



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**ESTUDIO PRELIMINAR DE PARTÍCULAS  
NANOESTRUCTURADAS  
DE ÓXIDOS DE MANGANESO  
PARA SU UTILIZACIÓN EN CATÁLISIS**

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

ANDRÉS OSCAR MATURANA SEPÚLVEDA

PROFESOR GUÍA  
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
ANDRÓNICO NEIRA-CARRILLO

SANTIAGO DE CHILE  
OCTUBRE 2012

## RESUMEN

En el ámbito de los nanomateriales, los óxidos metálicos siempre han generado especial interés debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas. Dentro de éstos, los óxidos de manganeso son de particular interés debido a sus excelentes propiedades catalíticas y a que ofrecen innumerables posibilidades de modificación dependiendo del tipo de aplicación que se necesite.

El presente Trabajo de Título tuvo como objetivo sintetizar y caracterizar partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso y además estudiar sus posibles propiedades catalíticas en la oxidación completa de etanol en aire.

Se sintetizaron cinco tipos distintos de partículas nanoestructuradas mediante dos nuevos métodos de síntesis. En el primero de ellos se sintetizaron partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso a partir de la descomposición de complejos de manganeso utilizando como sustrato distintas sales del metal y como agente ligante la molécula macrocíclica 1,4,7,10-Tetraazaciclododecano. En el segundo se sintetizaron nanopartículas de óxidos de manganeso a partir de  $\text{KMnO}_4$  y distintos alcoholes a través de un proceso de precipitación directa.

Mediante difracción de rayos X se determinó la naturaleza predominantemente amorfa de las partículas sintetizadas y además fue posible identificar algunas de ellas con  $\text{MnO}_2$  del tipo ramsdelita. La existencia de estructuras mesoporosas en algunas de las partículas se evidenció por la presencia de picos de bajo ángulo en sus respectivos patrones de difracción y posteriormente mediante la medición directa del tamaño de poro de las partículas. Utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X fue posible determinar la presencia de especies con estado de oxidación  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  así como también la existencia de grupos OH en la superficie de las partículas. Mediante microscopía electrónica de barrido se logró establecer la existencia de partículas porosas de diámetros inferiores a 1 micrómetro con complejas morfologías y nanoestructuras. A través del método BET fue posible conocer el área específica de cada una de las partículas y los resultados permitieron concluir que es posible controlar esta propiedad mediante distintas condiciones de síntesis. Es así como fue posible obtener partículas con superficies desde  $6,4 \text{ m}^2/\text{g}$  hasta  $273 \text{ m}^2/\text{g}$  dependiendo del método de síntesis utilizado.

Finalmente, los estudios de catálisis demostraron que todas las partículas sintetizadas exhiben muy buena actividad catalítica en la oxidación de etanol y que además, dicha actividad depende fuertemente de sus propiedades estructurales. Es así como se estableció que mientras mayor es el área superficial de las partículas y menor su grado de cristalinidad, mayor es la actividad catalítica que éstas presentan. En particular fue posible determinar la existencia de una dependencia de tipo logarítmica entre la temperatura de conversión y el área específica de las partículas. Comparando los resultados con los obtenidos en estudios similares se determinó que la temperatura de conversión  $T_{50}$  es hasta  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  menor que la obtenida con  $\text{MnO}_2$  comercial de alta cristalinidad.

Los buenos resultados obtenidos en las pruebas de catálisis junto con la posibilidad de controlar sus propiedades estructurales, convierten a las partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso estudiadas en este trabajo de tesis, en una muy buena alternativa para su aplicación como catalizadores en reacciones de oxidación no sólo de etanol sino también de otros compuestos orgánicos contaminantes.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia le agradezco su incondicional apoyo durante el transcurso de toda mi carrera.

Agradezco a mi profesor guía, Dr. Humberto Palza, por su apoyo y ayuda durante todas las etapas de este trabajo de tesis.

Agradezco especialmente a los profesores Mehrdad Yazdani-Pedram y Andrónico Neira-Castillo por su desinteresada ayuda y colaboración.

Agradezco en general a todos los que de una u otra manera colaboraron con la realización de este trabajo.

# ÍNDICE GENERAL

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1. Aspectos Generales	1
1.2. Antecedentes Bibliográficos	2
1.2.1. Nanotecnología y Nanomateriales	2
1.2.2. Nanomateriales de Óxidos Metálicos	3
1.2.3. Oxidación Catalítica de VOCs	4
1.2.4. Oxidación de VOCs sobre Óxidos de Manganeso	5
1.2.5. Síntesis de Óxidos de Manganeso Nanoestructurados	7
1.3. Métodos de Caracterización	10
1.3.1. Difracción de Rayos X	10
1.3.2. Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X	12
1.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido	14
1.3.4. Determinación de Área Específica BET	15
1.4. Descripción del Proyecto	17
1.5. Objetivos	17
1.5.1. Objetivo General	17
1.5.2. Objetivos Específicos	18
1.6. Alcances	18
<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA</b>	19
2.1. Materiales	19
2.1.1. Reactivos	19
2.1.2. Materiales y Equipos	19
2.2. Métodos	20
2.2.1. Preparación de muestras con Acetato de manganeso	20
2.2.2. Preparación de muestras con Cloruro de manganeso	20
2.2.3. Preparación de muestras con Permanganato de potasio	21
2.2.4. Caracterización de las muestras	21
2.2.5. Ensayos de actividad catalítica	21
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	22
3.1. Síntesis de Partículas Nanoestructuradas de MnO <sub>2</sub>	22
3.2. Caracterización de las Muestras	28
3.2.1. Difracción de Rayos X	28
3.2.2. Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X	32
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido	34
3.2.4. Determinación de Área Específica BET	38
3.3. Actividad Catalítica	40
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</b>	43
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	45
<b>ANEXOS</b>	47
Anexo A. Mecanismos de Oxidación Catalítica	47
Anexo B. Análisis Termogravimétrico	49

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

## 1.1. Aspectos Generales.

En la actualidad la nanotecnología se ha transformado en uno de los campos más importantes y excitantes de estudio en Física, Química, Ingeniería y Biología, y en el futuro cercano promete entregar innovaciones radicales que cambiarán la dirección de los avances tecnológicos en una gran variedad de aplicaciones [1]. En este emergente campo uno de los objetivos claves es la obtención de materiales nanoestructurados con propiedades físicas y químicas superiores a las de sus contrapartes macroscópicas, propiedades que se explican, en gran parte, debido a su limitado tamaño y a su alta densidad de sitios superficiales activos.

Los óxidos metálicos por su parte, siempre han jugado un papel muy importante en el ámbito científico, tecnológico e industrial debido a sus diversas propiedades físicas y químicas tales como su conductividad óptica y eléctrica, propiedades magnéticas, estabilidad térmica o resistencia química. Además pueden adoptar un amplio número de geometrías estructurales con propiedades electrónicas capaces de exhibir características metálicas, semiconductoras o aislantes. Entre sus diversas aplicaciones tecnológicas se encuentran la fabricación de circuitos microelectrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, baterías, recubrimientos anticorrosivos y catalizadores [2].

En el área de la catálisis, los materiales óxidos son empleados extensivamente como catalizadores, y como soporte para éstos, en una gran variedad de reacciones en procesos de relevancia industrial como lo son la producción de ácido sulfúrico a partir de  $\text{SO}_2$  sobre catalizadores mixtos de óxidos de potasio/vanadio, la oxidación de butano a anhídrido maleico sobre catalizadores de óxidos de vanadio-fósforo, la isomerización de alcanos utilizando catalizadores de  $\text{HF-BF}_3$  y el cracking catalítico [3].

En el ámbito de la investigación científica, una de las aplicaciones más extensamente estudiadas para los óxidos metálicos es la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), sustancias químicas cuya base es el carbono, que se evaporan a temperatura y presión ambiental generando vapores que pueden ser precursores de ozono, smog fotoquímico y el efecto invernadero. Estos contaminantes son emitidos a la atmósfera como resultado de variadas actividades humanas (generación de energía, transporte, solventes utilizados en procesos industriales, etc.) y provocan directa o indirectamente efectos nocivos en la salud de la población. La combustión térmica es el método de abatimiento más utilizado pero el requerimiento de altas temperaturas, usualmente sobre los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , la utilización de combustible adicional y la generación de grandes cantidades de óxidos nitrosos ( $\text{NO}_x$ ) lo hacen poco rentable. En contraste, la combustión catalítica es económicamente más eficiente y al no necesitar de altas temperaturas evita la formación de  $\text{NO}_x$  [4, 5].

Dentro de los óxidos metálicos, los derivados de metales de transición, principalmente Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu y V, son los más activos debido a la presencia de estados de oxidación múltiples permitiendo que, durante la catálisis, el metal sea reducido por el hidrocarburo y luego reoxidado por oxígeno operando en un ciclo redox [4]. Debido a su baja volatilidad y toxicidad, y a su alta actividad y disponibilidad, los óxidos de manganeso ( $\text{MnO}_x$ ) acaparan el interés de muchos investigadores [6]. La habilidad de variar su estado de oxidación dependiendo del entorno, junto con la existencia de defectos en su estructura cristalina, les confieren una alta

capacidad para almacenar oxígeno. Además, presentan gran estabilidad sobre soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por estas razones los catalizadores de  $\text{MnO}_x$  son altamente estables y han sido extensivamente estudiados para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles [5].

Considerando los antecedentes anteriores, esta tesis pretende ser un aporte al área de la investigación de nuevos materiales, específicamente en el estudio de partículas de óxidos de manganeso con nuevas morfologías y nanoestructuras y sus posibles aplicaciones en el área de la catálisis específicamente en la oxidación catalítica de etanol.

## 1.2. Antecedentes Bibliográficos.

### 1.2.1. Nanotecnología y Nanomateriales.

El concepto de Nanotecnología engloba aquellos campos de la ciencia y la técnica en los que se estudian, diseñan, obtienen y/o manipulan de manera controlada materiales, sustancias y dispositivos de muy reducidas dimensiones, en general inferiores a un micrómetro, es decir, a escala nanométrica. Para tener un marco de referencia, en la figura 1 se muestra la relación de tamaños existente entre sistemas o materiales conocidos y los nanomateriales.

El ámbito de la nanotecnología incluye, además de las áreas del saber relacionadas con su origen, tanto de la Física, la Química, la Ingeniería o la Robótica, otros campos en su comienzo más alejados, pero para los que ya hoy en día tiene una gran importancia, como son la Biología, la Medicina o el Medio Ambiente. Algunos ejemplos de aplicaciones de las distintas ramas de la nanotecnología son: sistemas de magnetorresistencia gigante para almacenamiento magnético de información, dispositivos nanoelectrónicos, recubrimientos para mejora de técnicas de imagen, catalizadores nanoestructurados, biosensores y biodetectores, nanosistemas para administración de fármacos, cementos, pinturas especiales, cosméticos y sistemas para purificación y desalinización de agua [7].

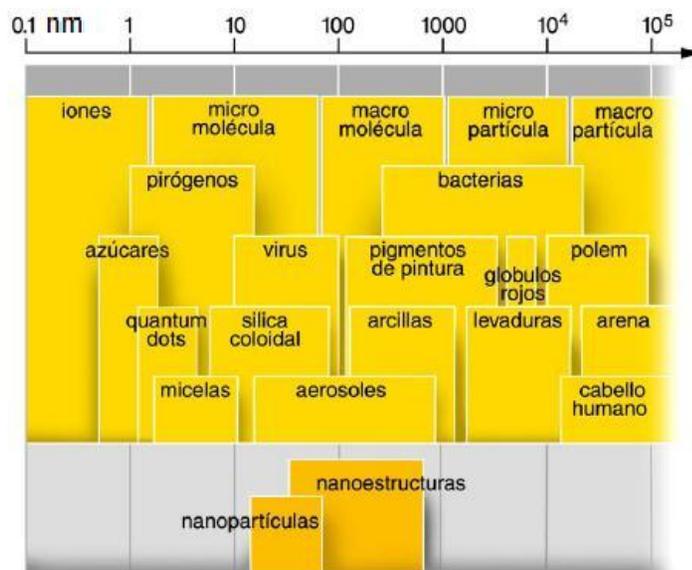


Figura 1: Escala Nanométrica [7].

Una característica singular de los nanomateriales es que presentan superficies muy elevadas respecto de su volumen, del orden de cientos de metros cuadrados por gramo. Este aumento de área se traduce en un considerable aumento de reactividad que puede ser utilizado para su aplicación en campos como la adsorción y la catálisis.

Los materiales en dimensiones micrométricas generalmente exhiben las mismas propiedades determinadas en tamaños mayores pero no es así cuando las dimensiones son nanométricas. Por ejemplo, los cristales en escala nanométrica tienen puntos de fusión varios órdenes menor (hasta 1000 °C de diferencia) y constantes de red cristalográfica reducidas en comparación con el material micrométrico debido a que el número de átomos o iones superficiales es proporcionalmente grande y la energía superficial juega un rol importante en la estabilidad térmica.

La síntesis y procesamiento de nanomateriales es el punto esencial para el desarrollo de la nanotecnología. El estudio de nuevas propiedades físicas y aplicaciones de los nanomateriales sólo es posible cuando estos materiales son sintetizados en las dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad y composición química deseadas. Actualmente, la tendencia general en la investigación de nanoestructuras está dirigida hacia la preparación de materiales nanoestructurados ‘a medida’, es decir, desarrollar estrategias de síntesis que permitan crear materiales con propiedades determinadas según las aplicaciones que se requieran en cada caso.

La producción de nuevos nanomateriales se puede llevar a cabo mediante dos estrategias diametralmente opuestas. Por un lado se encuentran las técnicas descendentes o “top-down” que consisten en la reducción del tamaño de materiales macroscópicos hasta límites nanométricos, y por otro, las técnicas ascendentes o “bottom-up”, que corresponden a la síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas.

En lo que respecta a las técnicas ascendentes, el uso de unidades de construcción de tamaño nanométrico permite la preparación de sólidos organizados a varias escalas con gran precisión. La organización del sólido se consigue mediante el control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, recurriéndose al auto ensamblaje de dichos bloques para formar estructuras más complejas. La síntesis, modificación y funcionalización de estas nanounidades, así como el control de sus interacciones, condicionan la arquitectura final del material y con ello, sus propiedades.

### 1.2.2. Nanomateriales de Óxidos Metálicos.

Los óxidos metálicos siempre han despertado interés tecnológico y científico debido a sus muy diversas propiedades (ópticas, magnéticas, eléctricas, etc.) junto con sus características generales de dureza, estabilidad térmica y resistencia química. Los elementos metálicos pueden formar un gran número de óxidos que son capaces de adoptar un vasto número de geometrías estructurales y con propiedades electrónicas que pueden exhibir características conductoras, semiconductoras o inclusive aislantes. Por ejemplo, la sílica  $\text{SiO}_2$  es uno de los materiales más utilizados debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, aislamiento térmico y estabilidad química. Los óxidos ferromagnéticos son los materiales preferidos para almacenamiento y transmisión de información. Algunos óxidos con movilidad electrónica variable son usados como semiconductores ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) o superconductores ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ). Óxidos ferroeléctricos y dieléctricos con estructura de perovskita ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbZrTiO}_3$ ) son extensivamente usados en dispositivos electrónicos [8].

Debido a su gran capacidad para ser modificados, los óxidos metálicos ofrecen grandes ventajas para aplicaciones en las que se hace necesaria la utilización de catalizadores a medida (tailor-made) y es por ello que son componentes claves en una gran variedad de reacciones catalíticas. Pueden actuar directamente como especies reactivas o como soporte para la dispersión de especies metálicas activas, o también cumplir el rol de aditivos o de promotores para acelerar la rapidez de las reacciones catalíticas. Es así como catalizadores mixtos de óxidos de potasio/vanadio son utilizados en la producción de ácido sulfúrico a partir de  $\text{SO}_2$ . Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los más importantes catalizadores de uso industrial en la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  en fuentes estacionarias y en reacciones de fotocatalisis para la eliminación de contaminantes [2].  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  son empleados como soporte de la fase activa metálica en un enorme número de reacciones tales como hidrogenación, deshidrogenación y reacciones de oxidación [3]. Óxido de vanadio soportado en alúmina es ampliamente utilizado como catalizador en la oxidación de metanol y metano a formaldehído mientras que catalizadores soportados de óxido de cromo y molibdeno son empleados en la polimerización de olefinas [4].

A nivel macroscópico los óxidos metálicos constituyen generalmente sistemas robustos y estables con estructuras cristalográficas bien definidas. En los nanomateriales sin embargo se pueden observar cambios en la estabilidad termodinámica que pueden inducir modificaciones en los parámetros de celda y en la estructura cristalina de estos materiales. Como resultado de lo anterior, fases que poseen muy baja estabilidad a nivel macroscópico pueden constituirse en nanoestructuras de gran estabilidad ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_x$ , etc.). Pueden observarse también fenómenos de estructuras no estequiométricas (muy comunes en los óxidos de manganeso) y la formación de fases inexistentes a nivel macroscópico [2].

Los óxidos metálicos a niveles nanométricos exhiben propiedades químicas y físicas únicas debido a su limitado tamaño y a la alta densidad de sitios activos en su superficie. La disminución de tamaño influye fuertemente en las propiedades de conductividad y reactividad química. Las propiedades superficiales se ven fuertemente modificadas originando sólidos con características ácido/base y de adsorción sin precedente. Los átomos superficiales, con número de coordinación menor al de los localizados al interior de la masa, junto con la existencia de vacancias de oxígeno en la superficie del óxido dan origen a arreglos estructurales que generalmente mejoran la actividad química de los sistemas involucrados. Algunos compuestos exhiben propiedades ópticas y eléctricas inusuales que se explican mediante el fenómeno conocido como confinamiento cuántico [9]. Las excelentes propiedades de sinterización de algunos polvos ultra finos son aprovechadas para la fabricación de cerámicas y materiales compósitos [8]. Las propiedades anteriores junto con la gran relación superficie/volumen de los nanomateriales óxidos los convierte en candidatos ideales para aplicaciones de catálisis.

### 1.2.3. Oxidación Catalítica de VOCs.

Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés por la protección del medio ambiente por parte de los gobiernos y de las industrias. Dentro de la contaminación del medio ambiente, la producida por los compuestos orgánicos volátiles (VOC) es una de las principales. En general el término COV se refiere a aquellas sustancias químicas que producen un efecto negativo sobre el medio ambiente y la salud de las personas e incluye a todos los compuestos orgánicos volátiles capaces de producir oxidantes fotoquímicos mediante reacciones provocadas por la luz solar en presencia de óxidos de nitrógeno como por ejemplo: hidrocarburos aromáticos,

alifáticos y halogenados, aldehídos y cetonas, alcoholes, glicoles, éteres, fenoles y otros; los que constituyen la mayoría de los compuestos peligrosos en el aire [10].

Los VOC son emitidos a la atmósfera como resultado de variadas actividades, principalmente como combustible proveniente de plantas de generación de energía, vehículos de transporte y solventes utilizados en procesos industriales. No sólo la exposición a altas concentraciones provoca efectos sobre la salud humana sino también, pequeñas cantidades de compuestos tales como las dioxinas y los compuestos policíclicos aromáticos pueden tener efectos carcinógenos sobre la salud de las personas. Los VOCs halogenados han sido identificados como uno de los principales responsables del adelgazamiento de la capa de ozono y el calentamiento global. Se acumulan en la atmósfera debido a su alta volatilidad y persistencia actuando como catalizadores para la descomposición del ozono. El más liviano de los compuestos orgánicos volátiles, el metano, es veinte veces más perjudicial como gas de efecto invernadero que el producto de su oxidación completa, el dióxido de carbono, y su persistencia en la atmósfera es de aproximadamente 10 años [11].

Entre las tecnologías más utilizadas para la reducción de los VOC se encuentran la combustión bajo flama, la adsorción, la condensación, la conversión y la combustión catalítica. La combustión bajo flama de VOCs a altas temperaturas y en presencia de aire tiene como resultado la formación de grandes cantidades de óxidos nitrosos (NOx). En contraste, la combustión catalítica al operar a bajas temperaturas no sólo es más eficiente sino que además evita la formación de NOx. Los metales preciosos se encuentran entre los catalizadores más activos para oxidación de VOCs. Platino y paladio en sus formas puras o soportadas son los más comúnmente utilizados, aunque debido principalmente a sus elevados costos y a su susceptibilidad a sinterizar y al envenenamiento [12] los investigadores han dirigido su atención hacia los catalizadores de óxidos metálicos.

Entre los últimos, los óxidos de metales de transición como por ejemplo Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu y V, son ampliamente utilizados en la oxidación de contaminantes orgánicos volátiles. Una característica común de estos óxidos es la presencia de múltiples estados de oxidación de modo tal que durante la catálisis el metal es reducido por el hidrocarburo y luego es reoxidado por el oxígeno constituyéndose así un ciclo redox según el mecanismo de Mars-van Krevelen (ver anexo A). No obstante lo anterior, el mecanismo global de catálisis probablemente envuelve diferentes pasos en un número incierto de reacciones consecutivas o paralelas [4]. Como consecuencia de su muy baja volatilidad y toxicidad en conjunto con su alta actividad y disponibilidad los óxidos de manganeso se han convertido en materiales de gran interés para numerosos investigadores.

#### 1.2.4. Catalizadores de Óxidos de Manganeso.

Los MnOx pueden asumir un gran número de estequiometrías y fases cristalinas ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) en las que el manganeso puede encontrarse en varios estados de oxidación. Además, cuando un óxido de manganeso es calentado en presencia de aire experimenta cambios de fase. En el rango de temperaturas que va desde los 500 a 600 °C, el MnO<sub>2</sub> se transforma en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sobre los 890 °C en Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La habilidad que poseen los átomos de manganeso para cambiar su estado de oxidación dependiendo del entorno químico en el que se encuentran, junto con la alta concentración de defectos en su estructura cristalina, confieren a los óxidos de manganeso una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno. Los óxidos de manganeso exhiben una muy baja reactividad con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación de estructuras

de Spinel ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ) que causa una reducción del área superficial y por consiguiente una reducción de actividad ocurre solamente por sobre los 1000 °C. Como consecuencia de lo anterior, los catalizadores soportados y no soportados de MnOx son altamente estables.

Estudios de actividad catalítica mostraron que la actividad de  $\gamma\text{-MnO}_2$  fue superior a la de Pt/TiO<sub>2</sub> en la oxidación de una mezcla de VOCs [13]. Más aún, se encontró que el dióxido de manganeso fue menos sensible a las interferencias entre los distintos contaminantes presentes en la mezcla y que la presencia de vapor de agua reduce el tiempo necesario para que el catalizador alcance completa estabilidad en su actividad. Cellier y colaboradores [14] estudiaron la oxidación total de n-hexano y trimetilamina sobre  $\gamma\text{-MnO}_2$  y demostraron que la naturaleza del VOC controla el nivel de conversión a través de su habilidad de reducir al catalizador y acelerar la incorporación de oxígeno gaseoso a la reacción.

Carno y colaboradores [15] estudiaron una serie de catalizadores de óxido de manganeso soportados sobre alúmina en la oxidación de CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> encontrando que la actividad de éstos depende de la naturaleza del soporte como también de la fase del óxido. Grbic y colaboradores [6] estudiaron la influencia de bajas cargas de MnOx en la actividad catalítica para la oxidación de n-hexano y CO sobre catalizadores altamente dispersos de Pt sobre alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se determinó que la actividad de los catalizadores en la oxidación de n-hexano muestra una significativa alza con la adición de MnOx debido a la formación de compuestos del tipo Mn-Pt que debilitarían los enlaces entre el Pt y el oxígeno. Agüero y colaboradores [5] estudiaron catalizadores de platino-manganeso soportados sobre alúmina en la oxidación de mezclas de etanol-tolueno y demostraron que el manganeso juega un papel importante evitando la inhibición en la combustión del tolueno que suele observarse en catalizadores de Pt puro.

Numerosos estudios relacionan los defectos estructurales y químicos en la estructura cristalina de los óxidos de manganeso con su elevada actividad catalítica. Sinha y colaboradores [16] demostraron que partículas de óxidos de manganeso de geometría esférica, constituidas por nanofibras de  $\gamma\text{-MnO}_2$ , de estructura mesoporosa y alta área específica (316 m<sup>2</sup>/g) poseen una excepcional habilidad para oxidar compuestos orgánicos volátiles a temperatura ambiente y que tal capacidad se ve incrementada al elevar la temperatura y al adicionar pequeñas cargas de Au (< 3%). Estos óxidos mostraron también gran rendimiento en la remoción de NOx y SO<sub>2</sub> incluso a bajas concentraciones. Estudios de caracterización revelaron que los defectos estructurales y las fuertes interacciones entre el metal y el adsorbato juegan un papel importante en la eliminación de los contaminantes.

Lamaita y colaboradores [17] estudiaron dióxidos de manganeso con diverso grado de cristalinidad en la oxidación catalítica de etanol encontrando que aquellos óxidos con menor grado cristalino ( $\gamma\text{-MnO}_2$  nsutita) y mayor área son catalizadores más activos que aquellos con un alto grado de cristalinidad ( $\beta\text{-MnO}_2$  pirolusita) y menor superficie específica. Se determinó que no sólo el área superficial juega un papel importante en la actividad catalítica de los óxidos sino también su estructura. Es así como los dos catalizadores del tipo  $\beta\text{-MnO}_2$  presentan una actividad catalítica muy similar no obstante tener uno de ellos un área específica 60 veces mayor a la del otro. Se pudo determinar que la existencia simultánea de iones Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup> y la presencia de vacancias catiónicas y grupos OH<sup>-</sup> son responsables por la alta actividad catalítica de los óxidos del tipo nsutita.

Peluso y colaboradores [18] obtienen resultados similares en lo que a la existencia de la dupla Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup> se refiere. Estos investigadores determinaron que una mayor concentración de

$Mn^{3+}$  puede originar enlaces Mn-O más débiles y colaborar de esa manera en la formación de especies de oxígeno más activas mejorando la actividad catalítica. Estudios estructurales [19] y teóricos [20] confirman la directa relación entre el aumento de actividad catalítica y la existencia de  $Mn^{3+}$ , la alta disponibilidad de oxígeno estructural, las vacancias catiónicas y la presencia de grupos OH en la estructura del dióxido de manganeso del tipo nsutita.

#### 1.2.5. Síntesis de Óxidos de Manganeso Nanoestructurados.

Uno de los principales desafíos en el diseño de materiales nanoestructurados es la síntesis de arquitecturas complejas. Si bien se ha conseguido controlar hasta cierto punto el tamaño y forma de estos materiales, el control del ordenamiento entre nanoestructuras es aún difícil de lograr. Las rutas de síntesis que hacen uso de solventes orgánicos y moldes de materiales porosos suelen requerir procedimientos de purificación subsecuentes que incrementan significativamente los costos de producción. El desarrollo de métodos de síntesis medioambientalmente seguros y económicamente eficientes que produzcan materiales nanoestructurados de estructuras complejas es clave para alcanzar un mayor control sobre las propiedades de estos materiales [21]. Diferentes estudios se han llevado a cabo para lograr determinar cómo afectan los diferentes parámetros experimentales en las propiedades de los materiales nanoestructurados.

Cheng y colaboradores [22] sintetizaron nanomateriales de  $MnO_2$  con diferentes tipos de morfologías y fases cristalinas por vía hidrotermal. Controlando parámetros tales como la temperatura, la concentración de los reactantes y el tiempo de reacción obtuvieron óxidos de manganeso con complejas nanoestructuras y gran potencial para su aplicación en baterías de alta energía. Algunas de las partículas obtenidas se pueden apreciar en la figura 2.

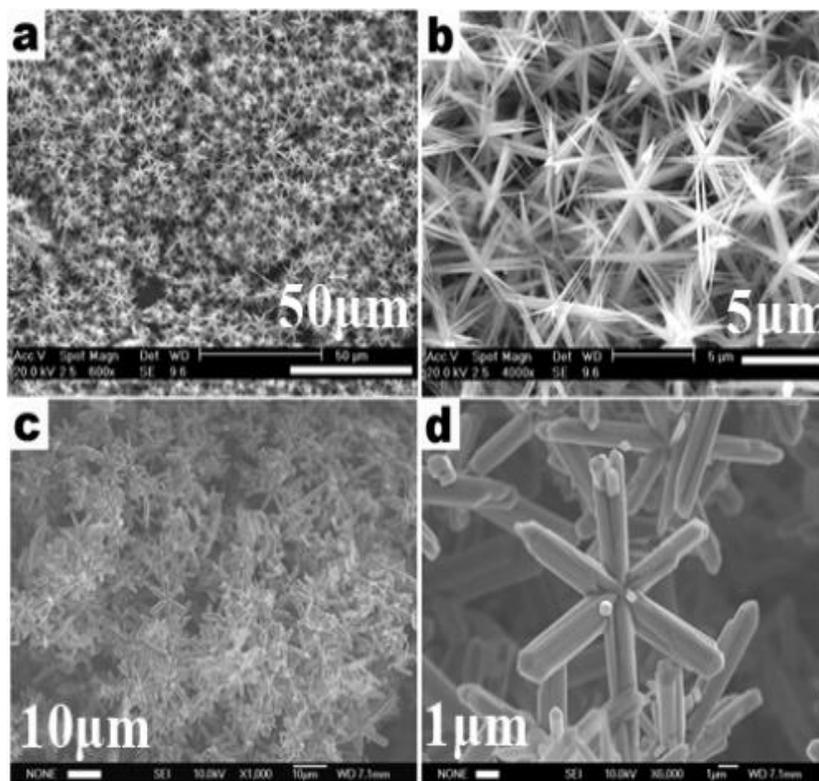
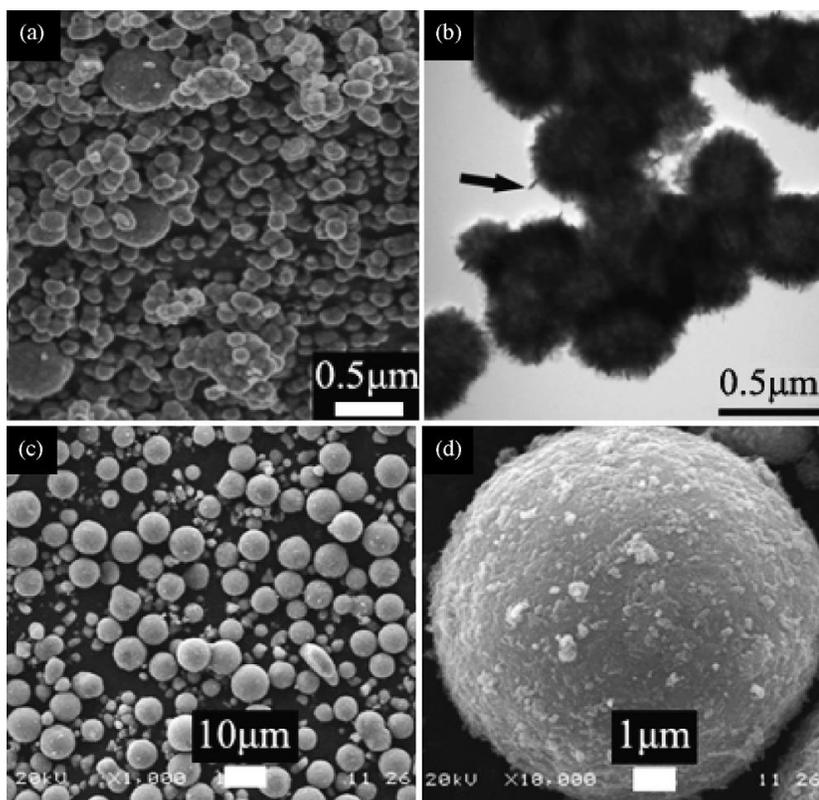


Figura 2: Imágenes SEM de cristales hexagonales de  $\beta$ - $MnO_2$  [22].

Wang y colaboradores [23] sintetizaron esferas nanoestructuradas de  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  con diámetros entre 300 y 500 nanómetros mediante simple precipitación en medio acuoso en ausencia de moldes. Se encontró que las nanoesferas estaban constituidas por nanocilindros de diámetros tan pequeños como 10 nanómetros y largos de hasta 50 nanómetros. El efecto de la temperatura y tiempo de reacción fue estudiado determinándose que la primera afecta la morfología de las partículas mientras que el segundo tiene relación directa con el tamaño de éstas. Las partículas sintetizadas pueden observarse en la figura 3.



*Figura 3: Imágenes SEM y TEM de partículas de  $\text{MnO}_2$  sintetizadas a 25 °C para diferentes tiempos de reacción (a y b) 2 días; (c y d) 7 días [23].*

Portehault y colaboradores [21] reportan la síntesis de óxidos de manganeso con una novedosa morfología de núcleo-corona mediante precipitación a bajas temperaturas sin la utilización de moldes o intermediarios orgánicos utilizando  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{MnSO}_4$  tal como se aprecia en la figura 4.

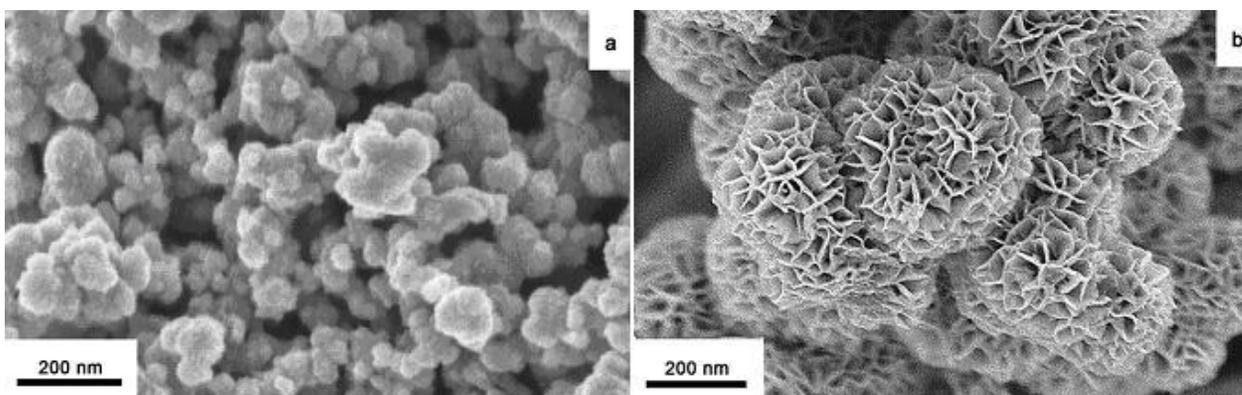


Figura 4: Óxidos de manganeso con morfología de núcleo-corona en (a) un estado inicial de precipitación y (b) luego de 1 día de reacción a 95 °C [21].

En este estudio se propone un mecanismo de formación para estas partículas en el que inicialmente la reacción es muy rápida como para permitir un ordenamiento, formándose núcleos esféricos compactos desordenados. Luego en una segunda etapa mucho más lenta, estos núcleos sirven como semillas para el crecimiento orientado y ordenado de estructuras laminares consistentes en delgadas paredes de alta cristalinidad. Un esquema del mecanismo propuesto puede apreciarse en la figura 5.

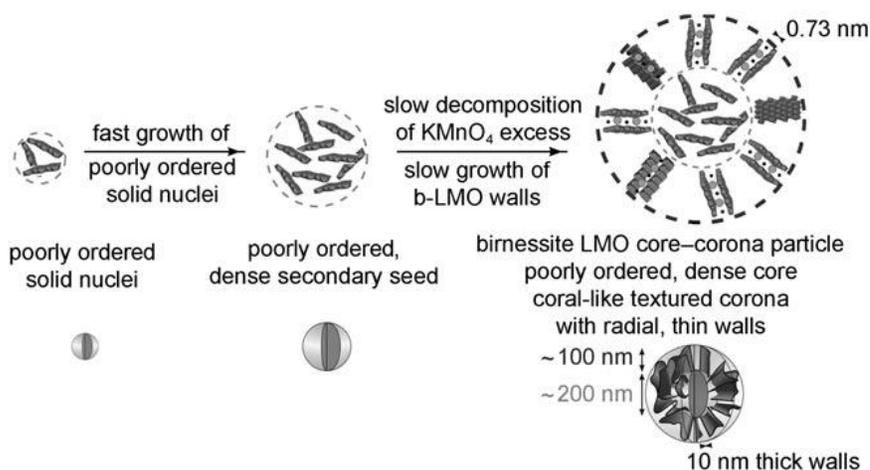
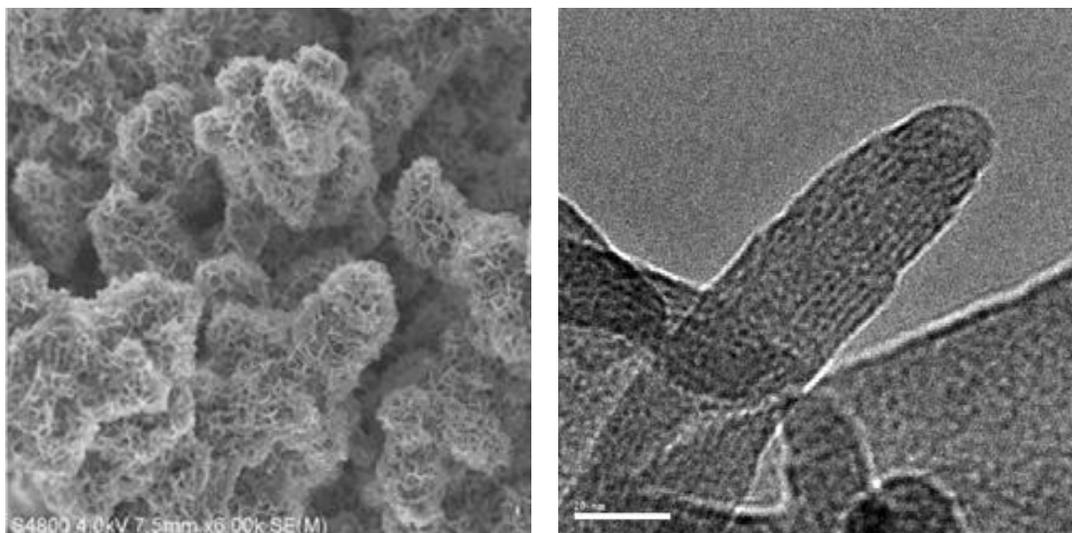


Figura 5: Mecanismo de reacción propuesto para la formación de óxidos de manganeso con estructura de núcleo-corona [21].

Recientemente Hill y colaboradores [24] han desarrollado un nuevo método de síntesis de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso con nuevas morfologías que podrían presentar nuevas e interesantes propiedades en aplicaciones catalíticas y electroquímicas. Estas partículas se obtienen a partir de la descomposición de complejos de manganeso sintetizados utilizando, como sustrato, diferentes sales del metal y como agente complejante la molécula macrocíclica 1,4,7,10-tetraazaciclododecano, más comúnmente conocida como ciclén. Estos investigadores obtuvieron partículas de geometría esférica con diámetros inferiores a 1 micrómetro con nanoestructuras de tipo laminar que en algunos casos formaban nanotubos. Se determinó que las sales utilizadas como sustrato tienen una gran influencia en la estructura final de las partículas sintetizadas pues afectan la disposición espacial de los complejos de manganeso.

Asimismo las diferentes condiciones de cristalización determinan la morfología final de las partículas. Además mediante difracción de rayos X y análisis termogravimétrico determinaron la existencia de material orgánico, proveniente de la síntesis, intercalado entre las nanoestructuras de las partículas.

Por otro lado, Subramanian y colaboradores sintetizaron óxidos de manganeso nanoestructurados de gran área específica (superiores a  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) utilizando una simple técnica de precipitación, a partir de  $\text{KMnO}_4$  y diferentes alcoholes, que presenta buenas posibilidades de escalamiento pensando en posibles aplicaciones comerciales [25].



*Figura 6: Imágenes SEM y HRTEM de partículas de óxidos de manganeso sintetizadas por Hill y colaboradores [26].*

### **1.3. Métodos de Caracterización.**

#### **1.3.1. Difracción de Rayos X.**

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es la técnica de identificación de materiales más utilizada en la actualidad y está basada en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales.

Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ), es por eso que se emplean rayos X, neutrones y electrones. En materiales cristalinos, para una dada longitud de onda y una dirección incidente del haz, se observan intensos picos de radiación dispersada. Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según L.Bragg, debido a que:

- Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos ubicados en planos dentro del cristal.
- Los rayos reflejados en planos paralelos sucesivos interfieren constructivamente.

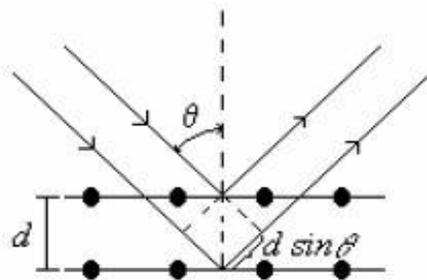


Figura 7: Haces difractados.

La diferencia de camino entre dos de esos rayos es  $2d\sin\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia (Figura 7). Para que los rayos interfieran constructivamente la diferencia de camino debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda ( $\lambda$ ), tal como lo señala la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ec. 1}$$

En muestras policristalinas (polvo), debido a que los ejes cristalinos de los cristales individuales están orientados al azar, el diagrama de difracción producido por el polvo es el mismo que el que se produciría por combinación de diagramas de difracción para todas las orientaciones posibles de un cristal único. En la práctica, para que esto último sea válido el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeño en comparación al volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos ( $h k l$ ) estén en condiciones de difractar.

El diagrama de difracción corresponde a la representación gráfica de la intensidad en función del ángulo de barrido  $2\theta$ . Las posiciones de los picos, en un diagrama de difracción, están determinadas por la simetría y las dimensiones de la celda. El ancho de los picos depende tanto de la muestra como del instrumental y la intensidad de los picos está determinada por el arreglo de átomos dentro de la celda y también por factores instrumentales. De este modo, materiales con alto grado de cristalinidad exhibirán patrones de difracción con picos bien definidos y de gran intensidad en contraste con los picos difusos y de baja intensidad característicos de los materiales amorfos. En base a lo anterior, no existen dos sustancias que tengan el mismo patrón de difracción tomando en cuenta tanto la intensidad como la dirección de los rayos difractados. Por ejemplo en el caso del dióxido de manganeso y sus distintas estructuras polimórficas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\delta$ ), se tiene que pese a tratarse del mismo compuesto, cada una de ellas posee un patrón de difracción diferente.

Dentro de una muestra sólida, los rayos X son dispersados primariamente por los electrones. Los efectos de difracción se correlacionan con la disposición de los átomos, ya que la densidad electrónica está íntimamente relacionada con las posiciones de los mismos. Sin embargo, puede haber variaciones en la densidad electrónica a una escala mucho más amplia, tal como sucede con algunos materiales nanoestructurados. Si estas variaciones son periódicas, pueden dar lugar a máximos de difracción del mismo modo a como se dan en redes periódicas de átomos. La ley de Bragg predice que la información pertinente para estos casos son detectadas bajo los  $2\theta = 6^\circ$ . Sin embargo, generalmente, la periodicidad no es tan regular como la de una red cristalina y los efectos de difracción son menos precisos y más difíciles de interpretar cuantitativamente. Estos efectos se estudian con la técnica de difracción de rayos X a bajo ángulo (Small Angle X-Ray Scattering o SAXS).

No obstante la gran utilidad de la técnica de difracción de rayos X existen algunas limitaciones que aplican principalmente a los materiales utilizados en catálisis como por ejemplo, la imposibilidad de entregar información de utilidad respecto de materiales amorfos o fases sólidas altamente dispersas. Tampoco es capaz de identificar la estructura de las superficies donde las reacciones catalíticas tienen lugar ni los intermediarios que en ellas se forman.

### 1.3.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. El XPS se puede considerar una técnica de análisis superficial, puesto que el espesor desde la superficie que se mide está entre los 5 y los 20 Å, mientras que el área superficial escaneada es del orden de cientos de  $\mu\text{m}^2$ .

El análisis de la superficie de un sólido mediante XPS se hace mediante la irradiación de la muestra con rayos X suaves monoenergéticos de energía  $h\nu$ . Estos fotones penetran del orden de 1-10 nm en el sólido, interactúan con los átomos de la región superficial generando electrones que son emitidos por el efecto fotoeléctrico y que tienen una energía cinética según la ecuación:

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{en}} - \Phi_s \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $E_{\text{en}}$  es la energía de enlace y  $\Phi_s$  es la función de trabajo del espectrofotómetro. Normalmente se utilizan los rayos X, blandos, de la línea  $K_{\alpha}$  del Al o del Mg, con energías de 1486.6 y de 1253.6 eV, respectivamente.

A partir de la energía de enlace se puede determinar a qué elemento corresponde el pico e incluso se pueden llegar a determinar diferencias entre el mismo átomo pero con distinto enlace debido que varía ligeramente su electronegatividad.

En un espectro de XPS se obtiene una gráfica donde se representa el número de electrones detectados en cada intervalo de energía respecto a su energía de enlace (Binding energy). La amplitud de estos picos está relacionada con la incertidumbre asociada a la fuente de energía. En la figura 8 se muestra un espectro XPS típico.

Para poder realizar análisis reproducibles es necesario disponer de una referencia para la energía de enlace. En gases, la energía de enlace se define como la energía que necesita un electrón en el vacío para ir al cero de potencial sin energía cinética. En sólidos se define como la energía para alcanzar el nivel de Fermi.

Para encontrar la concentración de un elemento normalmente se compara el área del pico, y si existe un solapamiento debido a distintas contribuciones, normalmente el pico se descompone en contribuciones Gaussianas o Lorentzianas, o bien ecuaciones que son mezclas de ambas curvas.

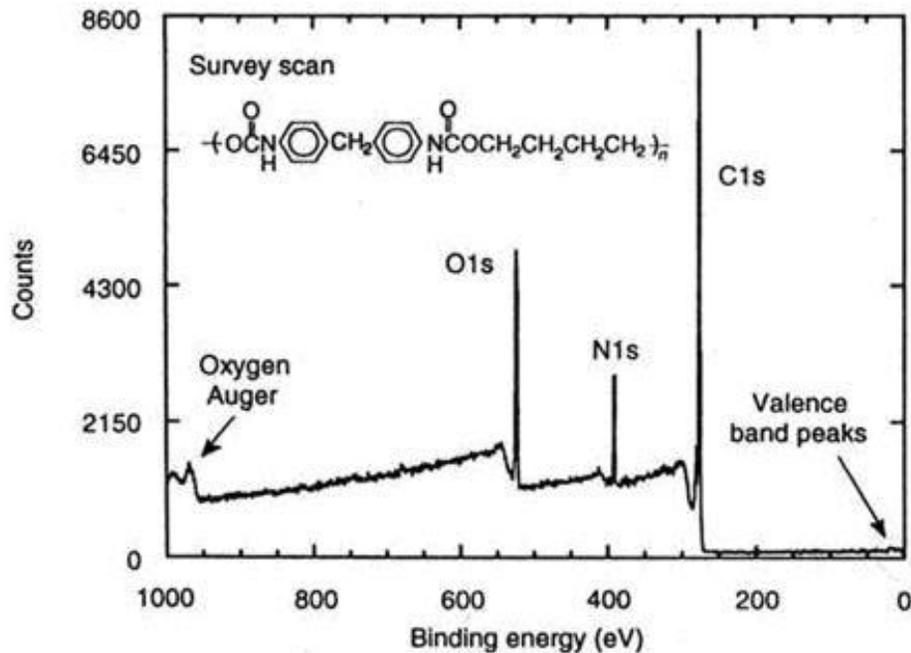


Figura 8: Espectro XPS típico.

El gran potencial de esta técnica se vislumbra en las siguientes aplicaciones realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes excepto H y He en concentraciones mayores a 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error ~10%).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones  $\pi^* \rightarrow \pi$ .
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

### 1.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) consiste en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío.

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retrodifundidos, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando información que permite la caracterización de la muestra. Estas señales se utilizan para modular la intensidad del haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal seleccionada. En SEM la imagen se forma a partir de los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos desde la superficie de la muestra. La variación de intensidad sobre la pantalla da una sensación de relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada. Para facilitar esta emisión de electrones la muestra es recubierta con una pequeña capa de un metal conductor como el Au o Pt.

La gran profundidad de campo y alta resolución permiten obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. El rango de aumentos de equipos convencionales puede llegar hasta 50000x y las máximas resoluciones son de 50Å. En la figura 9 se esquematizan los componentes típicos de un equipo SEM.

El equipo consiste en un emisor de electrones que pueden ser focalizados con lentes electromagnéticas. Este delgado haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial (5-50kV), es enfocado sobre la muestra mediante un sistema de lentes y se defleca por medio de bobinas de modo de barrer la superficie seleccionada de la muestra.

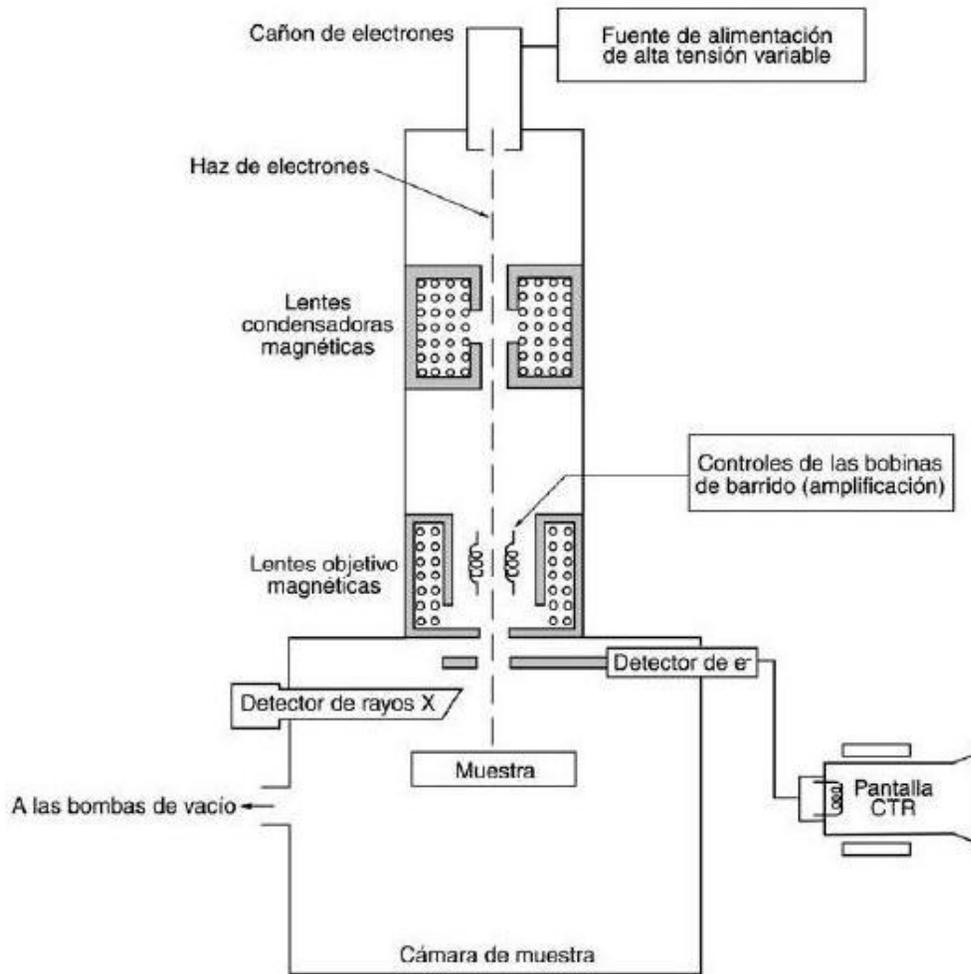


Figura 9: Esquema de un equipo SEM.

#### 1.3.4. Determinación de Área Específica BET.

Las medidas de adsorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos, como óxidos, carbones, zeolitas o polímeros orgánicos. El método de adsorción BET (Brunauer, Emmett, Teller) es el método más comúnmente utilizado para la determinación del área superficial de este tipo de materiales.

A medida que disminuye el tamaño del poro aumenta el potencial de adsorción. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas) tal como se puede apreciar en la Figura 10.

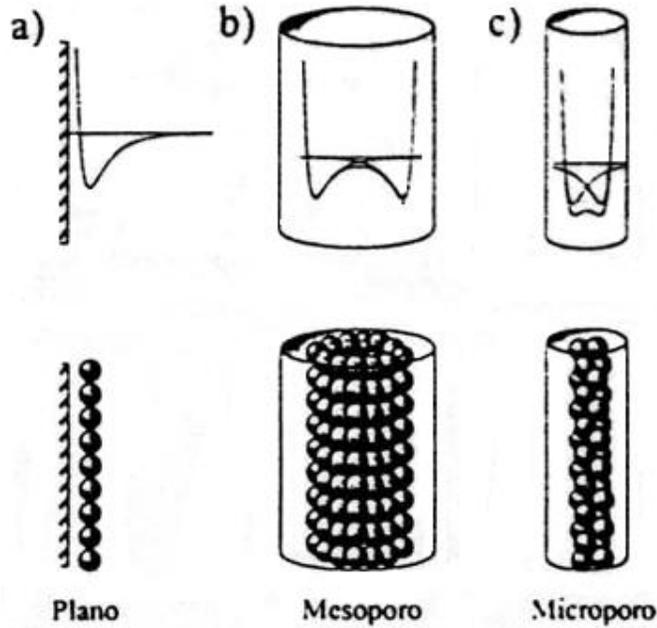


Figura 10: Adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción (Figura 11). La isoterma de adsorción BET se representa según la siguiente ecuación que corresponde a la estimación de la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m} \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde,

- n : es la cantidad de gas adsorbido (adsorbato) a la presión de trabajo P.
- $P_0$  : es la presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción.
- $n_m$  : es la cantidad de gas adsorbida cuando una monocapa cubre toda la superficie.
- C : constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida.

Una vez conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa, se multiplica por el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas y de esa manera es posible estimar el área del sólido.

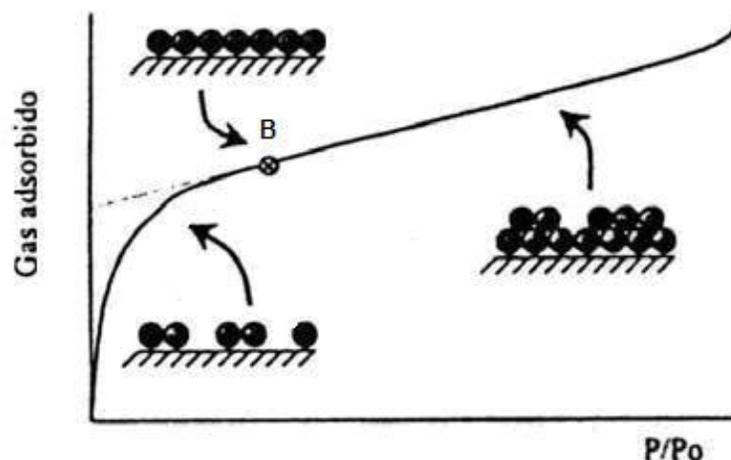


Figura 11: Isoterma en la que se muestran la zona de llenado de la monocapa y la multicapa.

Si se toma en cuenta que la superficie expuesta de la primera monocapa será energéticamente homogénea en relación a la adsorción de nuevas moléculas de adsorbato, es razonable pensar que la formación de una segunda monocapa se inicia en el punto B, es decir, donde comienza la linealidad de la isoterma BET [27].

Existe una gran variedad de adsorbatos como  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar, Kr,  $CO_2$ , hidrocarburos, como el benceno y algunos alcanos y alcoholes de cadena corta. Sin embargo, la adsorción de  $N_2$  a 77 °K es la que más se utiliza pues cubre todo el rango de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de sólidos. La microporosidad estrecha se estudia con  $CO_2$  a 273 °K.

#### 1.4. Descripción del proyecto.

Son numerosos los estudios que reportan las propiedades catalíticas de partículas de óxidos de manganeso en diversos tipos de reacciones, en particular en aquellas relacionadas con la oxidación de algunos contaminantes medioambientales como  $NO_x$ , CO y compuestos volátiles orgánicos (VOCs). Considerando lo anterior y tomando en cuenta las características únicas de los materiales nanoestructurados, resulta de mucho interés testear la posible actividad catalítica que materiales con nuevas morfologías y nanoestructuras, en particular aquellos recientemente sintetizados por Hill y colaboradores [24] y por Subramanian y colaboradores [25], puedan tener sobre los contaminantes antes mencionados. Con tal propósito, etanol será escogido como sujeto de prueba, entre otras razones, porque corresponde a un importante contaminante orgánico liberado en la producción industrial de cerveza, alimentos y productos farmacéuticos [17].

#### 1.5 Objetivos.

##### 1.5.1. Objetivo General.

Sintetizar diferentes partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso y estudiar sus posibles aplicaciones catalíticas.

### 1.5.2. Objetivos Específicos.

- Obtener partículas de óxidos de manganeso nanoestructuradas a partir de la descomposición de complejos de manganeso en presencia de 1,4,7,10 tetraazaciclododecano (Ciclen) y diferentes sustratos de manganeso.
- Obtener partículas nanoestructuradas de  $MnO_2$  de gran área específica utilizando  $KMnO_4$  y diferentes alcoholes mediante precipitación directa.
- Lograr un escalamiento de la síntesis, a nivel de laboratorio, con el propósito de obtener una cantidad suficiente de nanopartículas para llevar a cabo su estudio catalítico.
- Caracterizar las principales propiedades estructurales y morfológicas de las partículas sintetizadas a través de difracción de rayos X, XPS, SEM y BET.
- Estudiar la actividad catalítica de las nanopartículas de óxidos de manganeso en la oxidación de etanol.

### 1.6. Alcances.

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo el estudio de las propiedades estructurales y morfológicas de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso y además realizar un estudio preliminar de la posible actividad catalítica que éstos puedan exhibir en la oxidación total de etanol. Se pretende encontrar alguna relación entre las propiedades antes mencionadas y la actividad catalítica de los materiales sintetizados. Las nanopartículas serán caracterizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y medición de área específica BET.

Considerando el bajo rendimiento de uno de los métodos de síntesis considerados en el estudio, se intentará realizar un escalamiento con el objeto de obtener cantidades suficientes de nanopartículas para realizar los estudios de caracterización y catálisis.

Con este estudio se pretende aportar al conocimiento de nuevos materiales con nuevas nanoestructuras y morfologías, al desarrollo de nuevos y más eficientes catalizadores y a la reducción de las emisiones de contaminantes a la atmósfera que hoy en día constituyen un problema sin solución y en constante crecimiento.

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.

El trabajo experimental consistirá en la síntesis de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso utilizando dos métodos distintos de síntesis. En el primero, siguiendo el trabajo de Hill y colaboradores [24], se utilizará acetato y cloruro de manganeso como substratos del metal en conjunto con 1,4,7,10-Tetraazaciclododecano como agente complejante. Además se sintetizarán nanopartículas de MnOx a partir de KMnO<sub>4</sub> y diferentes alcoholes según el método descrito por Subramanian y colaboradores [25]. Luego las muestras serán caracterizadas en su estructura y morfología para posteriormente evaluar y determinar sus posibles propiedades catalíticas.

### 2.1. Materiales.

#### 2.1.1. Reactivos.

En las síntesis se utilizaron los siguientes reactivos:

- Acetato de Manganeso Tetrahidratado (Mn[CH<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), Aldrich, 98%
- Cloruro de Manganeso (MnCl<sub>2</sub>), Aldrich, 98%
- Permanganato de Potasio (KMnO<sub>4</sub>)
- 1,4,7,10-Tetraazaciclododecano, Strem Chemicals, 98%
- Perclorato de Sodio Monohidratado (NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), A.C.S. Reagent, 98%
- Agua Purificada
- Metanol (CH<sub>3</sub>OH), J.T.Baker, 99,85%
- Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), J.T.Baker, 96%

En las pruebas de actividad catalítica se utilizó:

- Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)

#### 2.1.2. Materiales y Equipos.

En la preparación de las nanopartículas se utilizaron los siguientes equipos:

- Agitador magnético Heidolph MR3002
- Balanza analítica Precisa 125A
- Estufa WTB Binder FD-240
- Sonicador Elma T480/H-2

En la Caracterización de las partículas se utilizaron los siguientes equipos:

- Difractómetro Siemens D500 Kristalloflex (XRD)
- Sistema (AR) XPS-Auger Perkin Elmer modelo 1257 (XPS)
- Microscopio Electrónico de Barrido Tesla BS 343A (SEM)
- Sortómetro Micrometrics ASAP2010 (BET)

En los ensayos de actividad catalítica se utilizaron los siguientes equipos:

- Unidad de Test de Microactividad MAT
- Cromatógrafo de Gases XL Perkin Elmer Autosystem

## 2.2. Métodos.

### 2.2.1. Preparación de muestras con Acetato de manganeso (Muestras M1 y M2).

Una cantidad de acetato de manganeso tetrahidratado  $\text{Mn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  es disuelta en agua purificada (muestra M1) o metanol (muestra M2). Esta solución se agita durante 5 minutos y luego se le agrega gota a gota una solución equimolar de ciclen disuelto en metanol. Esta nueva solución se agita por otros 5 minutos y después se le agrega  $\text{NaClO}_4$  monohidratado. La solución resultante se agita por otros 5 minutos y luego se filtra. La solución final se cubre con papel parafilm con un orificio en su centro y se deja reposar a temperatura ambiente. Luego de varias semanas se forma un precipitado de partículas de  $\text{MnO}_2$  que se separa mediante filtración (papel filtro), se lava repetidamente con metanol y posteriormente se seca en estufa a una temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Se recomienda sonicar las muestras antes de su filtración para facilitar su separación.

Las cantidades de reactivos correspondiente a la síntesis de cada una de las muestras se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Reactivos necesarios para la preparación de las Muestras M1 y M2.

Muestra	Acetato de Mn (gr)	Solvente (ml)	Ciclen (gr)	Metanol (ml)	$\text{NaClO}_4$ (gr)
M1	0,36	10 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0,25	10	0,4
M2	0,142	20 (Metanol)	0,1	20	0,5

### 2.2.2. Preparación de muestras con Cloruro de manganeso (Muestra M3).

0,115 gramos de cloruro de manganeso  $\text{MnCl}_2$  se disuelven en 5 ml de agua purificada. Esta solución se agita durante 5 minutos y luego se le agrega gota a gota 10 ml de una solución equimolar de ciclen disuelto en metanol. Esta nueva solución se agita por otros 5 minutos y luego se filtra. La solución resultante se cubre con papel parafilm con un orificio en su centro y se deja reposar a temperatura ambiente. Luego de varias semanas se forma un precipitado de partículas de  $\text{MnO}_2$  que se separa mediante filtración (papel filtro), se lava repetidamente con metanol y posteriormente se seca en estufa a una temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Se recomienda sonicar las muestras antes de su filtración para facilitar su separación.

### 2.2.3. Preparación de muestras con Permanganato de potasio (Muestras M4 y M5).

0,5 gramos de  $\text{KMnO}_4$  se disuelven en 30 ml de agua purificada. Esta solución se agita durante 5 minutos y luego se le agrega gota a gota 10 ml de metanol (muestra M4) o etanol (muestra M5) y se espera algunas horas hasta la formación de un precipitado de color café correspondiente a  $\text{MnO}_2$ . El precipitado se separa mediante filtración (papel filtro), se lava repetidamente con agua purificada hasta que su pH sea igual a 7 y luego se deja secar a temperatura ambiente.

### 2.2.4. Caracterización de las muestras.

La estructura cristalina de las muestras será estudiada mediante difracción de rayos X. Los patrones de difracción serán tomados a temperatura ambiente en el rango de  $0 < 2\theta < 80^\circ$ . Para propósitos de identificación se utilizará la base de datos de compuestos de referencia JCPDS.

Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizarán utilizando un Sistema (AR) XPS-Auger con fuente de radiación  $K\alpha$  dual de Al y Mg no monocromatizada que incluye una cámara de ultra alto vacío.

La caracterización morfológica de las partículas se realizará mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Las muestras serán recubiertas con una fina capa de oro para mejorar sus propiedades conductoras y de esa manera obtener mejores imágenes.

La medición de superficie específica BET se realizará utilizando isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Previamente las muestras serán calentadas a  $100^\circ\text{C}$  a una presión de  $10^{-3}$  mm Hg con el propósito de eliminar restos de humedad y solventes en las muestras.

### 2.2.5. Ensayos de actividad catalítica.

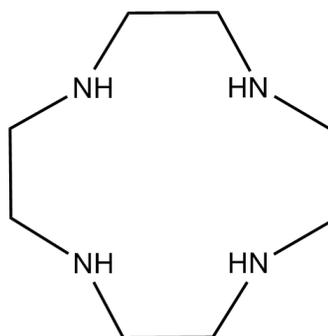
Los experimentos de actividad catalítica se llevarán a cabo en un reactor tubular de flujo pistón cargado con 200 miligramos de catalizador en forma de polvo fino el que será previamente calentado en flujo de aire a  $200^\circ\text{C}$  durante 30 minutos para eliminar posibles restos de solvente y humedad. El flujo total de la mezcla de gas etanol-aire será de  $20\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$  y la temperatura de trabajo estará entre  $100$  y  $300^\circ\text{C}$ . La composición de la alimentación al reactor será de 7300 ppm de etanol en aire con un exceso de  $\text{O}_2$ . Los gases a la salida del reactor serán analizados mediante cromatografía de gases en un equipo Perkin Elmer Autosystem equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

### 3.1. Síntesis de Partículas Nanoestructuradas de Óxidos de Manganeso.

De acuerdo a la metodología descrita anteriormente, se sintetizaron cinco tipos distintos de partículas nanoestructuradas de dióxido de manganeso, las muestras M1, M2 y M3 según el método de Hill y colaboradores [24] y las muestras M4 y M5 según el de Subramanian y colaboradores [25]. Considerando el bajo rendimiento del primer método obtenido en síntesis anteriores [26] y con el objetivo de obtener suficientes cantidades de partículas para los estudios y análisis posteriores, se decidió realizar seis experimentos paralelos para cada una de las muestras de manera tal que en los cinco primeros se utilizaron las cantidades señaladas en la sección anterior mientras que en el último se utilizó una cantidad cinco veces mayor de reactivos a modo de escalamiento en la síntesis. Para las muestras M4 y M5 se realizaron dos experimentos de síntesis para cada una de ellas, utilizando las cantidades indicadas en la metodología.

La síntesis de las muestras M1, M2 y M3 se basa en la formación y posterior descomposición de complejos de manganeso utilizando la molécula macrocíclica 1,4,7,10-Tetraazaciclododecano como agente ligante (figura 12).



*Figura 12: 1,4,7,10-Tetraazaciclododecano.*

A menudo, aunque hay excepciones, las moléculas macrocíclicas forman complejos más estables que los formados por ligantes similares de cadena abierta. A este fenómeno se le conoce como efecto macrocíclico. En términos cinéticos, este efecto se debe a una disminución en la velocidad relativa de la disociación del complejo respecto a la velocidad de formación. Debido a su preorganización, el compuesto macrocíclico minimiza la energía necesaria para el arreglo conformacional.

En este estudio el macrociclo ciclen fue elegido por su habilidad para estabilizar los estados de oxidación medios del manganeso (+3 y +4). Esto permite la existencia de una gran variedad de empaquetamientos de estos complejos dentro de sus cristales, en los que la existencia de actividad redox reversible, junto con la presencia de numerosos sitios aptos para donación de enlaces hidrogeno, les permiten estabilizar extensas estructuras que pueden servir como precursoras para la obtención de materiales micro y nanoestructurados [24]. En la figura 13 se muestra un esquema de las distintas conformaciones que puede adoptar el complejo dinuclear formado a partir de ciclen y acetato o cloruro de manganeso.

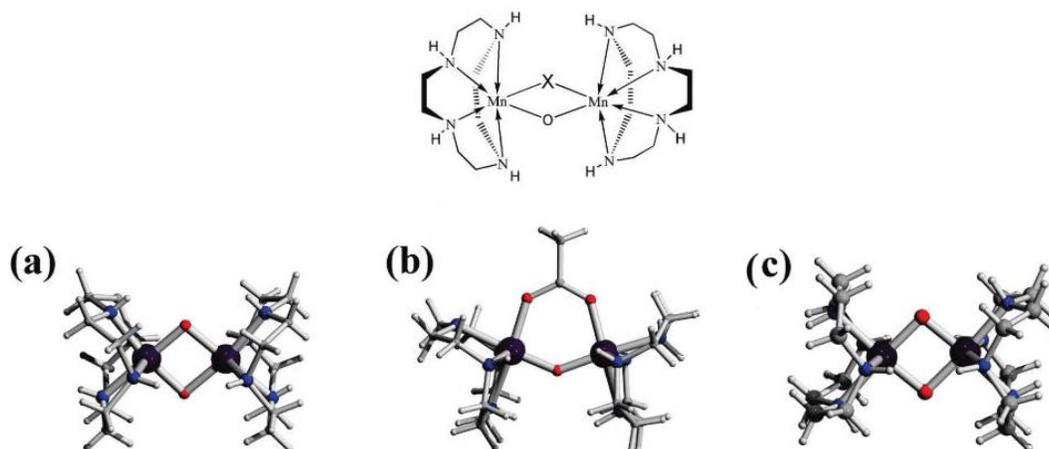


Figura 13: Complejos dinucleares de manganeso y ciclen. X puede corresponder a O (a y c) o al ión acetato (b) [24].

Debido a su largo tiempo de síntesis las muestras M1, M2 y M3 fueron inspeccionadas y observadas mediante microscopio óptico al cabo de una semana y luego de dos meses desde la realización de la síntesis.

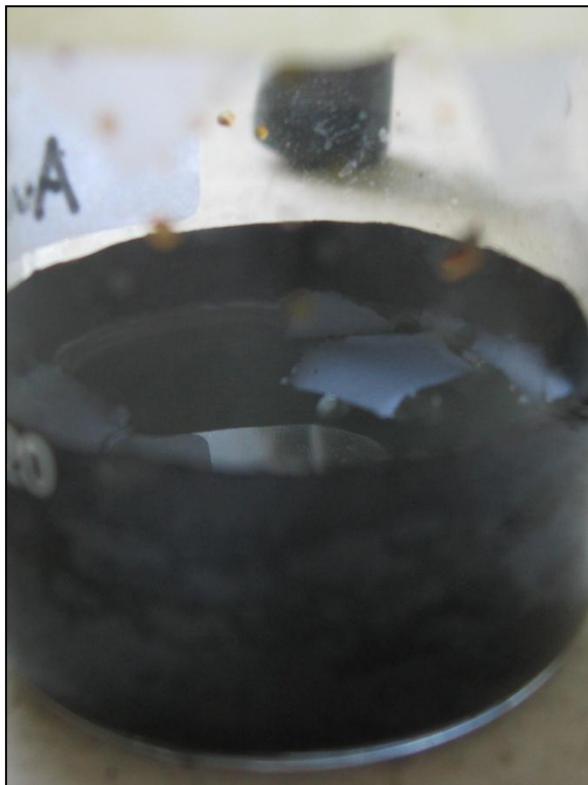
Después de una semana, en la muestra M1 se aprecia la formación de una capa de partículas negras adheridas a las paredes del recipiente. La solución por su parte tiene una apariencia verdosa y translúcida. Al examinar la solución bajo el microscopio óptico se observó la formación de partículas de tamaño homogéneo pero en una concentración muy baja. No se aprecia la formación de ningún tipo de cristales.

El caso de la muestra M2 no se aprecian partículas adheridas a las paredes del recipiente, sin embargo es posible observar la formación de una capa uniforme de partículas adheridas en el fondo. La solución por su parte, presenta una coloración café oscuro. Al examinar la muestra bajo el microscopio es posible observar partículas de tamaño inferior a los de la muestra M1 y en mayor concentración. No se observa formación de cristales.

En la muestra M3 no se observa adherencia de ningún tipo en las paredes ni en el fondo del recipiente. La solución tiene una coloración verde oscuro. Bajo el microscopio se observa la formación de partículas de distintos tamaños sin estructura definida, en baja concentración y de mayor tamaño que M2. Nuevamente, al igual que en las muestras anteriores, no se aprecia la formación de cristales.

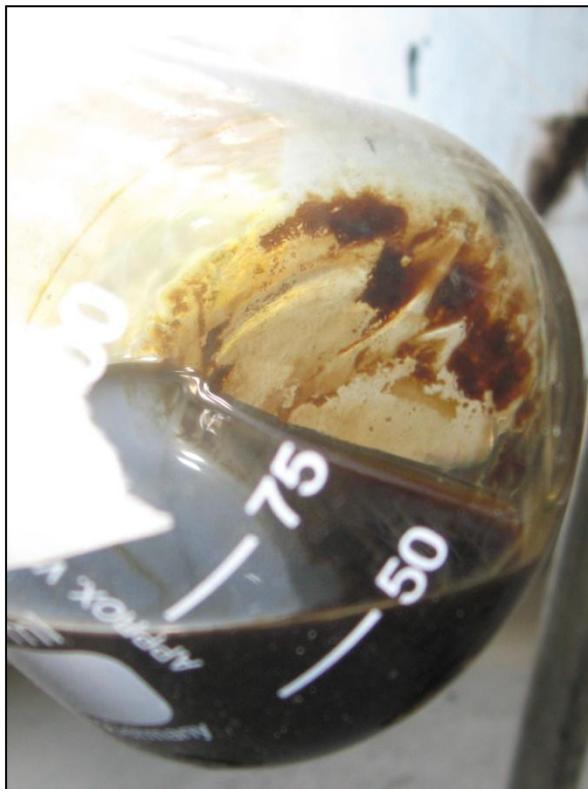
Para las tres muestras no fue posible observar diferencias de apariencia entre las síntesis de escalamiento y las demás síntesis.

Luego de dos meses la muestra M1 evidencia la formación de una capa densa, de color negro, de partículas adheridas a las paredes del vaso de precipitado. Se aprecia también un gran número de partículas en el seno de la solución. En la superficie algunas partículas se agrupan formando una especie de película. La solución por su parte tiene una coloración verdosa tal como se aprecia en la figura 14.



*Figura 14: Solución para la síntesis de la muestra M1 después de 2 meses.*

La muestra M2 exhibe la formación de una película de color café claro sobre las paredes del recipiente, sin embargo no parece estar formada por partículas como en el caso de la muestra M1. La totalidad de las partículas se encuentra en suspensión sin embargo en algunos casos se forma un precipitado de color café de consistencia “barrosa” en el fondo del vaso de precipitado como se observa en la figura 15.



*Figura 15: Solución para la síntesis de la muestra M2 después de 2 meses.*

En la síntesis de la muestra M3 las partículas se adhieren a las paredes y al fondo del recipiente formando una densa capa de color negro muy parecida a la de la muestra M1. No obstante, en algunos casos, la totalidad de las partículas se aglomera en forma de “hojarasca”, también de color negro, que flotan sobre una solución de coloración verde claro y translúcida como se aprecia en la figura 16.



*Figura 16: Solución para la síntesis de la muestra M3 después de 2 meses.*

Pareciera ser que la incorporación de agua como solvente en la preparación de las muestras M1 y M3 podría estar relacionada con la formación de películas de partículas sobre la superficie de las soluciones y sobre las paredes de vidrio de los distintos recipientes pues éste fenómeno no es observado en la muestra M2 en la que sólo se utiliza metanol. Este particular ordenamiento podría evidenciar la existencia de cierto carácter hidrofóbico por parte de las partículas.

Bajo el microscopio óptico no es posible apreciar diferencias en la apariencia de las partículas luego de 2 meses en comparación con la observación realizada después de una semana de realizada la síntesis. No obstante y como es de esperar, la concentración de partículas es mucho mayor. Finalmente, en ninguna de las síntesis es posible apreciar la formación de cristales de ningún tipo.

Luego de 10 semanas las muestras M1, M2 y M3 fueron filtradas y lavadas extensivamente con metanol para luego ser secadas en estufa a una temperatura de 60 °C. Las partículas adheridas a las paredes de los recipientes fueron fácilmente removidas con una espátula de metal. El filtrado de la muestra M1 tiene aspecto de finas hojuelas de color negro mientras que el de la muestra M2 se obtiene como un fino polvo del mismo color. La muestra M3 por su parte presenta características mixtas entre M1 y M2, es decir, fino polvo mezclado con partículas aglomeradas en forma de hojuelas de coloración negra.

Por su parte y en contraste con las otras muestras, la síntesis de M4 y M5 es relativamente rápida y en unas pocas horas se observa la formación de un precipitado de color café en el caso

de M4 o negro en el de M5. Este precipitado fue luego filtrado y lavado profusamente con agua purificada hasta que su pH fuese igual a 7 para luego ser secado a temperatura ambiente.

El filtrado de la muestra M4 se obtiene en forma de fino polvo de color café mientras que el de la muestra M5 presenta similares características pero de coloración negra.

En esta síntesis, el  $\text{KMnO}_4$  actúa como agente oxidante en un medio neutro (agua). En el caso de la muestra M5, por ejemplo, el etanol es oxidado a ácido acético y el permanganato es reducido a  $\text{MnO}_2$  con la formación de  $\text{KOH}$ . Este último es neutralizado por el ácido formando así sal y agua según la siguiente ecuación [25]:



La simplicidad y rapidez de esta síntesis así como la facilidad de su postratamiento le otorgan muy buenas posibilidades para un posible escalamiento con fines comerciales o industriales.

En la siguiente tabla se muestran las cantidades de partículas obtenidas para cada una de las muestras y para cada una de las síntesis realizadas:

Tabla 2. Cantidades obtenidas en los distintos experimentos de síntesis.

SÍNTESIS	M1	M2	M3	M4	M5
N°	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)
1	0,1736	0,0181	0,0427	0,3114	0,3854
2	0,1925	0,0236	0,0359	0,3241	0,3478
3	0,1477	0,0235	0,0268		
4	0,1919	0,0014	0,0401		
5	0,1981*	0,0103	0,0347*		
6	0,5136	0,1656	0,1836		
TOTAL	1,2193	0,2425	0,3291	0,6355	0,7332

\*: Muestra no contabilizada en el total

En la tabla anterior, la síntesis N° 6 corresponde al intento de escalamiento en la preparación de las muestras M1, M2 y M3. Puede considerarse exitoso pues se obtuvo una cantidad de partículas considerablemente superior a la obtenida en las demás síntesis individuales sin afectar el resultado final de la síntesis.

La cantidad de partículas obtenidas para la muestra M2, y en menor medida para la muestra M3, se vio fuertemente afectada por el método de filtración utilizado. Debido al pequeño tamaño y al poco grado de agregación que tenían las partículas, muchas de ellas quedaron atrapadas en el papel filtro sin posibilidad de ser recuperadas. Debido a la mayor cantidad de partículas a filtrar, este fenómeno tuvo menos incidencia en las síntesis de escalamiento y tampoco en la síntesis de las muestras M4 y M5. No obstante lo anterior, para evitar éste tipo de

pérdidas, se recomienda para futuras síntesis utilizar un método de filtración alternativo, como por ejemplo la centrifugación, al menos para las dos primeras muestras mencionadas.

Por otra parte y debido principalmente a su gran grado de agregación la muestra M1 prácticamente no registró pérdidas durante el proceso de filtración. Esta característica la convierte en un sujeto de pruebas muy conveniente para posibles estudios posteriores.

Las síntesis N° 5 para las muestras M1 y M3 no fueron contabilizadas en el total de partículas obtenidas pues, debido a razones que se desconocen, el film protector de los recipientes fue abierto antes de tiempo evaporándose el solvente e interrumpiéndose el proceso de síntesis.

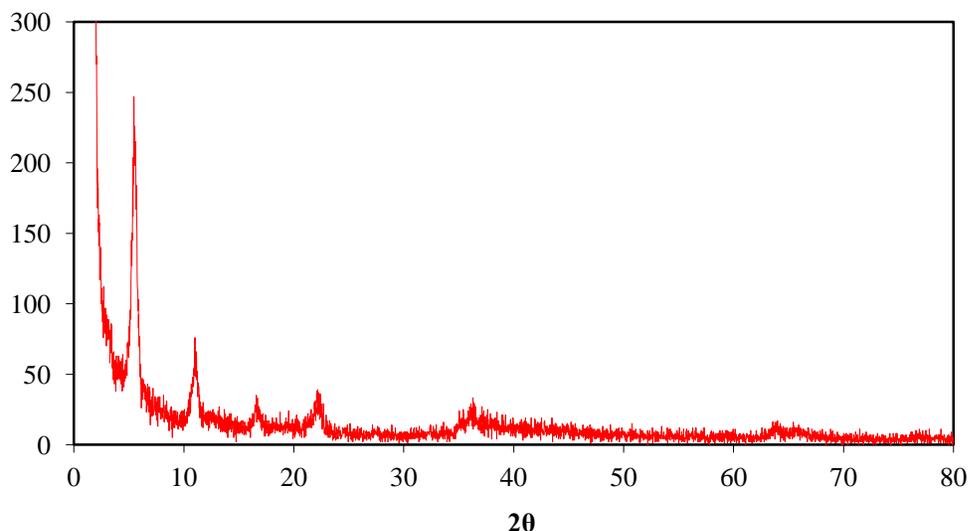
Con el propósito de estudiar el efecto que tiene el ciclen sobre la formación de las nanopartículas M1, M2 y M3, se realizaron en forma paralela a las síntesis anteriores, experimentos en los que se omitió la utilización de este reactivo. Como era esperable, después de varias semanas, no fue posible observar la formación de ningún tipo de partículas ni cristales en concordancia con los resultados obtenidos en un estudio anterior por Palza [26]. De esta manera queda de manifiesto que sin la participación del ciclen, no existe la formación de complejos de manganeso y por consiguiente obtención de nanopartículas de  $MnO_2$ .

### **3.2. Caracterización de las Muestras.**

#### **3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)**

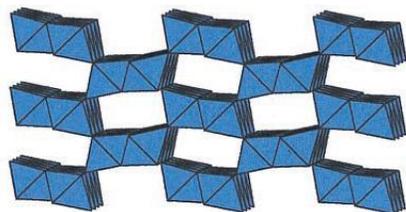
Para identificar la fase cristalina de las distintas muestras sintetizadas se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Los patrones de difracción fueron tomados a temperatura ambiente en el rango de  $0 < 2\theta < 80^\circ$ . Todas las muestras fueron finamente molidas antes de realizarse los análisis.

En la figura 17 se muestra el patrón de difracción de la muestra M1. Se aprecian algunos picos de intensidad bien definidos en  $5.5^\circ$ ,  $11^\circ$  y  $16.7^\circ$  y otros algo difusos y poco definidos en  $22.2^\circ$ ,  $36.3^\circ$  y  $64^\circ$ . Los tres primeros es posible identificarlos como picos de bajo ángulo que normalmente sugieren la existencia de estructuras mesoporosas [28]. Los materiales mesoporosos se definen como aquellos que poseen estructuras porosas con diámetros entre los 2 y los 50 nanómetros. Además, la alta definición de los picos detectados señalaría un grado de ordenamiento relativamente alto en estas estructuras.



*Figura 17: Difracción de rayos X de la muestra M1.*

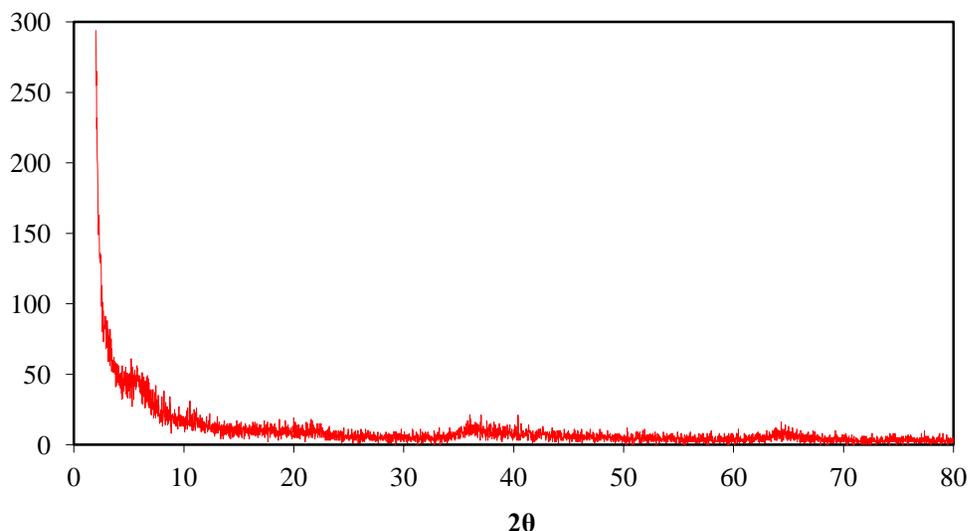
Los picos restantes fueron identificados con los correspondientes al patrón de refracción de  $\text{MnO}_2$  del tipo Ramsdelita (JCPDS 82-2169) cuyos picos de refracción principales se encuentran en los  $22^\circ$  y  $36^\circ$ . La ramsdelita es uno de los dos polimorfos naturales del  $\text{MnO}_2$ . Posee una estructura de diáspora consistente en cadenas dobles de  $\text{MnO}_6$  octaédrico que comparten vértices para formar una red de túneles de sección rectangular [12]. Una representación poliédrica de su estructura cristalina puede apreciarse en la figura 18.



*Figura 18: Estructura cristalina de la Ramsdelita*

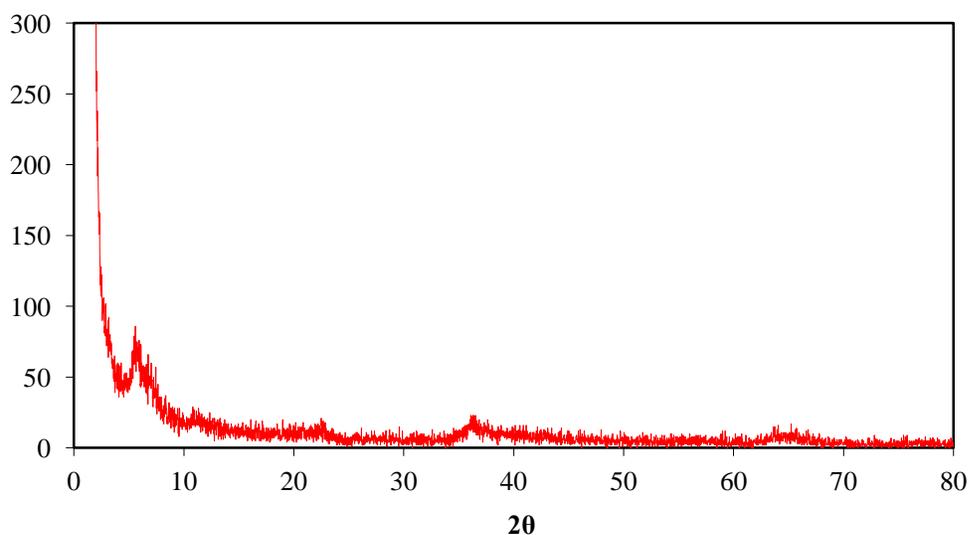
No obstante lo anterior y obviando los picos de bajo ángulo, se puede afirmar que el patrón de difracción de la muestra M1 posee un carácter muy poco cristalino y es más bien de características amorfas debido principalmente a la presencia de picos muy pobremente resueltos. En relación a esto, varios estudios relacionan la baja cristalinidad de algunos óxidos de manganeso con su elevada actividad catalítica [17, 18, 19, 20].

La figura 19 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra M2. En este caso no es posible distinguir ningún pico bien definido por lo que se puede afirmar con bastante certeza que se está en presencia de una muestra de características amorfas. Es posible, no obstante, distinguir picos pobremente definidos en torno a  $6^\circ$ ,  $10.5^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $36^\circ$  y  $65^\circ$ . Los primeros podrían corresponder, al igual que en la muestra anterior, a picos de bajo ángulo indicando la existencia de estructuras mesoporosas. Sin embargo y a diferencia de la muestra M1, lo difuso de estos picos indicaría un bajo grado de ordenamiento de estas estructuras. Respecto de los dos picos restantes, éstos podrían revelar nuevamente la presencia de  $\text{MnO}_2$  tipo Ramsdelita (JCPDS 82-2169) descrita anteriormente.



*Figura 19: Difracción de rayos X de la muestra M2.*

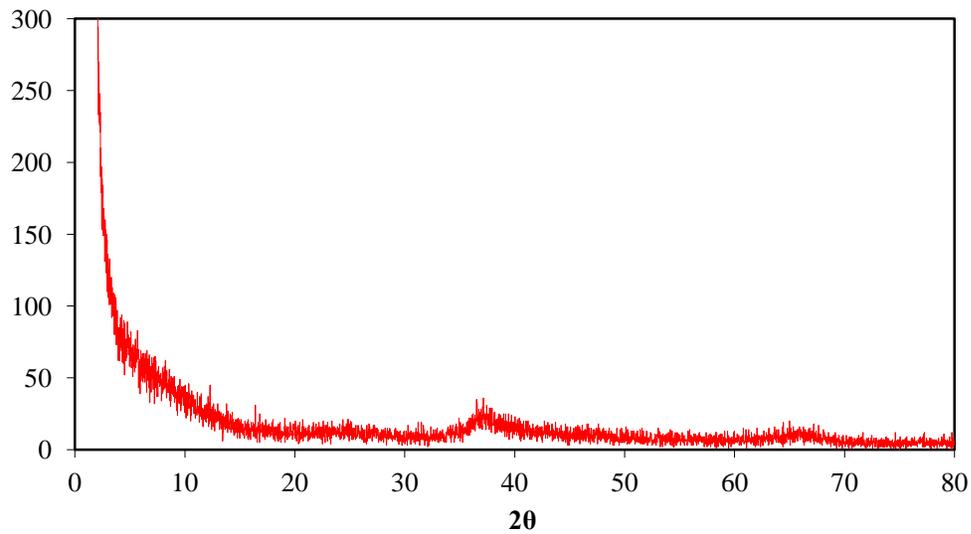
El patrón de difracción de rayos X de la muestra M3 se presenta en la figura 20. Nuevamente es posible afirmar que se trata de una muestra de estructura amorfa pues el único pico medianamente definido que puede apreciarse corresponde a uno de bajo ángulo en torno a los 5.6° que, junto con el pico de baja definición en torno a 11°, muy probablemente corresponde a estructuras mesoporosas. En este caso podría esperarse un grado de ordenamiento medio de estas estructuras, mayor que el de la muestra M2 pero inferior al de la muestra M1. Por su parte, los picos difusos en torno a 22.5 y 36.5° pueden asignarse al patrón de difracción de MnO<sub>2</sub> fase Ramsdelita (JCPDS 39-0375).



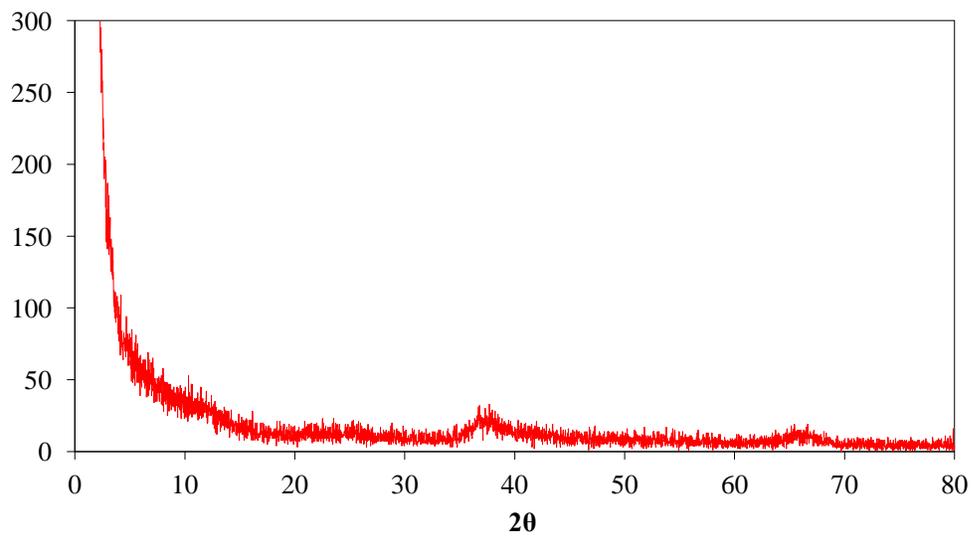
*Figura 20: Difracción de rayos X de la muestra M3.*

En las figuras 21 y 22 se representa el patrón de difracción de las muestras M4 y M5. Ambas muestras presentan patrones de difracción claramente amorfos y muy similares entre si, con tan sólo un pico de muy baja definición distinguible entre los 36 y 38° haciendo muy difícil su identificación con cualquiera de los óxidos de manganeso presentes en la base de datos JCPDS. No obstante lo anterior, considerando el mecanismo de reacción propuesto (Ec. 4) para la

síntesis de estas partículas por Subramanian y colaboradores [25], es posible afirmar que se trata de  $\text{MnO}_2$ .



*Figura 21: Difracción de rayos X de la muestra M4.*



*Figura 22: Difracción de rayos X de la muestra M5.*

En un principio, la no presencia de picos de bajo ángulo en los patrones de difracción de estas dos muestras indicaría la inexistencia de estructuras mesoporosas. Esto concuerda en cierta manera con el mecanismo de síntesis utilizado, que a diferencia de las muestras anteriores, no involucra la participación de complejos ni la formación de estructuras precursoras de materiales nanoestructurados.

Resumiendo, es posible afirmar que todas las muestras sintetizadas poseen estructura amorfa o bien de muy baja cristalinidad. Las muestras M1, M2 y M3 presentan picos de refracción de bajo ángulo sugiriendo la existencia de estructuras mesoporosas (nanoestructuras) y en general todas las muestras exhiben patrones de refracción con picos poco definidos y difusos haciendo de su identificación un proceso muy difícil más aun si se considera que las estructuras

crystalinas y por ende los patrones de difracción de una gran cantidad de óxidos de manganeso son muy similares [12]. No obstante lo anterior, fue posible identificar los patrones de difracción de las muestras M1, M2 y M3 como  $\text{MnO}_2$  del tipo ramsdelita en los que la inexistencia de algunos picos característicos de esta fase podría deberse a defectos de tipo estructural.

### 3.2.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Para caracterizar la superficie de las partículas sintetizadas se realizaron estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se ha reportado anteriormente [25] que, debido al acoplamiento de spin paralelo entre los electrones de los orbitales 3s y 3d durante la emisión del fotoelectrón, el espectro  $\text{Mn}3s$  de los óxidos de manganeso exhibe un desdoblamiento en el que la diferencia de energías de enlace entrega importante información respecto del estado de oxidación de los átomos de manganeso en la superficie de las partículas. Es así como una separación entre picos en torno a 4.7 eV o 5.7 eV correspondería a un estado de oxidación  $\text{Mn}^{+4}$  o  $\text{Mn}^{+2}$  respectivamente [29], mientras que una diferencia de 5.3 eV evidenciaría la presencia de especies  $\text{Mn}^{+3}$  [30]. En la figura 23 se pueden apreciar los espectros XPS del orbital  $\text{Mn}3s$  de las muestras M4 y M5 junto con el de una muestra de dióxido de manganeso de tipo comercial (confirmado a través de difracción de rayos X) a modo de referencia.

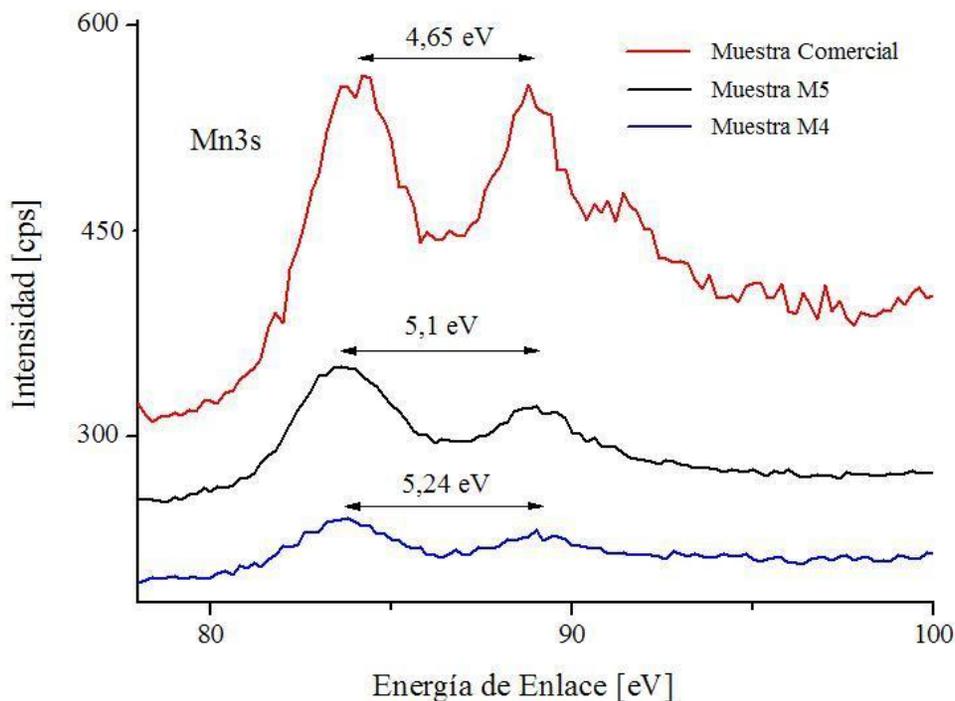


Figura 23: Espectro XPS del orbital  $\text{Mn}3s$  exhibido por las muestras M4, M5 y por  $\text{MnO}_2$  de tipo comercial (pirolusita).

La muestra comercial, como era esperable, exhibe una separación entre picos igual a 4.65 eV y en consecuencia el estado de oxidación para el Mn sería +4 ( $\text{MnO}_2$ ). En el caso de la muestra M4, la diferencia de 5,24 eV correspondería a un estado de oxidación para el Mn igual a +3 ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) mientras que la muestra M5 con una diferencia de 5,1 eV es posible que presente un estado de oxidación mixto con presencia de especies del tipo  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+4}$  en la superficie de las

partículas. En la tabla 3 se muestran las diferencias de energías de enlace del espectro Mn3s para todas las muestras estudiadas junto con el estado de oxidación estimado para cada una de ellas.

Tabla 3. Diferencia de energías de enlace en el orbital Mn3s para los distintos óxidos de manganeso sintetizados.

Muestra	$\Delta$ eV	Estado de Oxidación
MnO <sub>2</sub> comercial	4.65	+4
M1	5.71	+2
M2	5.24	+3
M3	5.4	+3
M4	5.24	+3
M5	5.1	+3 y +4

Se observa que todas las partículas sintetizadas presentan en su superficie átomos de Mn con estados de oxidación distintos a los correspondientes al resto de su estructura, esto es Mn<sup>+4</sup> (según XRD y mecanismos de síntesis analizados anteriormente). Al respecto es importante recordar la directa relación que existe entre la capacidad catalítica de los óxidos de manganeso con la existencia de estados de oxidación mixtos Mn<sup>+3</sup>-Mn<sup>+4</sup> en su estructura [17, 18, 19, 20], en particular se cree que las especies del tipo Mn<sup>+3</sup> podrían originar enlaces Mn-O más débiles y colaborar de esa manera en la formación de especies de oxígeno más activas mejorando la actividad catalítica [18].

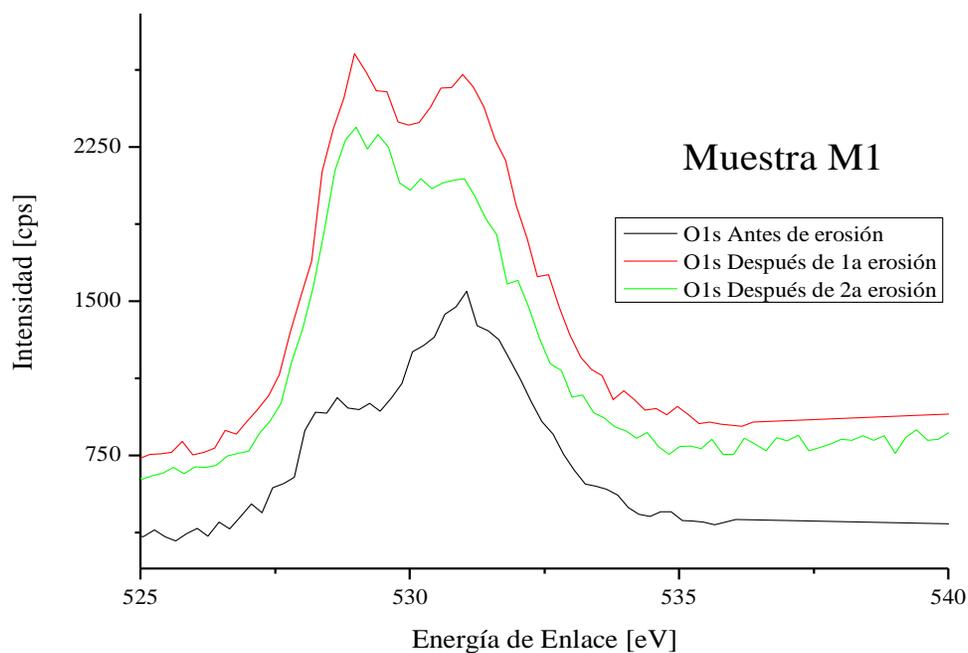


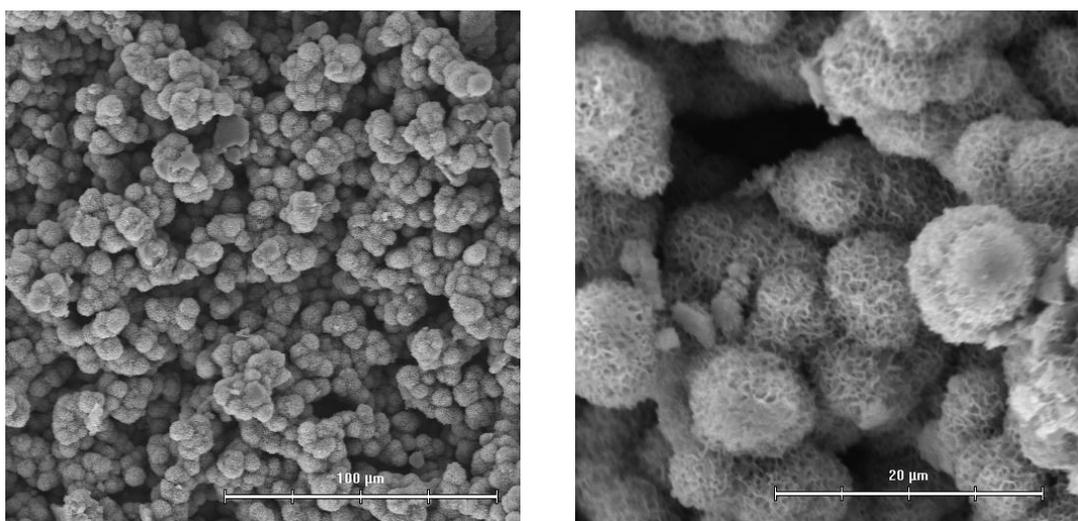
Figura 24: Espectro XPS del orbital O1s de la muestra M1.

En la figura 24 se observa el espectro correspondiente al orbital O1s de la muestra M1. Las distintas curvas representan el mismo espectro antes y después de erosionar la superficie de la muestra. Es sabido que los picos correspondientes a una energía de enlace de 529.8 eV indican la presencia de oxígeno estructural O<sup>2-</sup>, asociados a enlaces Mn-O-Mn, mientras que los picos con energías de enlace cercanas a 531 eV corresponden a grupos OH [29]. Observando las curvas y estimando el área bajo los picos, se puede afirmar que en la superficie de la muestra existe una gran concentración de grupos OH que predomina por sobre la del oxígeno estructural. Este predominio se pierde en capas subyacentes, pero aún la presencia de grupos OH es importante, lo que lleva a suponer que no sólo se encuentran adsorbidos físicamente en la superficie sino que también forman parte de la estructura del óxido. La misma tendencia se observa en todas las demás muestras, esto es, una alta presencia de grupos OH tanto en la superficie como también en capas interiores.

### 3.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para estudiar la morfología y estructura de los óxidos de manganeso, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido, a través de la cual se obtuvieron imágenes que permiten apreciar las nanoestructuras presentes en algunas de las muestras sintetizadas.

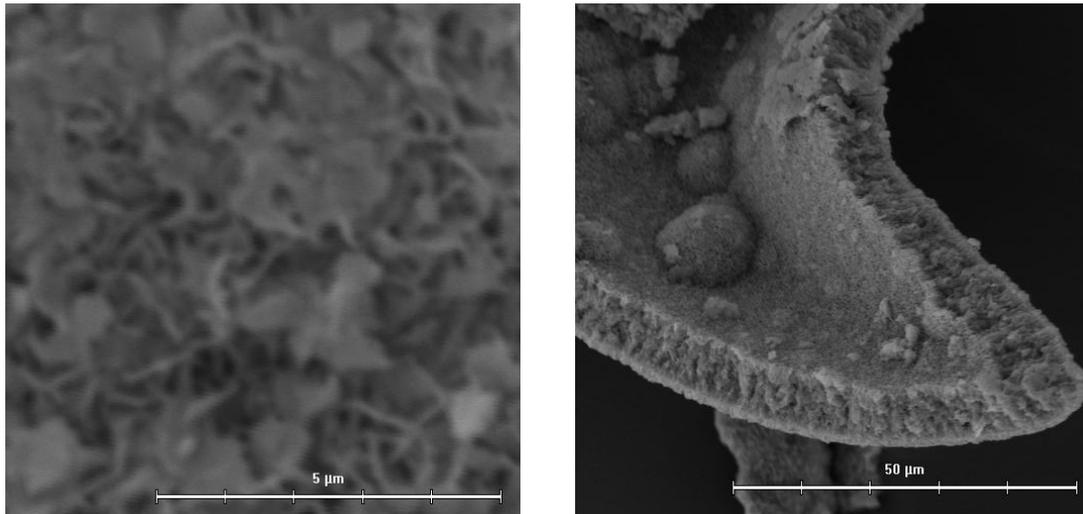
En la figura 25 se observan las imágenes SEM de la muestra M1. Se puede apreciar que las partículas poseen geometría aproximadamente esférica con una distribución de tamaños uniforme y un diámetro en torno a los 7 µm. Se observa una nanoestructura de gran porosidad, con morfología similar a la de una esponja, en concordancia con lo reportado anteriormente por Hill y colaboradores [24].



*Figura 25: Imágenes SEM de la muestra M1.*

En la figura 26 puede apreciarse cómo las partículas esféricas parecieran estar formadas por una aglomeración de partículas aún más pequeñas, a escala nanométrica, de estructura laminar tal como lo reporta Hill y colaboradores [24]. En ese estudio, utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM), fue posible determinar el espaciado existente entre las capas constituyentes de dichas estructuras laminares en aproximadamente 2 nanómetros. Este resultado explicaría los picos de bajo ángulo obtenidos en el patrón de difracción de rayos X de esta muestra y estaría en concordancia con el valor calculado mediante la ley de Bragg que para el

pico correspondiente a  $2\theta = 5.5^\circ$  determina la distancia existente entre las estructuras laminares en un valor igual a 1.6 nanómetros.

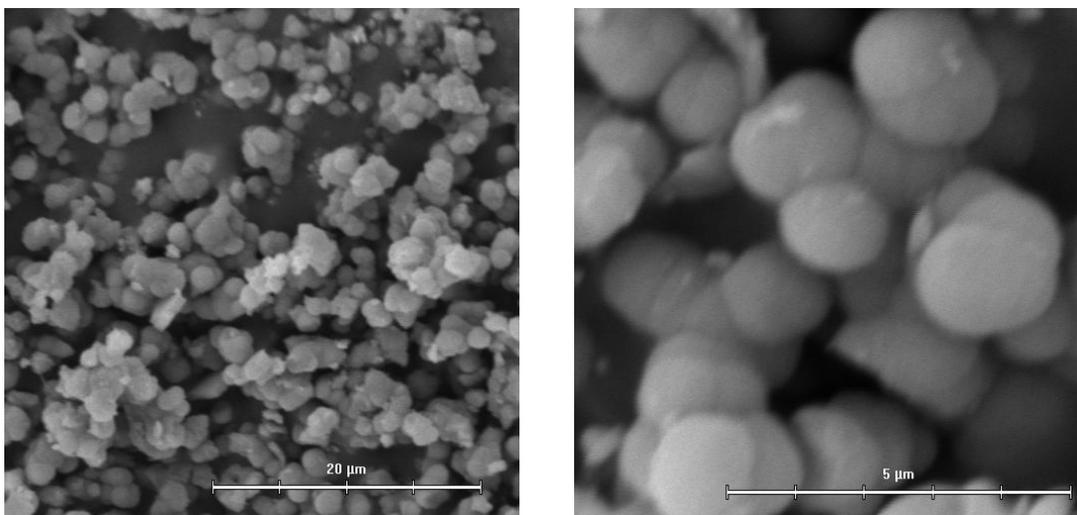


*Figura 26: Imágenes SEM de la muestra M1.*

En la misma figura es posible observar, además, la formación de estructuras con forma de membrana de un grosor aproximado a  $10\ \mu\text{m}$  que están formadas por la misma aglomeración de nanopartículas de estructura laminar y que presentan similar porosidad.

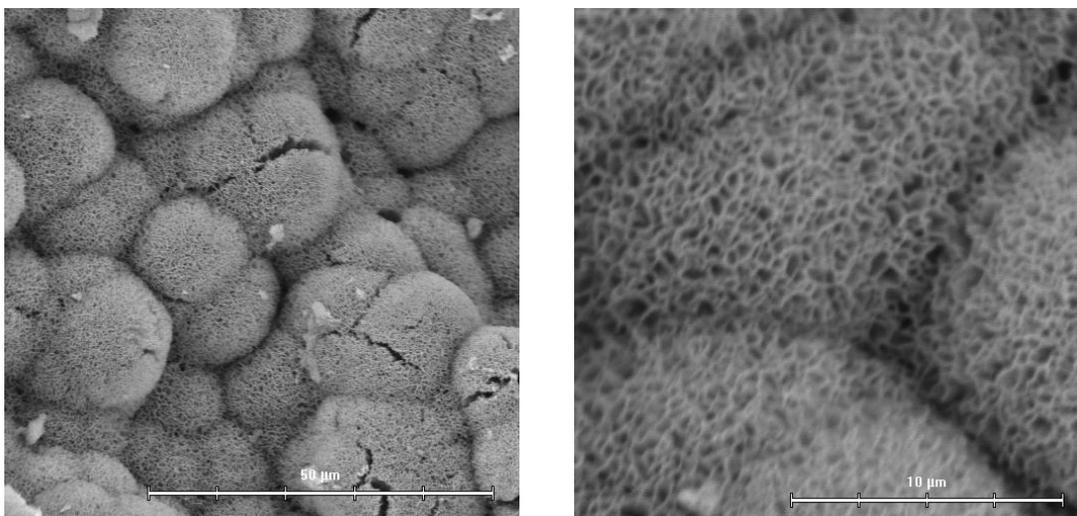
Las imágenes SEM de la muestra M2 se aprecian en la figura 27 y al igual que en la muestra M1, se aprecian partículas de geometría esférica y con distribución de tamaños uniforme, pero de tamaño menor a las anteriores, aproximadamente de  $2\ \mu\text{m}$  de diámetro y con una morfología mucho más compacta similares a las reportadas por Palza [26].

En las imágenes no es posible apreciar la existencia de nanoestructuras debido a que la resolución del equipo SEM no lo permite, sin embargo mediante TEM ha sido posible determinar que estas partículas están constituidas por material polianocrystalino dispuesto en forma de capas, con tamaños de cristal entre los 5 y los 10 nanómetros [24, 26]. Este tipo de estructuras estaría relacionado con los picos poco definidos y de bajo ángulo obtenidos en el patrón de difracción de rayos X de esta muestra. Tampoco se observa la formación de estructuras del tipo película o film.



*Figura 27: Imágenes SEM de la muestra M2.*

Es importante destacar los importantes cambios observados en la morfología de estas partículas en comparación con la muestra anterior si se toma en cuenta que la única diferencia entre ambas es el solvente asociado al acetato de manganeso, esto es, agua en el caso de la muestra M1 y metanol en el de M2.

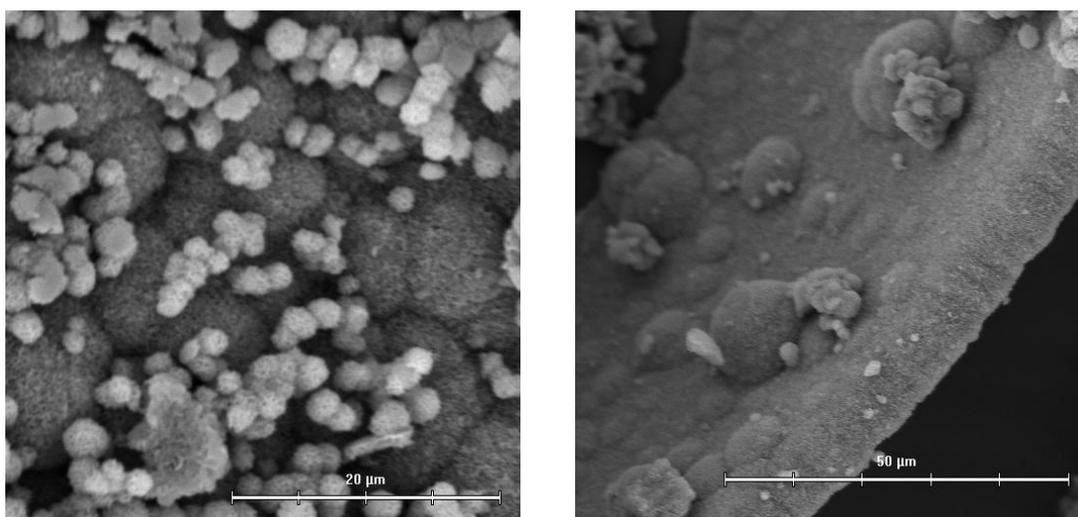


*Figura 28: Imágenes SEM de la muestra M3.*

En la figura 28 se presentan las imágenes SEM correspondientes a la muestra M3 y en ellas se puede apreciar una morfología similar a la exhibida por la muestra M1, esto es, partículas esféricas con nanoestructuras en forma de esponja de gran porosidad y que según Hill y colaboradores [24] están formadas por sucesivas capas de estructuras laminares de aproximadamente 6 nanómetros de espesor tal como se aprecia en la imagen.

En la figura 29 es posible apreciar la formación de partículas esféricas de menor tamaño, de aproximadamente 3 μm de diámetro, y constituidas por las mismas nanoestructuras laminares. Este fenómeno quizás corresponda a una etapa temprana en la formación de las partículas de

mayor tamaño. En esta misma imagen se aprecia también, la formación de estructuras del tipo membrana muy similares a las observadas en la muestra M1.

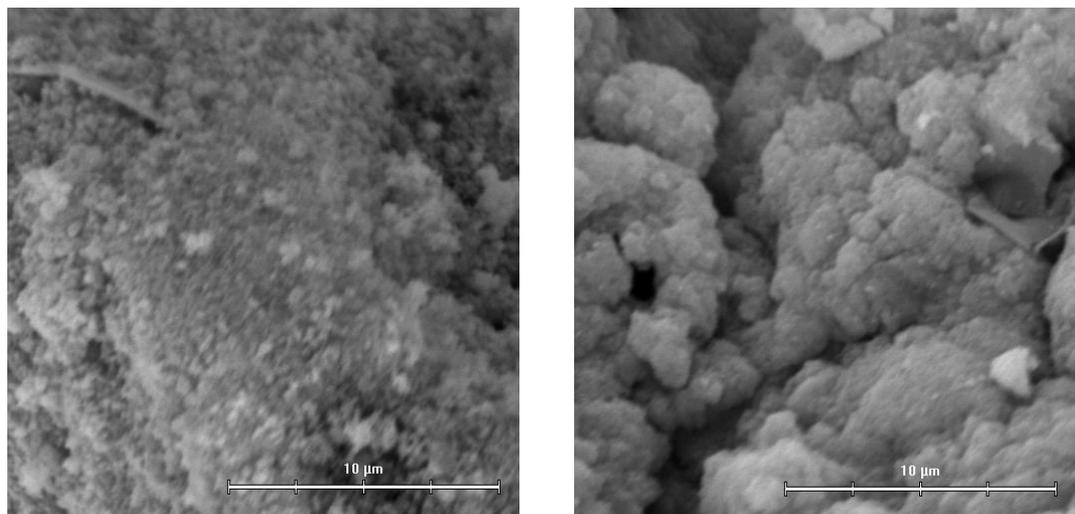


*Figura 29: Imágenes SEM de la muestra M3.*

Como se mencionó antes, es probable que la presencia de agua como solvente en las síntesis de M1 y M3 esté relacionada con las nanoestructuras tipo esponja de ambas muestras.

Las imágenes SEM para la muestras M4 y M5 se presentan en la figura 30. En ambos casos es posible apreciar una profunda aglomeración de partículas de geometría semiesférica con tamaños inferiores a un micrómetro. Subramanian y colaboradores [25] reportan tamaños en el rango de los 10 a 20 nanómetros para la muestra M4 y aún menores para M5.

Si bien es cierto, las imágenes no permiten apreciar la compleja morfología y nanoestructuras, el reducido tamaño de las partículas hace suponer la existencia de gran área superficial por parte de ambas muestras, lo que se ve ratificado en los análisis de superficie BET que se detallan a continuación.



*Figura 30: Imágenes SEM de las muestras M4 y M5.*

### 3.2.4. Determinación de Área Específica (BET)

Con el propósito de conocer la superficie específica de cada una de las muestras sintetizadas y como se mencionó en el apartado de métodos, se utilizó la técnica de medición de áreas BET utilizando isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).

En la tabla 4 se entregan los resultados de área superficial para las cinco muestras sintetizadas, además se señala para cada caso el precursor de manganeso y el solvente utilizados en la síntesis.

Tabla 4. Área específica BET de las muestras preparadas en este estudio.

MUESTRA	PRECURSOR (SOLVENTE)	ÁREA ESPECÍFICA BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	TAMAÑO DE PORO (Å)
M1	MnAc* (H <sub>2</sub> O)	12,6	149
M2	MnAc (Metanol)	6,4	137
M3	MnCl <sub>2</sub> (Metanol)	7,6	100
M4	KMnO <sub>4</sub> (Metanol)	100,0	n/a
M5	KMnO <sub>4</sub> (Etanol)	273,0	n/a

\*MnAc=Acetato de Manganeso.

Es posible apreciar la gran área superficial exhibida por las muestras M4 y M5, resultados que están en total concordancia con los reportados por Subramanian y colaboradores [25] quienes obtienen valores de área iguales a 126 y 240 m<sup>2</sup>/g para cada una de las muestras respectivamente. Estos altos valores se explicarían en principio debido al reducido tamaño de partícula que presentan ambas muestras y también a cierto grado de porosidad que no fue posible apreciar mediante el análisis de microscopía SEM.

En contraste con las muestras anteriores, las muestras M1, M2 y M3 presentan una baja área específica lo que representa, al menos para M1 y M3, un resultado no esperable debido a la gran porosidad que se puede apreciar en las imágenes obtenidas a través de SEM. Este inesperado resultado quizás pueda explicarse, debido a la existencia de material orgánico proveniente de la síntesis [24], intercalado en las nanoestructuras de estas partículas y que, de algún modo, se encontraría obstruyendo su porosidad.

A la vista de estos resultados queda de manifiesto la posibilidad de controlar las propiedades estructurales de las nanopartículas de óxidos de manganeso, en particular su superficie específica, a través de distintas condiciones o métodos de síntesis.

Para las muestras M1, M2 y M3 fue posible además, determinar el diámetro medio de sus poros obteniéndose respectivamente 149, 137 y 100 Å para cada una de ellas confirmando de esta manera que se trata de materiales mesoporosos (poros entre 20 y 500 Å) en concordancia con los resultados obtenidos de los análisis de XRD.

Hill y colaboradores [24] realizaron un estudio termogravimétrico a las muestras M1 y M3 que puede observarse en la figura 31.

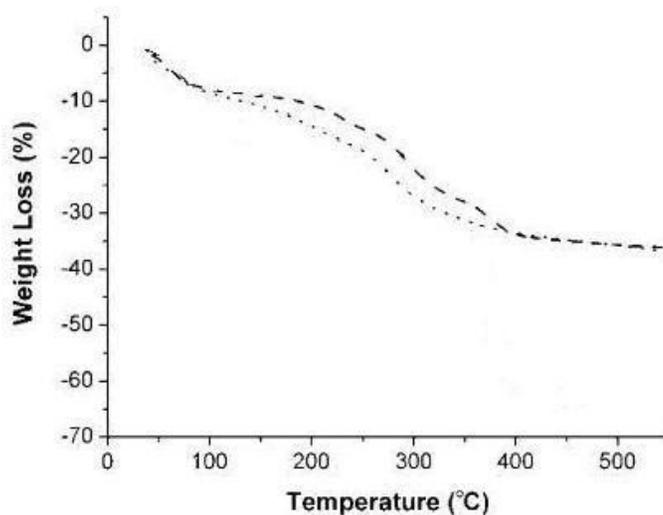


Figura 31: Análisis termogravimétrico de las muestras M1 (···) y M3 (---) [24].

Analizando el gráfico (ver anexo B) se aprecia que el comportamiento de ambas muestras es similar en cuanto a la pérdida de masa en función de la temperatura, lo que no es de extrañar si se considera que ambas corresponden a dióxido de manganeso del tipo ramsdelita y poseen nanoestructuras y porosidad muy similares. Si se toma en cuenta que la conversión de  $\text{MnO}_2$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ocurre sobre los 500 °C, entonces es posible afirmar que para ambas muestras, la pérdida de masa que ocurre por debajo de los 400 °C y por sobre los 200 °C debe corresponder a la descomposición de materiales carboníferos embebidos en sus nanoestructuras, toda vez que las pérdidas correspondientes a los solventes (metanol) se producen bajo los 100 °C y las correspondientes a agua bajo los 200 °C.

Al observar el gráfico se puede deducir además, que la muestra M1 a diferencia de M3, continúa perdiendo agua por sobre los 100 °C lo que podría estar relacionado con la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  no solo en la superficie del óxido sino también en su estructura interna tal como se detectó en los estudios de XPS.

A partir del análisis anterior se puede concluir que el porcentaje de material orgánico presente en ambas muestras corresponde aproximadamente a un 15% de la masa total de la muestra M1 y a un 20% para la muestra M3. La presencia de estas altas cantidades de material orgánico sería entonces la explicación a las bajas áreas específicas obtenidas para las muestras M1 y M3 que en un principio y a partir de los resultados de SEM se esperaba fueran mucho mayores. Por lo anterior se recomienda, para futuros estudios, calcinar las muestras (por debajo de los 400 °C) antes de determinar su área superficial y de realizar ensayos de actividad catalítica en los que la cantidad de área disponible es un factor importantísimo para la obtención de buenos resultados.

### 3.3. Actividad Catalítica.

Los experimentos para determinar la actividad catalítica de las muestras sintetizadas en la oxidación de etanol se realizaron en un reactor tubular de flujo pistón cargado con 200 miligramos de catalizador en forma de polvo fino. El flujo total de la mezcla de gas etanol-aire se fijó en  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y la temperatura de trabajo entre 100 y 300 °C. La composición de la alimentación al reactor fue de 7300 ppm de etanol en aire con un exceso de  $\text{O}_2$ . Previamente los catalizadores fueron precalentados en flujo de aire a 200 °C durante 30 minutos para eliminar posibles restos de solvente y humedad que pudiesen estar presentes en las muestras.

Para cada una de las muestras testeadas sólo se obtuvo  $\text{CO}_2$  y acetaldehído como productos de la reacción. Además, en todos los casos, a bajos porcentajes de conversión (~20%) la selectividad fue hacia el acetaldehído mientras que para altos porcentajes la selectividad hacia  $\text{CO}_2$  fue del 100%. Los resultados de la actividad catalítica de las muestras en la reacción de oxidación de etanol están resumidos en la tabla 5 y en la figura 33 expresados en términos de conversión de etanol en función de la temperatura.

Se aprecia que todas las muestras presentan actividad catalítica en la reacción de oxidación de etanol en aire. La muestra M5 es la que exhibe las mejores cualidades como catalizador para esta reacción, pues alcanza una conversión del 100% aproximadamente a los 180 °C. Con un desempeño muy similar, y pese a tener un área 3 veces menor, le sigue la muestra M4 que logra la oxidación total del etanol a los 190 °C. Estos resultados eran en cierto modo esperables pues ambos catalizadores poseen las mayores superficies específicas y además, son los que exhiben los patrones de difracción de rayos X con menor carácter cristalino entre todas las muestras, características que según Lamaita y colaboradores [17] favorecen la actividad catalítica de los óxidos de manganeso.

Tabla 5. Resultados de actividad catalítica.

T	CONVERSIÓN DE ETANOL (%)				
	M1	M2	M3	M4	M5
100	0	0	0	0	0
115	0	0	0	0	0
130	0	0	0	42	46,9
145	0	0	0	64	81,3
160	38,5	0	16,8	74,4	88,3
175	57,5	2,0	37,1	89,4	97,0
190	67,7	21,0	43	100	100
200	85,6	67,4	51	100	100
215	87,2	79,1	67	100	100
230	94,5	93,5	83	100	100
245	100	97,5	98	100	100
260	100	99,1	100	100	100
275	100	100	100	100	100
290	100	100	100	100	100
300	100	100	100	100	100

Respecto de las muestras M1, M2 y M3, éstas mostraron una actividad catalítica inferior debido en gran parte a que sus áreas específicas son ostensiblemente menores a las de las muestras M4 y M5. Es interesante destacar que la muestra M2 prácticamente no muestra actividad sino hasta por sobre los 170 °C, temperatura a la cual la muestra M5 ya ha oxidado prácticamente todo el etanol.

A partir de los resultados obtenidos el orden de actividad en la reacción de oxidación de etanol en aire es el siguiente:

$$M5 > M4 > M1 > M3 > M2$$

De lo anterior se puede deducir que la actividad catalítica de las muestras es proporcional a la superficie específica de cada una de ellas. Existe una dependencia de tipo logarítmica entre ambas magnitudes que resulta evidente al observar la figura 32 en la que se presenta un gráfico de  $T_{90}$  (temperatura a la que se alcanza una conversión de un 90%) en función del logaritmo de la superficie.

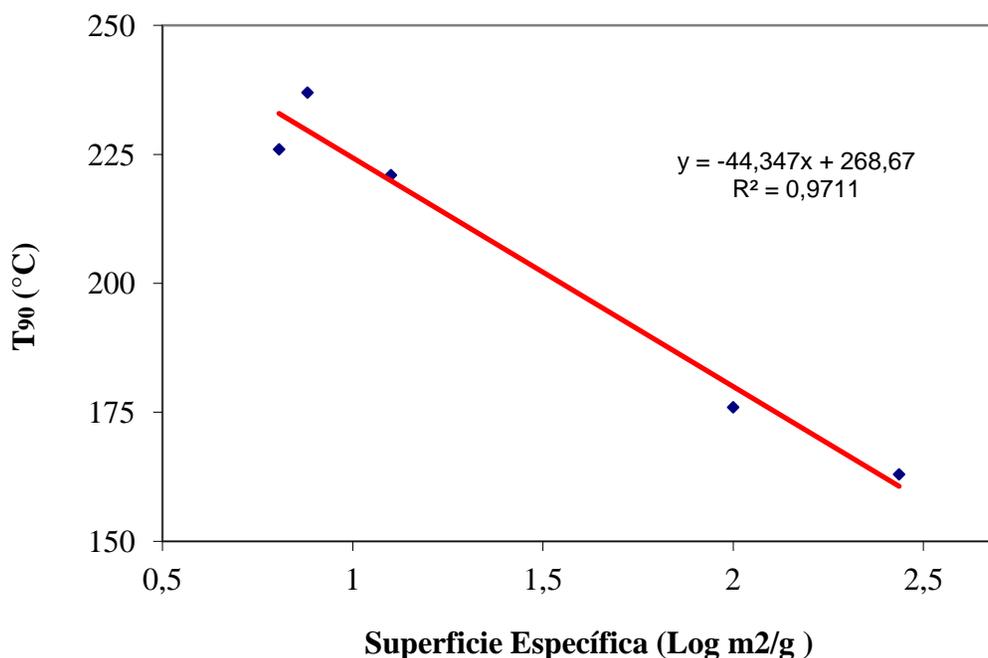


Figura 32:  $T_{90}$  en función de la superficie específica del catalizador.

A la vista de estos resultados y pensando principalmente en las muestras M1 y M3, se sugiere, para futuros estudios, la posibilidad de eliminar vía calcinación el material orgánico presente en sus nanoestructuras, de manera tal de lograr una mayor superficie disponible para actividad catalítica.

Al comparar los resultados obtenidos con los reportados por Lamaita y colaboradores [17], quienes estudiaron la actividad catalítica de los óxidos de manganeso en condiciones similares, es posible encontrar ciertas similitudes.

En ambos estudios, el catalizador con la mayor superficie específica es el que exhibe la más alta actividad logrando la oxidación completa de etanol a temperaturas cercanas a los 200

°C. En los dos estudios se reporta selectividad hacia acetaldehído a bajas conversiones y selectividad de un 100% hacia CO<sub>2</sub> a altos niveles de conversión. En el estudio de Lamaita y colaboradores, la actividad catalítica de las muestras con características amorfas es superior al de aquellas con alto grado de cristalinidad.

En la figura 33 se puede apreciar una comparación entre la actividad catalítica de las muestras sintetizadas en el presente estudio y dos muestras de dióxido de manganeso con alto grado de cristalinidad, del tipo pirolusita ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>), estudiadas por Lamaita y colaboradores [17].

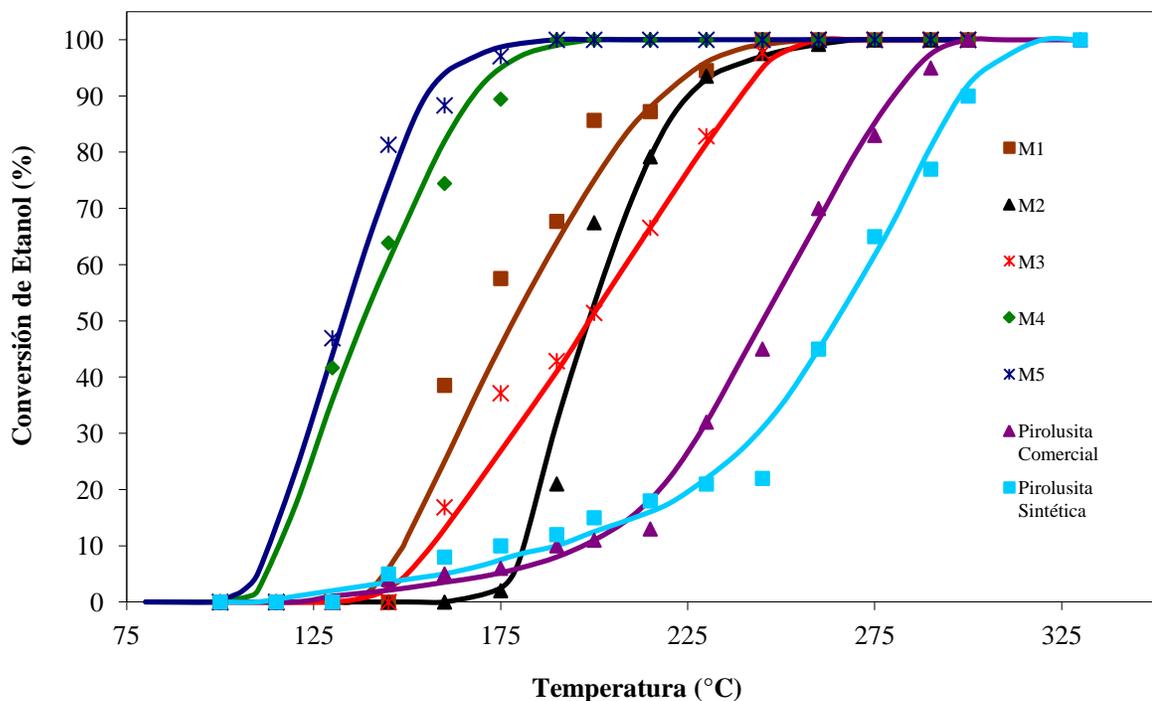


Figura 33: Conversión de Etanol en función de la temperatura.

Se observa con claridad el mejor desempeño de los catalizadores con estructura amorfa (M1 a M5) por sobre aquellos con estructura cristalina bien definida. En el peor de los casos, los primeros exhiben una T<sub>50</sub> (temperatura a la que se alcanza un 50% de conversión) aproximadamente 50 °C más baja que los segundos y en el caso de la muestra M5 esta diferencia alcanza los 110 °C. Además en el caso de la muestra M2 y el dióxido de manganeso del tipo pirolusita sintética, la diferencia de temperaturas llega casi a 70 °C no obstante tener ambas partículas un área superficial bastante similar (6,4 m<sup>2</sup>/g y 6,1 m<sup>2</sup>/g respectivamente). Los resultados anteriores confirman el concepto de que aquellos óxidos de manganeso con alto grado cristalino presentan una pronunciada disminución en su actividad catalítica [17].

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos y a las discusiones realizadas en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

Se logró sintetizar con éxito partículas nanoestructuras de óxidos de manganeso a partir de la descomposición de complejos de manganeso utilizando 1,4,7,10-tetraazaciclododecano y diferentes sustratos de manganeso. El escalamiento realizado para esta síntesis fue exitoso pues se lograron obtener cantidades suficientes de partículas para realizar los estudios de caracterización y los experimentos de actividad catalítica planificados. Además se logró sintetizar nanopartículas de óxidos de manganeso a partir de  $\text{KMnO}_4$  y diferentes alcoholes. Los estudios de microscopía electrónica de barrido permitieron confirmar la presencia de partículas con nanoestructuras porosas y diámetros inferiores a 1 micrómetro.

La caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X permitió concluir que todas ellas poseen estructuras amorfas o de muy baja cristalinidad. En particular se logró determinar que las muestras M1, M2 y M3 corresponden a  $\text{MnO}_2$  y presentan estructura cristalina de Ramsdelita. La existencia de estructuras mesoporosas en algunas de las muestras, debido a la presencia de picos de refracción de bajo ángulo, fue confirmada una vez que se determinó que el tamaño medio de poros de las partículas se situaba entre los 100 y los 150 Å. Estudios de XPS permitieron detectar la presencia de especies con estados de oxidación  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+3}$  así como también la existencia de grupos OH en la superficie de todas las partículas.

Mediante la técnica BET se determinó el área específica de cada una de las partículas sintetizadas y se pudo concluir que es posible controlar esta propiedad mediante distintas condiciones de síntesis. En particular, se determinó que las partículas con menor tamaño, esto es las muestras M4 y M5, son las que presentan las mayores áreas superficiales correspondientes a 100 y 273  $\text{m}^2/\text{gr}$ . respectivamente.

Los experimentos de catálisis permitieron determinar la existencia de actividad catalítica, en la reacción de oxidación de etanol por parte de todas las muestras estudiadas y se pudo concluir que esta actividad está directamente relacionada con sus propiedades estructurales, de manera tal que mientras mayor es la superficie específica y menor es el grado de cristalinidad de las partículas, mayor es la actividad que las nanopartículas de óxidos de manganeso presentan en la oxidación catalítica de etanol. En particular fue posible determinar que los catalizadores estudiados exhiben una  $T_{50}$  de hasta 110 °C menor a la que presenta el dióxido de manganeso de tipo comercial.

Los resultados de este trabajo permiten concluir que mediante distintas condiciones de síntesis es posible controlar la morfología y propiedades estructurales de las partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso. Además, debido a la muy buena actividad que éstos presentan en la oxidación catalítica de etanol, pueden constituirse a futuro en una muy buena alternativa para el control de emisiones de éste y otros compuestos orgánicos volátiles.

## CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA.

1. Poole C., Owens F. "Introducción to Nanotechnology". New Jersey. John Wiley & Sons. 2003. 201 pp.
2. Fernandez-García M, Rodriguez J. A. "Metal Oxide Nanoparticles". New York. Chemistry Department Brookhaven National Laboratory. 2007. 60 pp.
3. Jackson S. "Metal Oxides Catalysis". New Jersey. John Wiley & Sons 2009. 700 pp.
4. Fierro J. L. G. "Metal Oxides, Chemistry and Applications". New York. Taylor & Francis Group. 2006. 783 pp.
5. Agüero F., Barbero B., Pereira M., Figueiredo J. and Cadus L. "Mixed Platinum-Manganese Oxide Catalysts for Combustión of Volatile Organic Compounds". Industrial & Engineerings Chemistry Research. Vol. 48 (6). p. 2795-2800. Febrero 2009.
6. Grbic B., Radic N., Markovic B., Stefanov P., Stoychev D. and Marinova T. "Influence of manganese oxide on the activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO and n-hexane oxidation". Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 64 (1-2). p. 51-56. Abril 2006.
7. Leyva A. "Síntesis y Caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición". Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Física. Argentina. Universidad Nacional de General San Martín. 2007. 180 pp.
8. Jolivet J. P. "Metal Oxide Chemistry and Synthesis". New York. John Wiley & Sons, Ltd. 1994. 168 pp.
9. Fainstein A., Hallberg K. "Confinamiento Cuántico en Sistemas Nanoscópicos". Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, CNEA. 2001. 16 pp.
10. Martínez O., Bastidas G., Colmenares M., García L. "Eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles mediante el uso de catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina impregnados con paladio y platino". Venezuela. Universidad de Carabobo, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química. 2005. 6 pp.
11. Bunce N. "Environmental Chemistry". Winnipeg. Wuerz Publishing Ltd. 1991. p. 1-115.
12. Post J. E. "Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of Americ. Vol. 96 (7). p. 3447-3454. Marzo 1999.
13. Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T., and Verykios, X. "Evaluation of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> as a VOC removal catalyst: comparison with a noble metal catalyst". Journals of Catalysis. Vol. 178 (1). p. 214-225. Agosto 1998.

14. Cellier C., Ruaux V., Lahousse C., Grange P., Gaigneaux E. "Extent of the participation of lattice oxygen from  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature". *Catalysis Today*. Vol. 117 (1-3). p. 350-355. Septiembre 2006.
15. Carno, J., Ferrandon, M., Bjornbom, E., and Jaras, S. "Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers". *Applied Catalysis*. Vol. 155 (2). p. 265–281. Abril 1997.
16. A. K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, N. Suzuki and N. Takahashi. "Preparation and Characterization of Mesostructured  $\gamma$ -Manganese Oxide and Its Application to VOCs Elimination". *Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 112 (41). p. 16028-16035. Septiembre 2008.
17. Lamaita L., Peluso M. A., Sambeth J. E., and Thomas H. J. "Synthesis and characterization of manganese oxides employed in VOCs abatement". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 61 (1-2). p. 114-119. Octubre 2005.
18. Peluso M. A., Gambaro L. A., Pronsato E., Gazzoli D., Thomas H. J. and Sambeth J. E. "Synthesis and catalytic activity of manganese dioxide (type OMS-2) for the abatement of oxygenated VOCs". *Catalysis Today*. Vol. 133-135. p. 487-492. Abril-Junio 2008.
19. Figueroa S., Requejo F. G., Lede E. J., Lamaita L., Peluso M. A., Sambeth J. E. "XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties". *Catalysis Today*. Vol. 61 (1-2). p. 849-855. Octubre 2005.
20. Lamaita L., Peluso M. A., Sambeth J. E., Thomas H. J., Mineli G. and Porta P. "A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction". *Catalysis Today*, Vol. 107-108. p. 133-138. Agosto 2005.
21. Portehault D., Cassaignon S., Nassif N., Baudrin E. and Jolivet P. "A Core-Corona Hierarchical Manganese Oxide and its Formation by an Aqueous Soft Chemistry Mechanism", *Angewandte Chemie*. Vol. 47 (34). p. 6441-6444. Agosto 2008.
22. Cheng F., Zhao J., Li C., Chen J. and Shen P. "Facile Controlled Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanostructures of Novel Shapes and Their Application in Batteries". *Inorganic Chemistry*. Vol. 45 (5). p. 2038-2044. Febrero 2006.
23. Wang H., Lu Z., Qian D., Fang S., Zhang J. "Facile Synthesis and Electrochemical Characterization of Hierarchical  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Spheres". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 466 (1-2). p. 250-257. Octubre 2008.
24. Hill J. P., Palza H., Alam S., Ariga K., Schumacher A., D'Souza F., Anson C. E. and Powell A. K. "Decomposition of Dinuclear Manganese Complexes for the Preparation of Nanostructured Oxide Materials". *Inorg. Chem*. Vol. 47 (18). p. 8306-8314. Agosto 2008.
25. Subramanian V., Zhu H. and Wei B. "Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte". *Chemical Physics Letters*. Vol. 453 (4-6). p. 242-249, Marzo 2008.

26. Palza H. "Synthesis of Nanostructured Manganese Particles with High Specific Area for Photovoltaic and Catalytic Applications". Short Term Fellowship ICYS.
27. Cortés J. "Gas-Solid adsorption isotherms. The art and science of determining monolayer capacity". *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 22 (2-4). p. 151-176. Julio 1985.
28. Arpita S., Susmita P., Amitava A., Panchanan P. "A novel sol-gel síntesis of mesoporous  $ZrO_2$ - $MoO_3$ / $WO_3$  mixed oxides". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 115 (3). p. 426-431. Febrero 2008.
29. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. "Charge Storage Mechanism of  $MnO_2$  Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor". *Chemistry of Materials*. Vol. 16 (16). p. 3184-3190. Julio 2004.
30. Chigane M., Ishikawa M., Izaki M. "Preparation of Manganese Oxid Thin Film by Electrolysis/Chemical Deposition and Electrochromism". *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 148 (7). p. D96-D101. 2001.
31. David L., Béla G. "Gaseous Emission Control: Physical and Chemical Separation". *Environmental Engineers' Handbook*. CRC Press. p. 377- 418. 1997.

# ANEXOS

## Anexo A: Mecanismos de Oxidación Catalítica.

La oxidación de un compuesto orgánico volátil (VOC) en un catalizador puede involucrar especies tanto en la superficie como en la fase gaseosa [31].

El mecanismo Langmuir-Hinshelwood (figura 34) requiere la adsorción de cada especie en sitios cercanos y la subsecuente reacción y desorción.

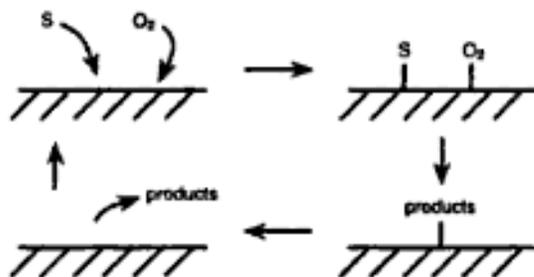


Figura 34: Mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

El mecanismo de oxidación catalítica Mars-van Krevelen (figura 35) explícitamente requiere de un proceso redox en el que el oxígeno es consumido desde la superficie del catalizador por reacción con el VOC y para luego ser reemplazado por oxígeno desde la fase gaseosa.

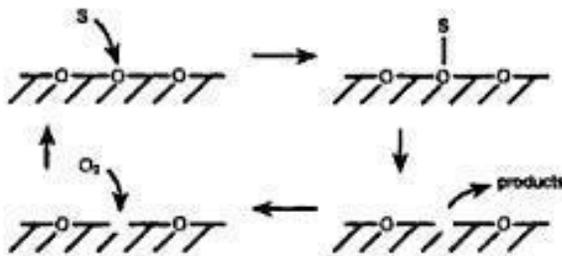


Figura 35: Mars-van Krevelen.

El mecanismo Eley-Rideal (figura 36) es similar al de Mars-van Krevelen con la diferencia de que los productos se forman a partir de oxígeno adsorbido y VOC en la fase gaseosa.

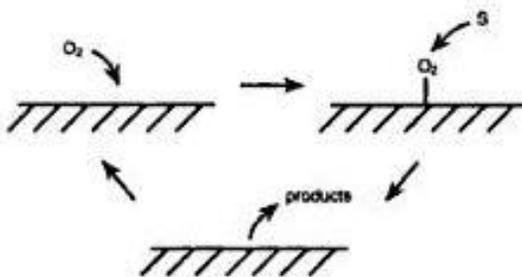


Figura 36: Mecanismo de Eley-Rideal.

Para el caso de catalizadores de óxidos metálicos u óxidos no reducibles, un exceso de oxígeno en la fase gaseosa significa que la superficie del catalizador estará bien cubierta con oxígeno y muy poco o nada de VOC será adsorbido. En estos casos el mecanismo de Eley-Rideal será importante. Para el caso de catalizadores de óxidos de especies metálicas reducibles el mecanismo de Mars-van Krevelen adquiere relevancia.

Para todos los mecanismos anteriores un factor de clave es la fuerza de interacción entre la superficie y el oxígeno (como átomo, molécula o ión) requerida para la oxidación del VOC. Si el oxígeno está muy fuertemente adsorbido en la superficie entonces ésta no será altamente activa como catalizador. De la misma manera si la interacción es muy débil, la superficie del catalizador no estará bien cubierta con oxígeno y por consiguiente la actividad catalítica se verá disminuida.

## **Anexo B: Análisis Termogravimétrico.**

La termogravimetría o análisis termogravimétrico (TGA) se define como la técnica en la que se controla la masa de una muestra en función del tiempo, o de la temperatura, mientras es sometida a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede consistir en mantener la temperatura constante (isotermo), calentar a velocidad constante, enfriar o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de masa pero también es posible que exista aumento de ella. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más utilizados son N<sub>2</sub>, aire, Ar y CO<sub>2</sub>. Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa, tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, deserción o absorción, mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

El equipo utilizado en TG es una termobalanza que consta de 5 partes principales:

- Microbalanza electrónica y su equipo de control.
- Horno y sensores de T, habitualmente un termopar situado en las proximidades de la muestra pero no en contacto con ella.
- Programador de T.
- Controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal).
- Dispositivo para almacenar los datos de peso y T fundamentalmente.

El resultado de un análisis termogravimétrico suele presentarse en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica (Figura 36). En ella se representa la masa en el eje de las y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje de las x. Para cada etapa de pérdida de peso se representa el porcentaje de pérdida de peso junto con el producto al que corresponde si es que se conoce.

En la misma gráfica se suele representar la curva DTG correspondiente a la primera derivada de la curva TG respecto al tiempo o a la temperatura, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad la temperatura inicial y final de los procesos y además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTG es la temperatura correspondiente a la temperatura de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general.

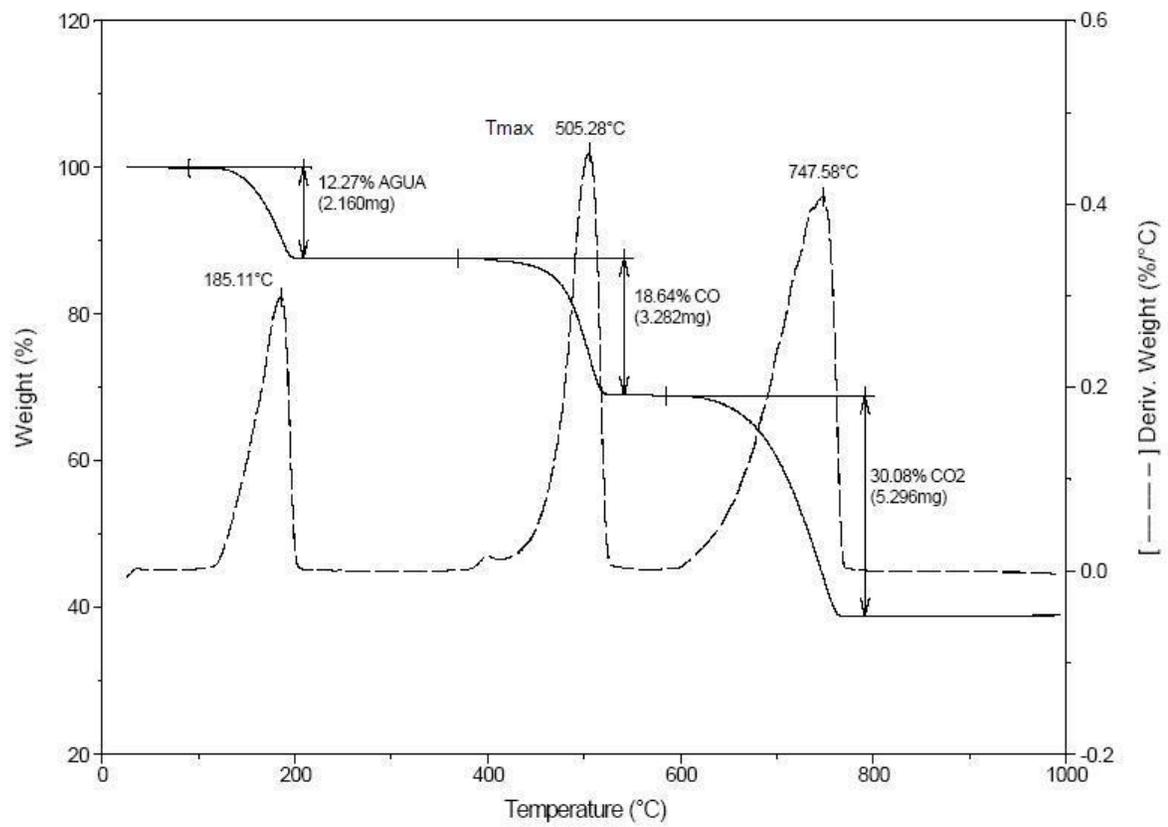


Figura 36: Curva Termogravimétrica.