

CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDOS DE Fe PARA LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO

Gino Picasso^a, Rosario Sun Kou^b, Gemma Gómez^c, Emilia Hermoza^a, Alcides López^a
Maria Pilar Pina^c, Javier Herguido^c

RESUMEN

En este trabajo se han preparado catalizadores basados en óxido de Fe para la combustión de n-hexano (2000 ppmV). La síntesis de nanopartículas de óxido de Fe se ha realizado mediante el método sol-gel a partir de precursores a base de sales de nitrato. Según el análisis XRD, las nanopartículas formaron fase α -hematita y el tamaño estimado de las mismas medido por TEM fue de 9 nm con aglomeraciones de 140 nm. Adicionalmente, se han preparado arcillas pilaradas con Al (Al-PILC), Ti (Ti-PILC) y Fe (Fe-PILC). Para estudiar el efecto cooperativo del Mn, se han preparado catalizadores de FeMn equimolar soportados en Al-PILC (FeMn/Al-PILC) y Ti-PILC (FeMn/Ti-PILC). Las condiciones de calcinación utilizadas han permitido obtener materiales térmicamente estables.

Los análisis XRD de las muestras pilaradas evidenciaron la formación de pilares estables, con excepción del Fe-PILC que presentó una estructura delaminada. Por efecto del pilaramiento se produjo un incremento del área superficial respecto a la arcilla de partida. Con relación al área, el orden decreciente de los materiales pilareados fue: Ti-PILC > Fe-PILC > Al-PILC. La incorporación de la fase activa Fe-Mn en los soportes de Ti-PILC y Al-PILC produjo en todas las muestras una reducción de la superficie total y una disminución de los espaciados basales d_{001} , sin alterar la matriz estructural de la arcilla de partida.

La fase mixta Fe-Mn soportada sobre las arcillas pilaradas mostró mayor actividad catalítica que Fe-PILC, que se evidenció por el efecto cooperativo del Mn. Este efecto podría asociarse con las propiedades redox del Mn y la facilidad de movilidad del oxígeno superficial. La estructura delaminada y la fuerte interacción del Fe con la estructura de la arcilla, en la muestra Fe-PILC, pudieron ser las causantes de su menor actividad. Sin embargo, se obtuvieron mejores rendimientos cuando esta interacción fue menor, como en el caso de las nanopartículas de óxido de Fe preparadas con un surfactante y soportadas sobre bentonita natural.

Palabras clave: nanopartículas de óxido de Fe, Fe-PILC, eliminación de n-hexano

NANOSIZED CATALYSTS BASED ON Fe OXIDE FOR COMBUSTION OF n-HEXANE

ABSTRACT

In this work, nanosized catalysts based on Fe oxide have been prepared for total combustion of n-hexane (2000 ppmV). The synthesis of Fe oxide particles have been performed following

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima-Perú, gpicasso@unizar.es

^b Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, San-Miguel, Lima-Perú, msun@pucp.edu.pe

^c Universidad de Zaragoza, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, c/ Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza-España

sol-gel procedure starting from precursors based on nitrate salts. According to XRD analysis, nanoparticles formed -hematite and the average particle size estimated by TEM was 9 nm with formation of agglomerations of 140 nm. Moreover, different clays pillared with Al (Al-PILC), Ti (Ti-PILC) and Fe (Fe-PILC) have been synthesized. Some samples based on Fe-Mn equimolar mixed oxide supported on Al-PILC (FeMn/Al-PILC) and on Ti-PILC (FeMn/Ti-PILC) have been prepared in order to study the cooperative effect of Mn. Experimental conditions of calcination were adjusted in order to obtain samples with high thermal stability. XRD analysis of pillared samples revealed the formation of stable pillars, except for Fe-PILC which described a delaminated structure. As a consequence of pillaring, an enhancement of total surface area compared to starting clay material is observed. Concerning surface area, the decreasing order series of pillared material was: Ti-PILC > Fe-PILC > Al-PILC. Depression of total surface area and decreasing of basal spacing d_{001} with no modification of basal structure of starting natural clay have been observed due to the incorporation of Fe-Mn active phase into the structures of Ti-PILC and Al-PILC.

The Fe-Mn mixed phase supported over pillared material exhibited higher catalytic activity than the Fe-PILC sample, which was attributed to the cooperative effect of Mn. This effect could be associated with redox properties of Mn and improving of surface oxygen mobility. Delaminated structure and strong interaction of Fe with clay porous network into the Fe-PILC sample could be the reason of lower activities. However, higher performances were observed in the case of Fe oxide nanoparticles prepared with surfactant agent over bentonite, due to a lesser extent of Fe-porous structure interaction presented in these samples.

Key words: nanoparticles based on Fe oxide, Fe-PILC, total combustion of n-hexane

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha incrementado el uso de diversos tipos de nanomateriales en aplicaciones tecnológicas, por ejemplo catálisis, biomedicina, electroquímica, sensores, entre otros¹⁻⁴. Muchos de los trabajos se han focalizado en la investigación de métodos de síntesis, análisis estructural y aplicaciones catalíticas⁵⁻⁷. Nanopartículas basadas en óxidos metálicos han presentado buenas propiedades catalíticas en muchas reacciones heterogéneas gracias a las altas superficies específicas y a las propiedades particulares de los nanomateriales (por ejemplo, alta reactividad química, alta estabilidad térmica, especiales propiedades conductoras, etc.) en comparación con los catalizadores másicos tradicionales⁸⁻⁹. En particular, nanopartículas basadas en óxidos de Fe han encontrado especial atención en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) debido a sus propiedades catalíticas, relacionadas principalmente con su estado de oxidación y poliformismo, que se pueden dosificar regulando la deposición de las partículas en soportes apropiados¹⁰⁻¹¹.

El proceso sol-gel es uno de los métodos más usados para producir nanopartículas de óxidos de inorgánicos a partir de dispersiones coloidales o de alcóxidos metálicos¹². Entre las técnicas que comprende el método sol-gel se puede mencionar a la hidrólisis forzada, que consiste en la modificación de las propiedades del sistema para que la hidrólisis se realice de manera espontánea. Este método fue el aplicado en este trabajo para sintetizar las nanopartículas de Fe para producir partículas estables y con suficientes sitios activos para asegurar la eliminación del n-hexano en fase gas.

Por otro lado, las arcillas pilaradas (PILC's) son materiales cuya estructura laminar presenta una gran superficie interna, con una estructura porosa tipo tamiz molecular similar al de las zeolitas y con adecuadas propiedades ácidas superficiales¹³. Estas propiedades y el bajo coste de la arcilla de partida hacen de las PILC's materiales atrayentes para su aplicación en una gran

variedad de reacciones catalíticas, por ejemplo, en reacciones tipo Friedel–Crafts para refinación de petróleo¹⁴, descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos¹⁵, reducción catalítica selectiva de NO¹⁶ y en reacciones de eliminación de COV's¹⁷.

Pilares con diferentes tipos de metales se han introducido en la estructura laminar de la arcilla para mejorar la estabilidad, superficie y acidez del material de partida. En particular se han reportado pilares de óxido de Fe a partir del complejo $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)$ con diferentes temperaturas de intercambio y concentración del complejo de Fe por gramo de arcilla¹⁸⁻¹⁹.

En un trabajo previo, arcillas pilaradas con Al y Ti se han aplicado como soportes catalíticos de catalizadores a base de óxidos mixtos de Fe-Mn, en la combustión total de n-hexano¹⁷; en dicho trabajo se determinó que la actividad de los catalizadores soportados fue superior a la mostrada por el soporte solo (arcilla pilarada).

El objetivo principal de este estudio es la síntesis de catalizadores basados en nanopartículas de óxido de Fe para la combustión de n-hexano. La influencia de la estructura laminar de la arcilla como soporte de las nanopartículas, el posicionamiento del Fe en la superficie externa o en la interlámina en la forma de un pilar, el efecto de la interacción metálica Fe-Mn en la actividad catalítica son las variables experimentales que se han considerado en este trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de muestras

Material de partida

Se trabajó con una bentonita suministrada por la empresa Agregados Calcáreos (Perú) cuyos análisis previos mostraron que se correspondía con una arcilla sódica con alto contenido de montmorillonita, de color pardo claro, con una capacidad de cambio catiónico (CEC) de 60 meq/100 g de arcilla seca. Posteriormente, este material fue sometido a diversos procesos de purificación y sedimentación controlada para obtener la fracción menor de 2 micras, con el objetivo de tener la estructura montmorillonítica pura y el tamaño de partícula adecuado que favorezca la formación y difusión de los pilares¹⁷.

Síntesis de Fe-PILC

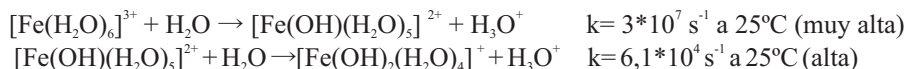
La solución pilarante de Fe se preparó mezclando 300 mL de una solución de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98%) con 240 mL de NaOH 0,5M, para obtener una relación molar OH/Fe = 0,25. Para evitar la precipitación de hidróxido de Fe, el pH fue mantenido en 1,7, según método descrito por Valverde y col.²⁰. La mezcla fue mantenida en reflujo a 25°C por 3 h y se dejó en reposo por 24 h. Luego, la solución pilarante fue adicionada lentamente sobre una suspensión al 1% de arcilla bajo agitación constante durante 12 h, hasta obtener una relación de 60 mmol Fe/g arcilla. Finalmente, el sólido fue secado a 120°C y calcinado, bajo una rampa de calentamiento de 2°C por minuto hasta 300°C, manteniendo esta temperatura por un tiempo total de 3 h.

Adicionalmente, por referencias bibliográficas se ha encontrado que el Mn como material dopante puede mejorar la estabilidad de algunos catalizadores y facilitar la movilidad del oxígeno superficial en el catalizador²¹⁻²². Para estudiar el efecto cooperativo del Mn se han preparado arcillas pilaradas con óxido mixto equimolar Fe-Mn (FeMn-PILC), sistemas mixtos de Fe-Mn soportados en Al-PILC (FeMn/Al-PILC) y Ti-PILC (FeMn/Ti-PILC) según técnica descrita en trabajo previo¹⁷.

Síntesis de las nanopartículas basadas en óxido de Fe

Dado que el catión Fe^{3+} posee una configuración electrónica d^5 de spin alto y una estructura octaédrica en los acuocomplejos, no posee estabilización del campo cristalino lo que ocasiona

que la hidrólisis sea difícil de controlar²³, como se puede observar por las constantes de velocidad de la primera y segunda reacción de hidrólisis:



Para producir una hidrólisis homogénea, la adición del hidróxido de sodio se realizó por goteo y con adecuada agitación, siguiendo el procedimiento descrito por Li y col.²⁴ Se disolvió 0,02 mol de nitrato de hierro (III), ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck 99%) en 300 mL de agua destilada y se le añadió por goteo 100 mL de una solución de NaOH 0,8M, en agitación constante hasta obtener una relación molar $\text{Fe}^{3+}/\text{OH}^-$ de 0,25 a un pH > 12. El precipitado en forma de gel se dejó envejecer por 24 h, luego se lavó con agua destilada y se redisolvió introduciendo gota a gota 150 mL de ácido acético glacial y en agitación hasta formar las nanopartículas de Fe.

Introducción de las nanopartículas a la arcilla

Se emplearon 2 métodos de introducción de nanopartículas a la estructura de la arcilla:

Método 1

Se prepararon materiales compuestos según el procedimiento descrito por Li y col.²⁴ a partir de una suspensión acuosa de bentonita y una solución en ácido acético del metal de Fe.

Método 2

Este método consiste en una mezcla física de la arcilla con las nanopartículas de Fe previamente preparadas con un agente surfactante (ácido láurico). La mezcla fue mantenida en agitación constante por 40 h²⁵.

En ambos métodos, la calcinación del material resultante se realizó considerando las condiciones térmicas estudiadas en un trabajo previo¹⁷. Para ello, partiendo de temperatura ambiente, se utilizó una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ y se incluyeron etapas isotermas intermedias de 30 minutos a 100°C , 30 minutos a 200°C y una final de 120 minutos a 300°C .

Caracterización de las muestras

Los métodos de caracterización empleados con las muestras mágicas y soportadas fueron:

Difracción de rayos X (XRD). Para determinar las fases cristalinas de los catalizadores se utilizó un equipo RIGAKU Modelo Miniflex, con tubo de cobre y filtro de níquel, con 30 kV y 15 mA. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación CuK_α del ánodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y se ha trabajado con ángulos de barrido entre 3 y 40° .

Adsorción-desorción de N_2 . Para el análisis textural de las muestras se ha utilizado un equipo Micromeritics modelo ASAP 2000. Las isotermas de adsorción (representación del volumen de N_2 adsorbido por $\text{cm}^3 \text{ STP/g}$ de catalizador frente a la presión relativa de N_2 , P/P_0) se han obtenido a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en un sistema de alto vacío. El pretratamiento de desgasificación se realizó a 200°C por 12 h. Este pretratamiento tiene como objeto limpiar la superficie del adsorbente eliminando el agua fisisorbida y las sustancias retenidas inicialmente en la superficie de la muestra.

Espectroscopía electrónica de transmisión (TEM). Para determinar el tamaño de las nanopartículas se ha usado un microscopio electrónico de transmisión (TEM, transmission electron microscopy) Modelo Philips EM 300G que tiene un límite de resolución ideal para detectar nanopartículas en el rango 5 – 30 nm. La energía de los electrones fue de 80 KeV. El protocolo experimental aplicado a las muestras fue el siguiente. Se preparó una solución

conteniendo las nanopartículas de Fe, la cual fue sometida a ultra sonido por 5 minutos y luego fue depositada sobre una rejilla especial para microscopio electrónico que posee una membrana de soporte de parlodion para homogenizar la suspensión. El equipo fue calibrado mediante la determinación de la constante del microscopio $L = 88,16$ cm usando nanopartículas de Au como muestra patrón.

Espectroscopia de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Para determinar el contenido atómico de los elementos metálicos presentes en las muestras soportadas se ha usado un Espectrómetro de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inductivo ICP-OES (Inductively Coupled Plasma) modelo IRIS Intrepid, el cual posee un sistema óptico mixto secuencial/multicanal. El peso de la alícuota empleada para el análisis fue de 0,5 g.

Ensayos de actividad de los nanocatalizadores en la combustión de n-hexano

Las reacciones de combustión catalítica de n-hexano se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo (8 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud), introducido en un horno eléctrico que opera a presión atmosférica. Las condiciones de reacción empleadas garantizan ausencia de resistencias difusionales a la transferencia de materia (externa e interna). Todos los ensayos se realizaron con una concentración de n-hexano de 2000 ppmv en aire sintético (Praxair, 99,999%) y una velocidad espacial basada en la masa de catalizador y caudal total (WHSV) de 80 h^{-1} . El sistema experimental utilizado para la alimentación del compuesto orgánico, así como el método de análisis y las condiciones específicas de los ensayos han sido descritos en trabajos previos^{26, 27}.

En este trabajo se utilizó inicialmente un catalizador “fresco”, cuyo ensayo fue realizado con el catalizador sin uso, obteniendo la primera curva light-off o de ignición (%conversión vs. temperatura). La conversión referida al n-hexano fue calculada mediante la ecuación:

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

Donde: $[\text{HEX}]_0$ y $[\text{HEX}]_{\text{final}}$ son las concentraciones de n-hexano inicial (alimentación) y final (concentración de sustrato que no ha reaccionado) en la corriente gaseosa, cuyo caudal es esencialmente constante entre la entrada y la salida dada la baja concentración de VOC en la corriente de alimentación.

Las temperaturas $T_{50\%}$ y $T_{95\%}$ (indicadores de actividad utilizados para las muestras soportadas) y $T_{85\%}$ (utilizado para los soportes) corresponden a las temperaturas en las que se obtienen valores del 50 %, 95 % y 85 % de conversión, respectivamente.

El catalizador “24h” se denomina a la muestra cuyo ensayo de actividad parte de uno anterior, en el cual el catalizador “fresco” es mantenido en corriente de reacción a 100°C durante una noche. El catalizador “48h” parte del ensayo 24h manteniendo el catalizador “24h” en corriente de reacción a la temperatura $T_{50\%}$, correspondiente al 50% de conversión durante una noche.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fase cristalina de las nanopartículas de óxido de Fe fue determinada luego que se introdujo el ácido acético (agente peptizante) y se calcinó la muestra a 300°C por 3 h. Dichas condiciones fueron las apropiadas para formar la fase -hematita de manera preferencial, como se comprueba del difractograma mostrado en la figura 1.

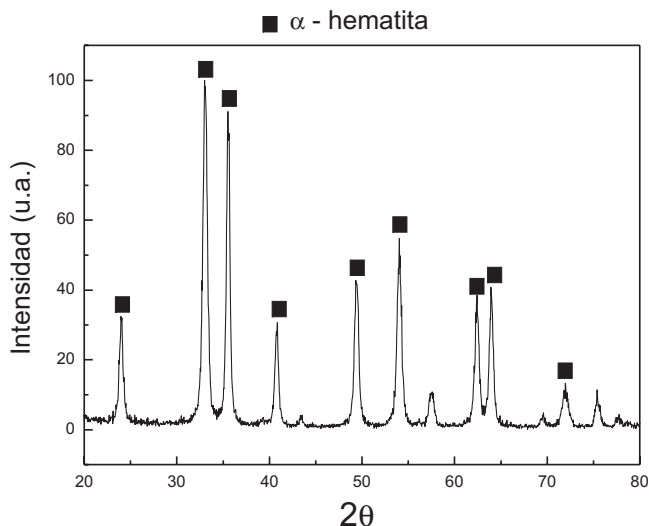


Figura 1. Difractograma de las nanopartículas de óxido de Fe

En la figura 2 se muestran los difractogramas de los soportes (Ti-PILC y Al-PILC) y de los catalizadores mixtos Fe-Mn equimolares soportados sobre Al-PILC y Ti-PILC. En la tabla 1 se recogen los valores de los espaciados basales d_{001} , así como los parámetros texturales de cada muestra. Como se puede observar en los difractogramas, para ángulos menores de 7° , el pico correspondiente a la distancia basal d_{001} , que identifica la formación del pilar, se aprecia en los soportes Al-PILC ($d_{001} = 16,9 \text{ \AA}$) y Ti-PILC ($d_{001} = 16,6 \text{ \AA}$).

La incorporación de la fase mixta Fe-Mn sobre Al-PILC ocasionó una disminución del espaciado basal de $16,9$ a $14,1 \text{ \AA}$ que posiblemente se debió a la ubicación preferencial del óxido mixto en la entrada del poro. Sin embargo, los demás picos correspondientes a las fases montmorillonita, muscovita y cristobalita no se ven nítidamente afectados, por lo que se puede deducir que la incorporación del Fe-Mn y los tratamientos térmicos realizados no afectan de manera esencial a la estructura del soporte.

Por el contrario, en el caso del FeMn/Ti-PILC, la adición de la fase activa ha ocasionado una leve delaminación de la muestra, formado agrupaciones tipo castillo de naipes, es decir, con formación de agregados de láminas al azar. Dicho efecto está asociado con la desaparición del espaciado basal d_{001} , sin que se afecte los demás picos característicos de la estructura arcillosa (figura 2) y manteniendo un alto valor de superficie específica, como se observa en la tabla 1. Finalmente, en la muestra Fe-PILC, las condiciones en las que fue preparada han conducido a una fuerte delaminación modificando la estructura básica de la arcilla y produciendo una estructura amorfa, por lo que no se detectan los picos característicos (figura 2). Este efecto posiblemente se deba al posicionamiento del Fe en la zona interlamina de manera aleatoria, sin conformar una estructura pilarada ordenada.

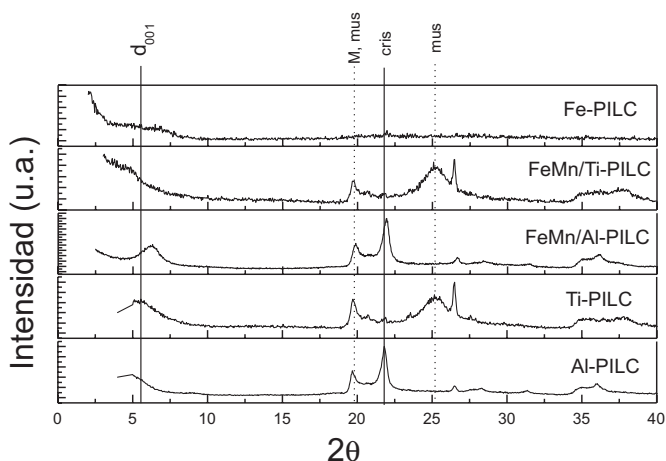


Figura 2. Comparación de los difractogramas de los soportes Al-PILC, Ti-PILC, con los catalizadores FeMn/Al-PILC, FeMn/Ti-PILC y Fe-PILC.

(d_{001} -distancia basal, M-montmorillonita, mus: muscovita, cris: cristobalita),

Tabla 1. Distancias basales y parámetros texturales de los materiales estudiados

Materiales	d_{001} (Å)	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)
Bentonita	12,7	37	2	35
Al-PILC	16,9	178	122	56
Ti-PILC	16,6	237	1	236
Fe-PILC	N.D.	188	12	176
FeMn / Al-PILC	14,1	98	12	86
FeMn / Ti-PILC	N.D.	180	28	152

N.D.: no detectado

En la figura 3 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los diferentes materiales preparados. Todas las isotermas son del tipo IV según la clasificación de la IUPAC y el ciclo de histéresis se asocia al tipo H3 correspondiente a materiales con poros laminares. Se puede observar que la bentonita de partida es mesoporosa con un área superficial pequeña (aproximadamente $37 m^2/g$). Por efecto del pilaramiento se produce un incremento del área superficial, respecto a la arcilla de partida, el cual depende del tipo de metal que conforma el pilar (tabla 1).

En el caso del Al-PILC el aumento de superficie se asocia más a la formación de microporos, en tanto que para Ti-PILC y Fe-PILC dicho incremento se relaciona con el aumento de la mesoporosidad del material. El orden descendente en relación al área de los materiales pilarados es:

$$Ti-PILC > Fe-PILC \geq Al-PILC$$

La incorporación de la fase activa Fe-Mn en los soportes de Ti-PILC y Al-PILC produce en todos los casos una reducción del área total de superficie. En el caso del Al-PILC, se produce una disminución superficial en la zona microporosa, en tanto que para el Ti-PILC, se observa una disminución en la zona mesoporosa con aumento de microporosidad, ambos efectos pueden ser debido a un posible taponamiento parcial ocasionado por la posición del Fe-Mn a la entrada de los poros de cada muestra.

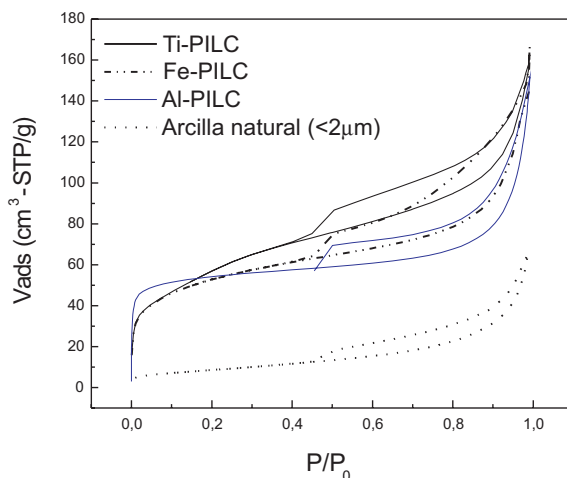


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de Al-PILC, Ti-PILC, Fe-PILC y arcilla natural (<2m)

Las nanopartículas de óxido de Fe se han podido hacer visibles por el efecto Tyndall, que consiste en la dispersión de un rayo luminoso (láser) en una solución que contiene nanopartículas, las que actúan como centros emisores de luz²⁸. La estimación del diámetro medio de las partículas de Fe se obtuvo por TEM cuya microfotografía se muestra en la figura 4. El tamaño medio de la nanopartícula fue de 9 nm con aglomeraciones de 140 nm.

Ensayos de reacción

Para evaluar la actividad global de los catalizadores soportados se analizó previamente la actividad y estabilidad de los soportes (Al-PILC y Ti-PILC). Como se muestra en la figura 5, el Al-PILC y el Ti-PILC permiten una conversión al 85% a las temperaturas de 480 °C y 418 °C, respectivamente y una buena estabilidad térmica luego de 24 h de reacción. La figura 6 muestra la estabilidad para el caso del Ti-PILC y un comportamiento similar se obtuvo para el Al-PILC. En el caso del Fe-PILC (figura 7), la temperatura necesaria para un 85 % de conversión fue de 366 °C, observándose también una buena estabilidad luego de 24 h y 48 h en atmósfera de reacción. Entre los materiales pilardos analizados, el Fe-PILC mostró un mejor comportamiento debido posiblemente a la naturaleza intrínseca del Fe como componente activo para la combustión (alta temperatura de sinterización, energía efectiva para la difusión catiónica)²⁹.

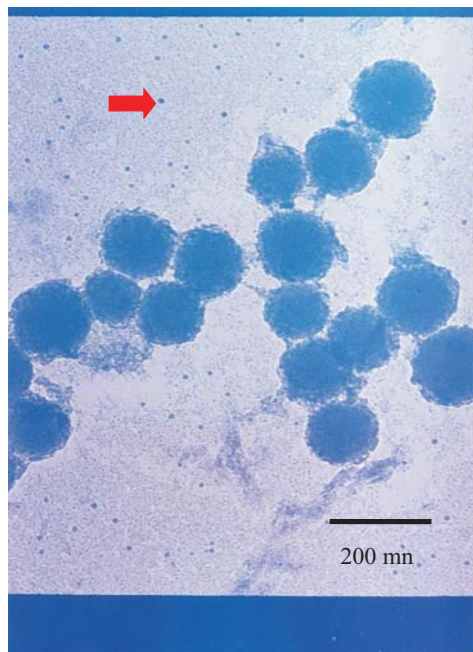


Figura 4. Microfotografía TEM de las nanopartículas de óxido de Fe a un pH = 2,8 $D_{\text{medio}} = 9 \text{ nm}$

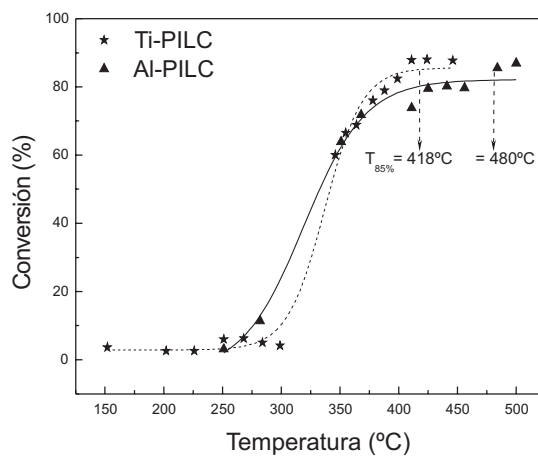


Figura 5. Curvas de ignición con los soportes Al-PILC y Ti-PILC

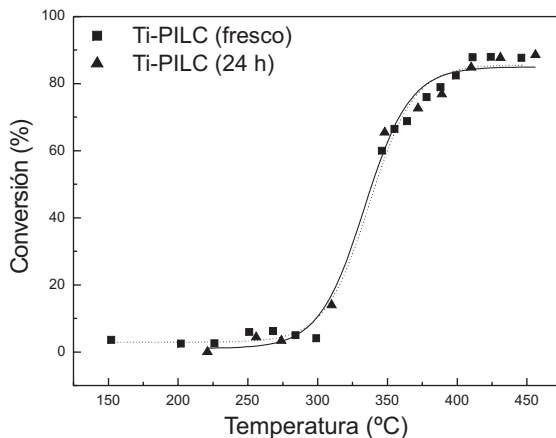


Figura 6. Curvas de ignición con soporte Ti-PILC fresco y después de 24h

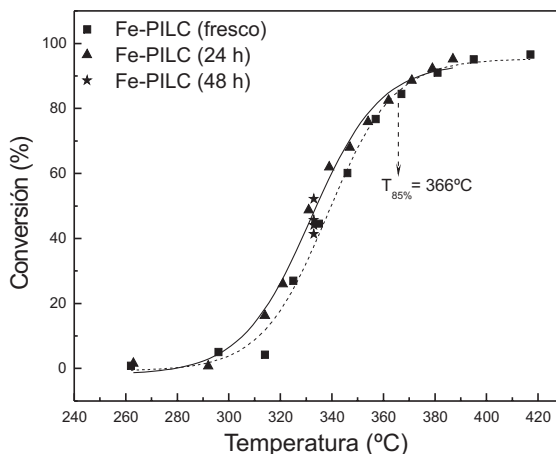


Figura 7. Curvas de ignición con el soporte Fe-PILC fresco, después de 24h y 48h

La actividad en la combustión de n-hexano mejora al incorporarse Mn como dopante (figura 8). En la tabla 2 se recogen las actividades de FeMn/Al-PILC y FeMn/Ti-PILC así como la del Fe-PILC usado anteriormente. Los valores de $T_{50\%}$ y $T_{95\%}$ para los óxidos mixtos de Fe-Mn fueron de 305°C y 355°C, respectivamente e independientes del tipo de soporte, lo cual corrobora que la fase mixta Fe-Mn mejora el comportamiento catalítico de ambos soportes (figura 6). Este efecto cooperante del Mn en el sistema Fe-Mn puede asociarse con las propiedades redox del Mn y la facilidad de movilidad de oxígeno superficial, lo cual fue también observado en trabajos previos en los cuales se estudió la combustión total de n-

hexano²⁶ y etimetilcetona¹⁷. Adicionalmente, en los todos los ensayos de actividad realizados se ha medido la relación peso/caudal (WHSV) considerando el peso total de la muestra, sin embargo, el contenido de fase activa por cada 100 g de catalizador es de 5,4 g y 6,9 g para FeMn/Al-PILC y FeMn/Ti-PILC respectivamente (tabla 2). Por tanto, la magnitud de la actividad de los catalizadores soportados (figura 8) puede resultar aun más alta si es referida a los componentes metálicos, en lugar de todo el peso del sólido.

Comparando con el comportamiento del Fe-PILC (figura 8 y tabla 3) se observa que la actividad de éste es menor, lo cual podría deberse a la estructura delaminada y además a que el Fe en la forma de un pilar interacciona más fuertemente con la estructura de la arcilla; esta ubicación aleatoria del Fe lo haría menos accesible a la reacción de combustión de n-hexano.

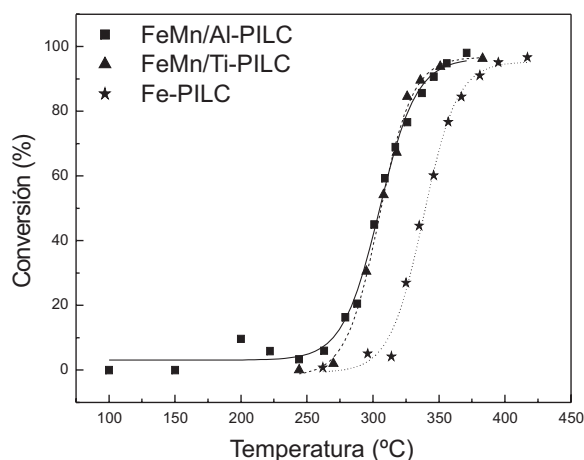


Figura 8. Curvas de ignición con los catalizadores FeMn/Al-PILC, FeMn/Ti-PILC y Fe-PILC

Tabla 2. Contenidos (en %atómico) de Fe y Mn según el análisis ICP en los catalizadores soportados

Muestra	%Fe	%Mn
FeMn/Al-PILC	4,9	0,5
FeMn/Ti-PILC	4,0	2,9

Tabla 3. Temperaturas $T_{50\%}$ y $T_{95\%}$ con diferentes catalizadores

Muestra	$T_{50\%}$	$T_{95\%}$
FeMn/Al-PILC	305	355
FeMn/Ti-PILC	305	355
Fe-PILC	333	395

Para corroborar la hipótesis anterior se realizaron ensayos con las nanopartículas de Fe soportadas en bentonita sin modificar cuyos resultados se muestran en la figura 9. Como se puede observar, las partículas de Fe preparadas aportan valores de $T_{50\%}$ inferiores a los 333 °C obtenidos con Fe-PILC (tabla 2), consecuencia de que interaccionan menos con la arcilla natural, esto hace más accesible al Fe para reaccionar con n-hexano favoreciendo la actividad. Comparando el método de incorporación se encontró que una mezcla física de las nanopartículas de Fe preparadas con surfactante (método 2) proporciona un medio menos polar al material compuesto por Fe/bentonita y esto posiblemente haya favorecido la actividad, mostrando un valor de $T_{50\%}$ de 256°C, frente a $T_{50\%}$ = 282°C obtenido para la muestra preparada por el método 1.

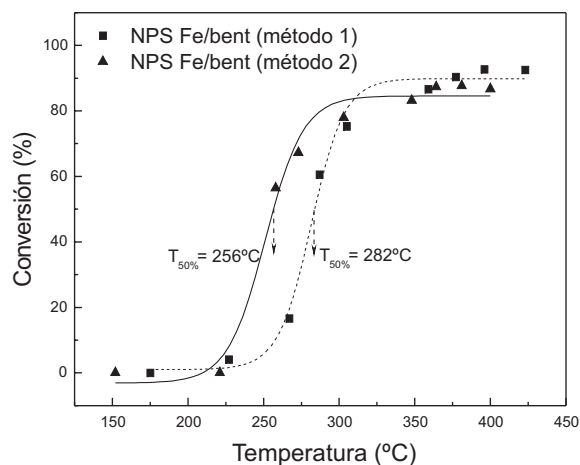


Figura 9. Curvas de ignición de las nanopartículas de óxido de Fe soportadas sobre la arcilla natural, preparadas según los métodos 1 y 2

CONCLUSIONES

- Se han preparado nanopartículas basadas en óxido de Fe por el método sol-gel a partir de precursores a base de sales de nitrato. El tamaño estimado de las nanopartículas fue de 9 nm con aglomeraciones de 140 nm y cuya estructura se corresponde a α -hematita.
- Entre los materiales pilarados preparados, el Fe-PILC presentó una estructura delaminada mientras que el Al-PILC y el Ti-PILC (soportes catalíticos) formaron estructuras pilaradas estables y con alta área superficial.
- La incorporación de la fase mixta Fe-Mn en los soportes pilarados produjo en todas las muestras una reducción de la superficie total y una disminución de los espaciados basales d_{001} , sin alterar la matriz estructural de la arcilla de partida.
- Todos los catalizadores preparados presentaron una buena estabilidad térmica. Las muestras de Fe-Mn equimolar soportadas sobre las PILC's presentaron mayor actividad que Fe-PILC. Las propiedades redox del Mn y la facilidad de movilidad del oxígeno superficial se podrían asociar al efecto cooperante del Mn en la estructura del catalizador.
- En la muestra Fe-PILC, la delaminación de la estructura y la fuerte interacción del Fe con la estructura de la arcilla pudieron ser las causantes de su baja actividad, sin embargo, cuando esta interacción fue menor (Fe/bentonita) la actividad se incrementó.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al CONCYTEC por el financiamiento otorgado por el proyecto PROCYT (PROYECTO 330-2007-CONCYTEC-OAJ), a la DAI-PUCP, al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, a la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) por el proyecto A-011226/07 concedido.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jia X., Ma X., Wei D., Dong J., Qjan W., Direct formation of silver nanoparticles in cuttlebone-derived organic matrix for catalytic applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 330, 234-240 (2008).
2. Kim J., Grate J., Wang P., Nanobiocatalysis and its potential applications, *Trends in Biotechnology* vol. 26, n°11, p.639-650 (2008).
3. Lo S., Wang Y., Wan C., Long-term stability of Cu/Pd nanoparticles and their feasibility for electroless copper deposition, *Electrochimica Acta*, 727-732 (2008).
4. Guascito M. R., Filippo E., Malitesta C., Manno D., Serra A., Turco A., A new amperometric nanostructured sensor for the analytical determination of hydrogen peroxide, *Biosensors and Bioelectronics* 24, p. 1063-1069 (2008).
5. Tian Z. M., Yuan S. L., He J.H., Li P., Zhang S. Q., Wang C.H., Wang Y.Q., Yin S.Y., Liu L., Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical coprecipitation, *J. Alloys and Compounds* 466, 26-30 (2008).
6. Köhler J. M., Abahmane L., Wagner J., Albert J., Mayer, Preparation of metal nanoparticles with varied composition for catalytical applications in microreactors, *Chemical Engineering Science* 63, 5048–5055 (2008).
7. Cahen S., Furdin G., Mare`che J. F., Albiniak A., Synthesis and characterization of carbon-supported nanoparticles for catalytic applications, *Carbon*, 511-517, (2008)
8. Elmi I., Zampolli S., Cozzani E., Mancarella F., Cardinali G.C., Development of ultra-low-power consumption MO_x sensors with ppb-level VOC detection capabilities for emerging applications, *Sensors and Actuators B* 135, 342-351 (2008).
9. Kitamura Y., Okinaka N., Shibayama T., Omar Prieto O., Kusano D., Ohtani B., Akiyama T., Combustion synthesis of TiO₂ nanoparticles as photocatalyst, *Powder Technology* 176, 93-98, (2007).
10. Lu C., Wey M., Chen L., Application of polyol process to prepare AC-supported nanocatalyst for VOC oxidation, *Appl. Catal. A*, 163–174, (2007).
11. Tsoncheva T., Roggenbuck J., Tiemann M., Ivanova L., Paneva D., Mitov I., Minchev C., Iron oxide nanoparticles supported on mesoporous MgO and CeO₂: A comparative physicochemical and catalytic study, *Microporous and Mesoporous Materials* 110, 339-346 (2008).
12. Shobana M. K., Sankar S., Characterization of sol-gel prepared nanoferrites, *J. Magnetism and Magnetic Materials* in press, (2008).
13. Corma A., Fornes V., Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades, *Química Nuova*, vol 22, n°5, p. 1-34, (1999).
14. Sapag K., Rojas S. López Granados M., Fierro J.L.G., Mendioroz S., CO hydrogenation with Co catalyst supported on porous media, *J. Mol. Catal. A* 167, 81–89 (2001).
15. An T., Chen J., Li G., Ding X., Sheng G., Fu J., Mai B., O'Shea K., Characterization and the photocatalytic activity of TiO₂ immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209), *Catalysis Today* 139, p. 69–76, (2008).
16. Arfaoui J., Khalfallah Boudali L., Ghorbel A., Delahay G., Effect of vanadium on the behaviour of unsulfated and sulfated Ti-pillared clay catalysts in the SCR of NO by NH₃, *Catalysis Today* in press, (2008).

17. Picasso G., Sun Kou M.R., Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López de Castillo R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L, Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máscicos y soportados en arcillas modificadas, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 73, N° 2, 66 - 84 (2007).
18. Yamanaka S., Doi T., Sako S., Hatori M., High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite, *Mat. Res. Bull.* 19, 161-168, (1984).
19. Yamanaka S., Hattori M., Iron oxide pillared clay, *Catalysis Today* 2, 261-270 (1988).
20. Valverde J.L., Romero A., Romero R., García P.B., Sanchez M. L., Asencio I., *Clays Clay Mineral* 53 (6), 613 (2005).
21. Gil A., Gandía L. M., Korili S. A. Effects of the temperature of calcinations on the catalytic performance of manganese and samarium-manganese-based oxides in the complete oxidation of acetone, *Appl. Catal. A: General*, 274 (1-2), 229-235 (2004).
22. Gandía L. M., Gil A., Korili S. A. Effects of various alkali-acid additives on the activity of a manganese oxide in the catalytic combustion of ketones, *Appl. Catal. B: Environ.* 33, 1-8 (2001).
23. Livage J., Henry M., Sanchez C., Sol-Gel Chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid St. Chem.* 18, 259-341, (1988).
24. Li J., Mu Z., Xu X., Tian H., Duan M. Li L., Hao Z., Qiao S., Lu G., A new and generic preparation method of mesoporous clay composites containing dispersed metal oxide nanoparticles, *Microporous and Mesoporous Materials* 114, 214-221, (2008).
25. Yagüe C., Moros M., Grazú V., Arruebo M., Santamaría J., Synthesis and stealthing study of bare and PEGylated silica micro- and nanoparticles as potential drug-delivery vectors, *Chemical Engineering Journal* 137, 45-53 (2008).
26. Picasso G., Gutiérrez M., Pina M. P., Herguido J. Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors, *Chem. Eng. J.* 126, 119-130 (2007).
27. Picasso G., Sun Kou M.R., López R., Arzamendi G., Gandía L. M., Gómez G., Pina M.P., Herguido J., Catalizadores basados en óxidos mixtos Fe-Mn máscicos y soportados en Al-PILC y Ti-PILC para la combustión de n-hexano, XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis SICAT 2008.
28. http://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_Tyndall, (obtenido el 10.01.09).
29. Barbosa A.L., Herguido J., Santamaría J., Methane combustion over unsupported iron oxide catalysts, *Catal. Today* 64, 43-50 (2001).