2/b, Mn-ace2/b frente a una muestra de bentonita

A continuación se hace un análisis del material catalítico y en algunos casos este mismo soportado en bentonita de manera que se pueda corroborar y sustentar característica como estructura, composición, forma y porosidad empleando las técnicas de caracterización (ANEXO 1, pág. 108).

## 1.- Estudio de las nanopartículas en solución acidificada

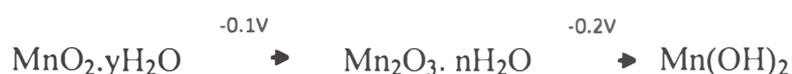
### TEM

Se sintetizaron partículas de óxido de Mn por la técnica sol gel en solución acuosa, basándose en la hidrólisis y condensación del ión metálico de manganeso. Las sales precursoras, nitrato de manganeso(II) y acetato de manganeso(II), fueron perfectamente disueltas en agua (solvente dieléctrico,  $\epsilon=78.5$ ),<sup>2</sup> alcanzando su total ionización debido a una mayor interacción soluto-solvente. La solución precursora de ambas sales presentó un pH en el rango 4-5, en la cual el Mn(II) de valencia baja se encuentra solvatado,  $Mn(H_2O)_6^{2+}$ , según la teoría del modelo de carga parcial MCP; este resultado queda corroborado al conseguir una solución cristalina. Los resultados de un estudio en el carácter ácido o básico del manganeso ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ), Tabla 5 (pág. 66), determinó que ninguno posee la capacidad de hidrolizar en tales condiciones. El ión

Mn<sup>2+</sup> que inicialmente está presente en la solución ligeramente ácida (pH = 4-5) y a condiciones oxidantes no tan energéticas,<sup>3</sup> es estable, no presenta carácter ácido ni básico, por lo tanto se muestra solvatado. Sin embargo, la modificación en el pH pudo mejorar la hidroxilación adicionando la base NaOH<sub>(ac)</sub> que genera la reacción (1). Esta reacción de hidrólisis fue rápida y es denominada *catálisis básica*, luego sigue la condensación vía oxolación u olación, para finalmente conseguir formar estructuras de hidróxidos u óxidos de manganeso.



En vista que el Mn(II) es fácilmente susceptible a la oxidación en medio alcalino a tasas moderadas de oxígeno disuelto, las especies de Mn(OH)<sub>2</sub> (sólido rosa) son minoritarias. Luego la oxidación del Mn(OH)<sub>2</sub> a óxidos superiores en estas condiciones se produce fácilmente debido a la disminución de los correspondientes potenciales redox, como se muestra:<sup>4,5</sup>



Por lo tanto, al término de la precipitación con NaOH<sub>(ac)</sub> tenemos una mayor generación de sólidos hidratados de Mn<sup>(IV)</sup>O(OH)<sub>2</sub> (marrón oscuro - negro), seguida por cantidades menores de Mn(OH)<sub>2</sub> (blanco), fácilmente oxidable a MnOOH (marrón) dada la inestabilidad del Mn<sup>3+</sup> (ver ANEXO 5), esto justificaría la razón por la cual el precipitado viró a color marrón claro y luego oscurecer producto de la oxidación atmosférica del Mn(OH)<sub>2</sub>, mientras se realizaron los lavados. Otro porcentaje de especies de Mn(II) pasa a Mn<sup>4+</sup>, generando sólidos hidratados de Mn<sup>(IV)</sup>O(OH)<sub>2</sub> color pardo-marrón oscuro, principalmente por la alta cantidad de oxígeno disuelto.<sup>3,4</sup> Con fines prácticos y en conformidad con la teoría química del manganeso (ANEXO 5), en este trabajo se considera a los iones Mn (+2 y +4) prevalecientes para la ruta hidrolítica.

Terminada la formación de los óxidos, estos precipitaron al poco tiempo por inestabilidad electrostática es decir, la carga superficial adquirida resulta insuficiente para que se mantuvieran dispersos. Los óxidos de Mn sintetizados a partir de cada sal precursora, Mn(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, por el método sol gel con hidrólisis forzada mostraron igual comportamiento al termino de la adición del agente precipitante NaOH<sub>(ac)</sub>. La estabilización de los sistemas se consiguió por peptización ácida empleando ácido acético (agente dispersante), en donde los ligandos acetatos, son

adsorbidos y fijados a la superficie de los óxidos, denominándose “estabilización por ligandos”.

En el sistema peptizado Mn-nit1, las micrografías TEM (Figura 19) se observó disminución en el tamaño de partícula conforme se adicionó determinada cantidad de ácido acético, indicando polidispersión en las dos primeras adiciones, con tamaños medios entre (a)28-57nm y (b)11-29nm; sin embargo en la última adición prevalece cierta monodispersión, de tamaño medio (c)11nm. Probablemente la polidispersión se debió a una cantidad de la fase  $Mn^{III}O(OH)$  que provino del  $Mn(OH)_2$  en un ambiente oxidante y el resto formado por  $Mn^{IV}O(OH)_2$ , esto indica que empezaron la nucleación en tiempos distintos y como consecuencia crecieron independientemente. La tendencia final a la monodispersión se sustenta en dos posibles razones: la mayor cantidad de agente dispersante en relación a la poca carga de nanopartículas sintetizadas, que pudo darle la capacidad de redissolver la fase  $Mn^{III}O(OH)$  en su totalidad obteniendo partículas cada vez más pequeñas en combinación con pequeñas partículas de  $Mn^{IV}O(OH)_2$  peptizadas; otra razón sería la susceptibilidad del  $Mn(OH)_2$  en un sistema bastante diluido para que se oxide a  $Mn^{4+}$  formando  $Mn^{IV}O(OH)_2$  en casi su totalidad. A la cantidad de agente dispersante añadido se le asoció una disminución en el pH, como sigue [3.13-3.04-2.56]. En algunos casos para sistemas muy diluidos como el mencionado, se ha experimentado que un exceso de dispersante redisolvió casi por completo el sólido, tal situación es considerada para prevenir la pérdida de componente activo de los óxidos.

Las micrografías por TEM (Figura 20) pertenecientes al sistema peptizado Mn-nit2, mostraron también la disminución en el tamaño de partícula al adicionarle mayor cantidad de dispersante. A diferencia del sistema Mn-nit1, la serie de micrografías de Mn-nit2 presenta polidispersión definida sobre todo en las dos últimas, Figura 20(b) y Figura 20(c), observándose dos zonas una más oscura que otra, formado por los dos dominios antes mencionados de los cuales el  $Mn^{IV}O(OH)_2$  refleja posiblemente la zona oscura y de mayor tamaño de partículas, pues es el estado de oxidación de mayor tendencia a la oxidación del Mn (+2 ó +3) en medio alcalino, además de ser un óxido químicamente inalterable a las condiciones ácidas de peptización,<sup>4,6</sup> la otra zona es más compleja por la eventualidad de estar conformado de  $Mn^{III}O(OH)$  y un porcentaje mínimo de  $Mn^{IV}O(OH)_2$  a causa de la *reacción de desproporción-precipitación* (pág.74)

del  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; <sup>7</sup> cabe mencionar que existen tiempos de nucleación distintos. Los óxidos hidratados planteados guardaron relación a las observaciones experimentales mostradas en la Figura 17 y Figura 18 – CAPÍTULO 3.2, que lo muestran de color marrón oscuro. Por otro lado, la Figura 20(a) indicaría el inicio de la dispersión, con partículas de menor tamaño en el centro y las grandes en los alrededores. Los tamaños medios de los sistemas polidispersos fueron: (a) 15-50nm, (b) 13-25nm y (c) 9-20nm, adquiriendo una disminución en el pH [3.40-3.08-2.89] durante la peptización.

En el caso del sistema con acetato de manganeso, es necesario indicar la función quelante del anión acetato que podría dar cierto grado de estabilización y orientar el crecimiento, como se vió en el CAPÍTULO 3.2. Con la finalidad de conocer la influencia del ión acetato se realizaron tres ensayos a distintas concentraciones de la sal precursora y a un sólo pH final producto de la peptización, respecto a esto las imágenes por TEM reflejaron polidispersión de partículas irregulares con disminución en el tamaño a menor concentración. La polidispersión se debió por los dominios  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$ , al igual que para el caso del nitrato de manganeso. El tamaño medio de las partículas obtenidas para el sistema Mn-ace1 (Figura 21, pág. 80) se encuentra entre 9-19nm, para el sistema Mn-ace2 (Figura 22, pág. 80) entre 9-22nm y particularmente el sistema Mn-ace3 (Figura 23, pág. 81) presentó partículas entre los 26-41nm, en combinación con partículas marcadamente alargadas con un ancho que va de 8-14nm y largo a partir de los 44nm hasta 250nm. La formación de partículas pudo deberse a la mayor concentración de aniones acetatos que guiaron el crecimiento.

La cantidad adecuada de ácido acético se consiguió realizando pruebas sobre las partículas en solución que respondan al fenómeno denominado *Efecto Tyndall*, desde el inicio de la redisolución del bulk. Los resultados obtenidos por TEM (por ejemplo, Figura 19 y Figura 20) indicaron que la dispersión y el tamaño adecuado se encuentra entre el rango de pH [2-3], evitando el exceso de ácido acético que ocasione pérdida de la fase sólida  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , por ionización y desproporción del metal que origina la siguiente reacción global (2): <sup>4,7</sup>



Por este motivo es conveniente encontrar el pH en un rango adecuado, que favorezca a un balance de ambas fases activas,  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , y sin demasiada pérdida al dismutar a  $\text{Mn}^{2+}$

## **2.- Estudio de las nanopartículas obtenidas después de la calcinación**

### **TEM**

La calcinación se realizó mediante el siguiente tratamiento térmico: 100°C por 30min, 200°C por 30min y finalmente 300°C por 2h, dando una proyección en el tamaño, forma y fases cristalinas adquiridas por las nanopartículas una vez depositadas en bentonita. La temperatura a la cual son sometidas las muestras ocasiona que la energía térmica supere la barrera energética predominando sólo las interacciones atractivas entre partículas debida a fuerzas van der Waals, que trae consigo la agregación y por ende el aumento de tamaño, acción que parcialmente es controlada por los ligandos acetatos que sirven de estabilizantes. Las imágenes por TEM han mostrado en general para los sistemas de interés Mn-nit2 y Mn-ace2, una distribución no uniforme en el tamaño luego de la calcinación y policristanilidad vistas en las imágenes de difracción de electrones. Mn-nit2 con pH=2.89, Figura 24(d), tuvo como tamaño mínimo de ~35nm de partículas esferoidales que en comparación a Mn-ace2 con pH=2.84 (Figura 27), reveló una amplia distribución no uniforme de partículas irregulares entre los 40-50nm además de una mayor agregación.

Una comparación de los sistemas a partir del precursor acetato de manganeso (Mn-ace1, Mn-ace2, Mn-ace3) analizadas por TEM (págs. 82, 83) han determinado una mayor agregación y crecimiento cuando la concentración se incrementa.

### **XRD**

La estructura y la pureza de la fase activa del catalizador  $\text{MnO}_x$  es investigada por análisis de difracción de Rayos-X frente a los patrones del mismo (fichas JCDs 80-0382 para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , JCDs 33-0900 para  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y JCDs 24-0735 para  $\text{MnO}_2$ ) para conocer la evolución de las fases cristalinas a las condiciones de preparación, como se ve proyectado en la Figura 31 y Figura 32, todos presentan picos de óxidos de Mn correspondientes a las fases  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , notándose distorsión o poca definición en algunos de los picos debido al principio que rige el equipo sobre las

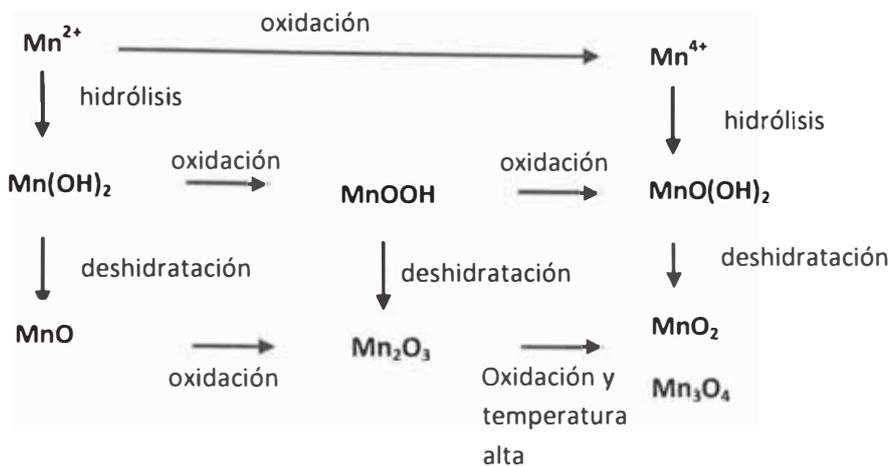
partículas de menor tamaño.<sup>8</sup> Se observa además que los picos de difracción de mayor intensidad corresponden a las fases  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ .<sup>9,10</sup>

El conjunto de difractogramas relacionadas al precursor acetato de manganeso (Figura 32) deja al Mn-ace3 como el único con tendencia a ser considerado bulk esto debido a la mejor definición de sus picos difractométricos en comparación a Mn-ace1 y Mn-ace2 que tuvieron menos intensidad, distorsión y un amplio ancho de los picos por ser partículas de menor tamaño ya corroborados por TEM de las muestras calcinadas. La misma característica se vio en los difractogramas (Figura 31) en relación a Mn-nit2 cuando se comparo con su semejante pero sin agente dispersante Mn-bulk. En general, aquellas muestras de los sistemas Mn-bulk<sup>nit2</sup> y Mn-bulk<sup>ace2</sup>, obtenidas por precipitación con  $NaOH_{(ac)}$  es decir, sin agente dispersante revelaron picos difractométricos (Figura 31 y Figura 32) bien definidos que dan muestra de presencia másica de los óxidos por la inevitable agregación.

## SEM

Las imágenes SEM representativas de las partículas de óxidos a partir del precursor nitrato de manganeso, Mn-nit1, Figura 29(c\*) y Mn-nit2, Figura 29(c^), adquirieron formas esferoidales irregulares. Las provenientes del acetato de manganeso presentaron forma casi laminar para Mn-ace1, Figura 30(a) y Mn-ace2, Figura 30(b), a diferencia de Mn-ace3, Figura 30(c), donde se observó pequeñas puntas y rugosidades en la superficie de las partículas. Los tres sistemas mencionados empleando el precursor acetato de Mn, mostraron una amplia distribución en el tamaño de partícula, aunque la de menor concentración muestra una formación laminar regular, esto significaría que trabajar con mayores concentraciones el ordenamiento del cristalito laminar se pierde.

A continuación se mostrará cómo se dio la conversión de las sales de manganeso a óxidos de manganeso, ya sea vía hidrólisis para conseguir hidróxidos, seguido de una deshidratación para obtener los óxidos, además de estos dos pasos se tuvo presente la oxidación. La solución parte conteniendo el  $Mn^{2+}$  efectivamente disociado por el agua que luego hidroliza al emplear catálisis básica con  $NaOH$ . Por lo tanto, en conjunto con la teoría de la química del manganeso (ANEXO 5) se plantea una ruta para sintetizar óxidos de Mn, incluyendo la oxidación, hidrólisis y deshidratación.<sup>4,5</sup>



La solución precursora conteniendo el metal manganeso fue rápidamente hidrolizado para obtener  $\text{Mn(OH)}_2$ . La directa oxidación de  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ , no se presentó debido a que el potencial estándar redox fue,  $\epsilon^0$ , -1,6v, pero si a  $\text{Mn}^{4+}$  que luego hidroliza formando  $\text{MnO(OH)}_2$ .<sup>5</sup> Sin embargo, aunque el  $\text{MnO}$  no fue detectado en los productos finales conforme a los difractogramas, el  $\text{Mn(OH)}_2$  pudo ser deshidratado hasta conseguir  $\text{MnO}$ , el cual es inestable por arriba de los  $250^\circ\text{C}$  tomando oxígeno para convertirse en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . La oxidación de  $\text{Mn(OH)}_2$  a  $\text{MnOOH}$  (vía húmeda) se da fácilmente en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en el agua deshidratándose luego para formar  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  o seguir oxidándose a  $\text{MnO(OH)}_2$  (vía húmeda).<sup>5,11</sup> El  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  puede también fácilmente ser oxidado a  $\text{MnO}_2$ . La espinela  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  se formó por deshidratación exhaustiva en ambiente oxidante. La inestabilidad del  $\text{Mn(OH)}_2$  en medio básico por oxidación con el aire queda explicado por sus propiedades redox.

### 3.- Determinación de la superficie específica por adsorción BET

Los sistemas Mn-nit2 y Mn-ace2 han sido puestos en estudio por la carga de nanopartículas que ofrecen. Los valores de la superficie específica BET de estos dos sistemas no soportados expresados en la Tabla 10 (pág. 87), muestran isothermas típicas correspondientes a una superficie mesoporosa de tipo IV (según clasificación de la IUPAC) y el ciclo de histéresis se asoció al tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos, como es observada en la Figura 34. Todas las muestras presentaron muy poca microporosidad, en especial la preparada con acetato (Mn-ace2). La muestra nanoparticulada preparada a partir de precursor nitrato de manganeso (Mn-nit2)

presentó una superficie mayor respecto a la del acetato (Mn-ace2), por lo que constituyó un argumento favorable para su aplicación en los ensayos catalíticos.

#### **4.- Nanopartículas depositadas sobre bentonita**

Luego de la impregnación de las nanopartículas en bentonita, el producto final se calcinó con el mismo tratamiento térmico realizado para las muestras no soportadas. Se detalla que a las mismas condiciones de presión y atmósfera expuesta, la temperatura y el tiempo fueron también los determinantes en la formación de las fases.

En la Figura 33 se comparan los difractogramas por XRD de las muestras soportadas Mn-nit2/b y Mn-ace2/b frente a la de bentonita, revelando en todos un perfil similar es decir, presentan picos a una arcilla esmectita del tipo montmorillonita (M), (fichas ASTM 13-259 y 29-1498), además de otros minerales como impurezas: muscovita (mus) y cristobalita (cri), no se observa ningún pico de los óxidos  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  y  $MnO_2$ , lo que indica probablemente que las partículas de óxido están finamente dispersadas en la estructura de la bentonita (arcilla) y no formando grandes cúmulos que si generarían buena señal por la intensidad de los picos difractométricos dados por esta técnica. Además, se puede precisar que las fases de  $MnO_x$  no han alterado la estructura cristalográfica matriz de la bentonita de partida.

La dispersión de óxidos metálicos incorporados en la bentonita puede verse también por imágenes TEM (Figura 25), en donde se observa pequeños puntos oscuros un poco difíciles de distinguir que serían las finas partículas depositadas entre las capas laminares de la bentonita. La cristanilidad tanto de la bentonita como de los óxidos incorporados se vio reflejada por DE (Difracción de electrones).

El área específica de los catalizadores es decir, la muestra de  $MnO_x$  soportada en bentonita Mn-nit2/b y Mn-ace2/b se presentan en la Tabla 11 (pág. 88). Las isothermas correspondientes son también del tipo IV pero el ciclo de histéresis fue del tipo H3 relacionado a un material mesoporoso con poros laminares (Figura 35). Dichas muestras finalmente soportadas mostraron tener mayor área superficial que las no soportadas, lo que sería lógico considerando la estructura laminar de la bentonita de partida; una

muestra de esto se da en la Figura 34. Nuevamente, una comparación entre ambas muestras soportadas resaltó al sistema Mn-nit2/b por presentar mayor área específica.

## **Bibliografía**

1. Picasso G., Sun Kou M.R., Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López de Castillo R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L, Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, v. 73, N° 2, p. 66-84 (2007).
2. Glenn H. Brown y Eugene M. Sallee, *Química Cuantitativa*, 2da Ed., p. 236, (1977).
3. Rafael Marín Galvín, *Fisicoquímica y Microbiología de los medios acuáticos: tratamiento y control de calidad de aguas*, p. 44, (2003).
4. F. Burriel Marti, “*Química Analítica Cualitativa*”, Ed. Thompson, p. 680-690, (2003).
5. Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. and Bochmann, M., *Advanced inorganic chemistry*, 6th Edition, John Wiley & Sons, (1999).
6. Internet:  
[http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias\\_quimicas\\_y\\_farmaceuticas/apquim](http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/apquim), (11-09-2009).
7. Daud K. Walanda, Geoffrey A. Lawrance, Scott W. Donne, Hydrothermal MnO<sub>2</sub>: synthesis, structure, morphology and discharge performance, *Journal of Power Sources* 139, p. 325–341, (2005).
8. Sarit K. Das, Stephen U. S. Choi, Wenhua Yu, T. Pradeep, *NANOFLUIDS Science and Technology*, p. 52-54 , (2007).
9. Picasso G., Gutiérrez M., Pina M. P., Herguido J. Preparati3n and caracterizaci3n of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combusti3n:

Aplicación to catalytic membrane reactors, Chem. Eng. J.,p. 126, 119-130, (2007).

10. Picasso G., Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas: “Combustión de compuestos orgánicos volátiles en reactores de membrana catalítica mesoporosa basados en óxidos metálicos. Estudio cinético y simulación”, Universidad de Zaragoza, (2005).
11. Bailar, J. C., Emeleus, H. J., Nyholm, S. R. and Trotman-Dickenson, A. F., Comprehensive inorganic chemistry, vol. 3, Pergamon Press, (1976).

## CAPÍTULO 5

### ACTIVIDAD CATALÍTICA

Inicialmente se realizó una calibración del sistema experimental mediante el uso de un patrón de n-hexano de 1007ppmV. Se verificó que la señal del FID (Detector de ionización de llama) del cromatógrafo, con rango=3 y atenuación=7, se mantenga estable con una señal de fondo de aproximadamente 10. Todos los ensayos catalíticos fueron realizados en estas condiciones. La calibración de n-hexano empleando la muestra patrón de 1007 ppmV de n-hexano (suministrada por PRAXAIR), se realizó diluyéndola con N<sub>2</sub> hasta obtener concentraciones de 80 a 1000 ppmV, cuyo rango de valores correspondió a los usualmente obtenidos en los ensayos catalíticos. Para obtener las diferentes concentraciones de n-hexano se han calibrado 2 flujómetros: C1 corresponde a la muestra estandarizada de n-hexano y C2 para el aire de dilución.

Para la calibración de n-hexano se han preparado 6 mezclas en el rango de 80 a 1004 ppmV cuyos datos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Datos usados para la calibración de n-hexano a concentraciones menores de 1005 ppmV

Mezcla	% apertura del flujómetro, C1	Caudal de n-hexano (ml/min)	% apertura del flujómetro, C2	Caudal del aire de dilución ( ml/min)	Concentración final de la mezcla: hexano + aire (ppmV)
<b>1</b>	<b>34</b>	99,73	<b>1,84</b>	0,26	<b>1004,34</b>
<b>2</b>	<b>30</b>	87,08	<b>5,05</b>	12,91	<b>876,91</b>
<b>3</b>	<b>25</b>	71,26	<b>9,05</b>	28,73	<b>717,63</b>
<b>4</b>	<b>20</b>	55,44	<b>13,05</b>	44,55	<b>558,35</b>
<b>5</b>	<b>12</b>	30,13	<b>19,46</b>	69,86	<b>303,50</b>
<b>6</b>	<b>5</b>	99,73	<b>25,06</b>	92,00	<b>80,51</b>

Finalmente, con las concentraciones calculadas (de las mezclas 1 al 6) se midió la señal de respuesta del cromatógrafo de gases (Hewlett-Packard modelo 5890 serie II, equipado con un detector de ionización de llama FID), cuyos datos se muestran en la Tabla 13 y la recta correspondiente ajustada por regresión lineal en la Figura 36.

Tabla 13. Señal de respuesta en el cromatógrafo de las mezclas de n-hexano en aire

Concentración, n-hex (ppmV)	Señal del cromatógrafo
<b>1004,34</b>	8,995
<b>876,91</b>	7,7425
<b>717,63</b>	6,4305
<b>558,35</b>	4,764
<b>303,50</b>	2,383
<b>80,51</b>	0,315
<b>0</b>	0

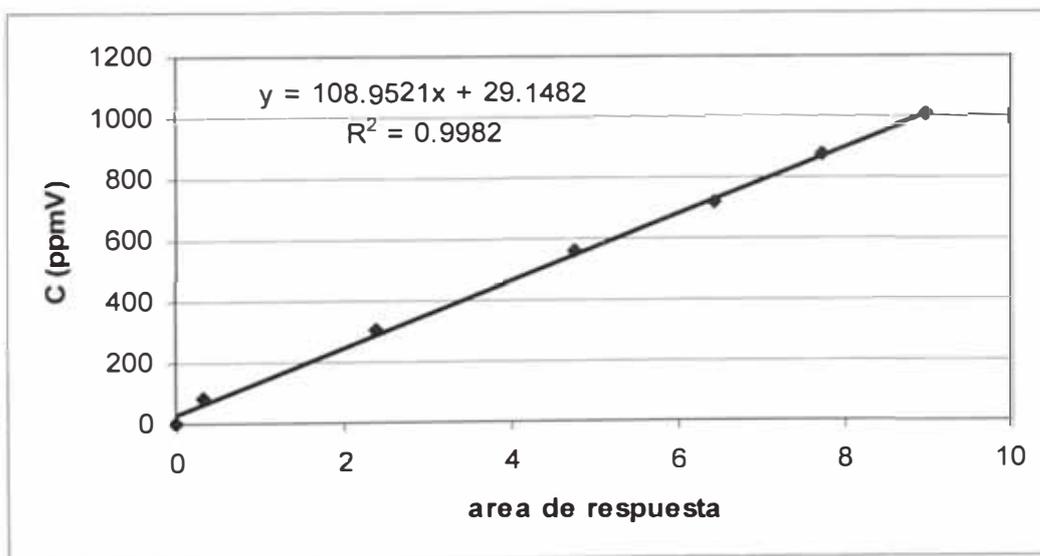


Figura 36. Concentración de n-hexano en función del área de respuesta del cromatógrafo

Las reacciones de combustión catalítica de n-hexano se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo (8 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud), introducido en un horno eléctrico que opera a presión atmosférica y en un rango promedio de temperatura de 100 a 350 °C. Las condiciones de reacción empleadas garantizan ausencia de resistencias difusionales a la transferencia de materia (externa e interna). Todos los ensayos se realizaron con una concentración de n-hexano de 2000 ppmv en aire sintético (Praxair, 99,999%) y una velocidad espacial basada en la masa de catalizador y caudal total (WHSV) de 80 h<sup>-1</sup>. La conversión referida al n-hexano fue calculada mediante la ecuación:

$$\% \text{ conversión a n-hexano} = ([\text{HEX}]_0 - [\text{HEX}]_{\text{final}}) * 100 / [\text{HEX}]_0$$

Donde: [HEX]<sub>0</sub> y [HEX]<sub>final</sub> son las concentraciones de n-hexano inicial (alimentación) y final (concentración de sustrato que no ha reaccionado).

El sistema experimental básico empleado en los ensayos de actividad se muestra en la Figura 37.

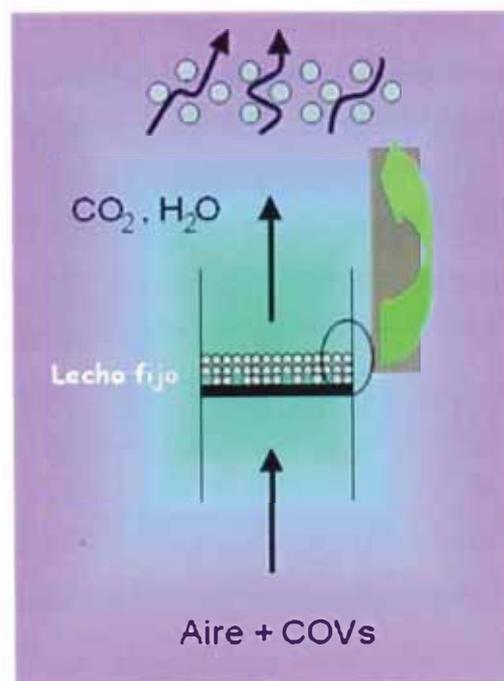


Figura 37. Esquema general para la combustión de COV' (n-hexano) empleando un reactor tipo lecho fijo que contiene el material catalítico de MnO<sub>x</sub>.

La actividad catalítica del MnO<sub>x</sub> puesta en estudio se debe a la disposición del manganeso a ser transferido a varios estados de oxidación por ejemplo Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> o Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, y la movilidad del oxígeno presente en la estructura; por ejemplo, la transformación de fases α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> durante la reacción catalítica. El oxígeno estructural se considera una especie activa primaria para activar los enlaces C-H de los hidrocarburos como lo muestra la siguiente reacción a una determinada temperatura:<sup>1</sup>



En este trabajo se ha considerado con fines comparativos verificar la actividad y estabilidad térmica de los catalizadores basados en MnO<sub>x</sub> con las características de: “fresco”, es decir el catalizador sin uso, representando la primera curva light-off o de ignición (%conversión vs temperatura); el catalizador “24h” denominado a la muestra cuyo ensayo de actividad parte de uno anterior, en el cual el catalizador “fresco” es mantenido en atmósfera de reacción a partir de 100°C durante una noche; el catalizador “48h” parte del ensayo 24h manteniendo el catalizador “24h” en corriente de reacción a una temperatura determinada y así consecuentemente con el catalizador “72h”.

Como se observa en la Figura 38, la muestra de óxido de Mn luego de 24h de contacto y mantenida a T=240 °C (correspondiente a 50% de conversión), presentó pérdida de actividad, evidenciado por el desplazamiento de la curva de ignición hacia temperaturas mayores. Después de 48 y 72 h de contacto, las curvas obtenidas fueron similares en esta muestra, comportamiento que también se observó en trabajos previos,<sup>2</sup> para un catalizador másico de óxido de Mn calcinado a 350°C por 3 h.

Por otro lado, a pesar de que el catalizador de MnO<sub>x</sub>, es multifásico (observado en los XRD de la Figura 31 y Figura 32 - CAPÍTULO4), ha mostrado pérdida de actividad posiblemente debido a procesos de sinterización y/o la formación de residuos carbonosos en la superficie del catalizador.<sup>2</sup> Es necesario resaltar que en este catalizador de MnO<sub>x</sub>, la combustión completa de n-hexano se obtuvo a una temperatura menor de 300°C como se observa en la Figura 38. La mayor actividad de estos catalizadores de óxido de Mn se explica por su propiedad redox del Mn y la facilidad de almacenamiento de oxígeno en la estructura del óxido.<sup>3</sup>

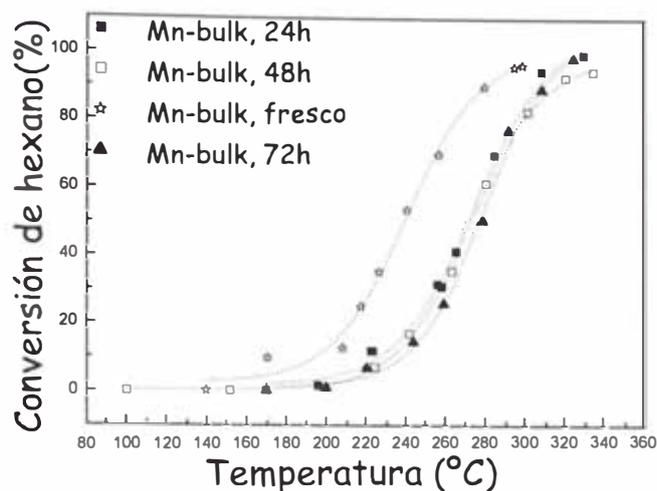


Figura 38. Curvas de ignición del óxido de Mn másico fresco y luego de 24, 48 y 72 h en atmósfera de reacción

En la Figura 39 se muestra la actividad del óxido de Mn fresco en comparación con las actividades del sistema Cu-Mn y óxido de Cu, observándose que Cu-Mn tuvo mayor actividad comparada con la obtenida a partir de catalizadores de óxidos simples. Esto revela el efecto sinérgico favorable del Cu con el Mn en la estructura del óxido, además de una mayor superficie específica del óxido mixto presente respecto a la de los óxidos simples (Tabla 10 – CAPÍTULO4).

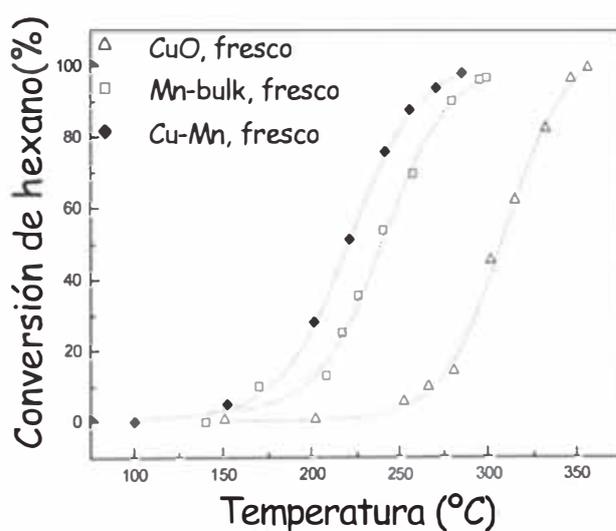


Figura 39. Comparación de la actividad del sistema equimolar Cu-Mn con la correspondiente a los óxidos simples CuO y MnO<sub>x</sub>.

Nota: Los catalizadores basados en CuO y CuMn ha sido preparado por precipitación y coprecipitación.

A pesar que el sistema Cu-Mn pierde actividad después de un tiempo de contacto de 24 h a la  $T = 220^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de reacción, ésta no es severa y comparativamente la muestra es más activa que los catalizadores análogos másicos basados en óxidos simples que estuvieron también 24 horas en atmósfera de reacción, como se observa en la Figura 40. Se realizó otro experimento aislado, a  $T=345^{\circ}\text{C}$  (95% de conversión) hasta el día siguiente y no se observó mayor desactivación.

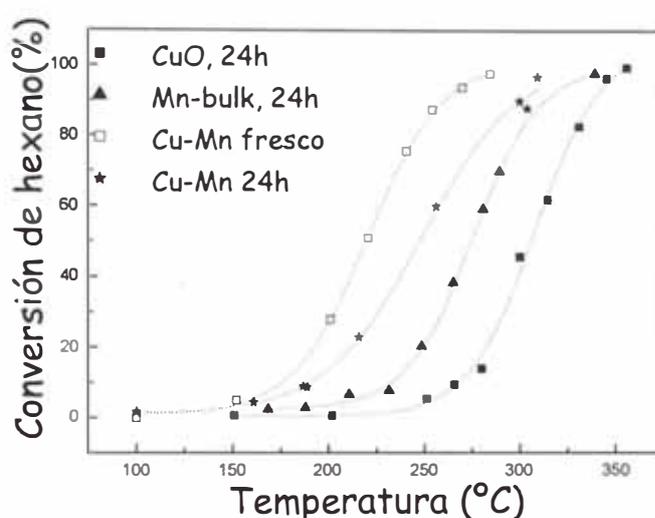


Figura 40. Comparación de las curvas de ignición del Cu- Mn (fresco y luego de 24 h) con las correspondientes a las muestras másicas de óxido de Cu y de Mn luego de 24 h.

La muestra Mn-nit2/b que como se analizó por la técnica BET tiene mayor área específica que Mn-ace2/b, ambas soportadas. Una comparación de estas muestras soportadas frente al soporte (bentonita), indicaron que fueron más activas. Por tal motivo, la bentonita de estructura laminar y porosa se empleó como soporte ayudando a la dispersión de la fase activa que contribuyó favorablemente en la actividad. Sin embargo, la muestra Mn-bulk fresca resultó ser más activa inicialmente que la muestra soportada Mn-nit2/b, que es explicable considerando que el componente activo en la muestra másica se encuentra en estado puro y en mayor cantidad que en la muestra soportada nanoparticulada donde se encuentra más disperso (Figura 41). Sin embargo,

como se pudo observar la muestra másica pierde actividad (Figura 38), en tanto que la muestra soportada no presentó pérdida de actividad (Figura 42), ambas luego de 72 h en atmósfera de reacción, lo que desde el punto de vista de estabilidad térmica la aplicación del catalizador Mn-nit2/b podría resultar prometedor en este tipo de reacción.

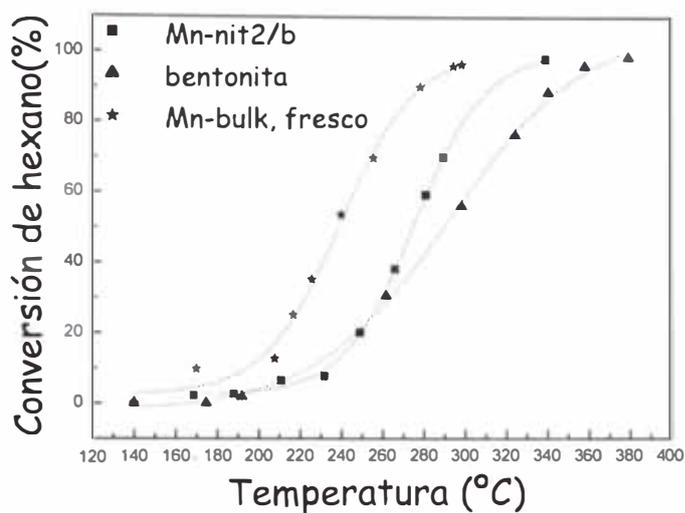


Figura 41. Comparación de las curvas de ignición de Mn-nit2/b, Mn-bulk con la correspondiente a la bentonita pura (sin componente activo)

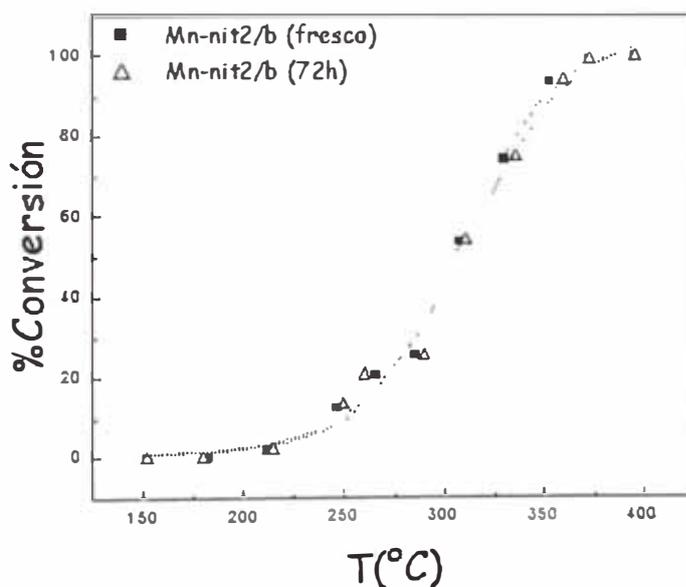


Figura 38. Curvas de ignición del óxido de Mn soportado en bentonita, fresco y otro luego de 72 h en atmósfera de reacción

## Bibliografía

1. Y.-F. Han, K. Ramesh, L.W. Chen, E. Widjaja, S. Chilukoti, F. Chen, J. Phys. Chem. C 111, p. 2830, (2007).
2. Picasso G., Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas: “Combustión de compuestos orgánicos volátiles en reactores de membrana catalítica mesoporosa basados en óxidos metálicos. Estudio cinético y simulación”, Universidad de Zaragoza, (2005).
3. Picasso G., Sun Kou M.R., Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López de Castillo R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L, Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, v. 73, N° 2, p. 66-84, (2007).

## CONCLUSIONES

- 1.- Se han sintetizado nanopartículas basadas en  $MnO_x$  por el método sol-gel considerando las diversas variables experimentales en la preparación: sal precursora, concentración inicial de los reactantes y cantidad de agente dispersante, que influyeron en el tamaño, forma y dispersión de las mismas.
- 2.- El análisis por XRD reveló la composición policristalina en todas las muestras de óxido (nanoparticuladas y másicas), conformado por las fases  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  y  $MnO_2$  de los cuales  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$  son mayoritarias. La muestra soportada compuesta de nanopartículas de  $MnO_x$ -bentonita no mostró picos característicos al componente metálico  $MnO_x$ , pero sí los correspondientes a la bentonita, lo que indicaría la inalteración de su estructura y la buena dispersión del componente activo en su interior.
- 3.- El empleo de aniones formado parte de la sal precursora, como el nitrato logro sintetizar partículas esféricas de menor tamaño a diferencia de emplear acetato de acuerdo a los datos de área específica  $S_{BET}$  y análisis por TEM. El anión acetato no ha manifestado un efecto controlante de la precipitación pero dirigió el crecimiento obteniendo formas laminares a menores concentraciones, vistos por SEM y formas alargadas de las partículas a mayor concentración. En general, un estudio en las concentración indicó que trabajar con nitrato de Mn, 0.06M produjo una mayor carga de partículas pequeñas polidispersas en la solución.
- 4.- Las muestras soportadas (Mn-nit2/b) y no soportadas ( $MnO_x$ ) presentaron superficie mesoporosa, pero de mayor área específica sólo para la muestra soportada
- 5.- Los ensayos de actividad para la combustión de n-hexano mostraron que el catalizador másico de  $MnO_x$  (bulk) presentó pérdida de actividad luego de 72 h en atmósfera de reacción a diferencia del catalizador soportado en bentonita que mostró estabilidad térmica durante el mismo periodo de tiempo. Por otra parte, la actividad del catalizador  $MnO_x$  nanoparticulado soportado en bentonita ha resultado superior respecto a la bentonita probablemente debido a la interacción de las nanopartículas de  $MnO_x$  con la estructura laminar de la arcilla, además de poseer mayor estabilidad térmica.
- 6.- Adicionalmente se comprobó que el sistema Cu-Mn fue más activo que el  $MnO_x$  puro indicando una buena interacción sinérgica.