

SÍNTESIS DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDO DE Mn PARA LA ELIMINACIÓN DE n-HEXANO

Gino Picasso^{a*}, María del Rosario Sun Kou^b, Ivonne Salazar^a, Alcides López^a

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores nanoestructurados basados en óxidos de Mn por el método sol-gel y óxidos de Mn máscicos por el método de precipitación. Adicionalmente se prepararon catalizadores a base de nanopartículas (NP's) de óxido de Mn soportadas en bentonita (montmorillonita) por impregnación incipiente.

Antes de la calcinación se realizaron algunos análisis TEM a las muestras sintetizadas para observar el efecto peptizante del ácido acético. Las micrografías revelaron que la muestra preparada a partir del precursor nitrato de manganeso (0,06M) presentó la mayor monodispersión. Luego de la calcinación de las NP's, se realizó un estudio para evaluar el grado de dispersión obtenida por la acción peptizante del ácido acético. Las micrografías TEM de las muestras preparadas a partir de precursor nitrato revelaron que el efecto peptizante aumentó al incrementarse la concentración de ácido acético. El análisis XRD mostró que las muestras máscicas y las nanoparticuladas de óxido de Mn presentaron picos de difracción correspondientes a las especies Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO_2 con presencia mayoritaria de Mn_2O_3 y la espinela Mn_3O_4 . Finalmente, los óxidos de Mn nanoparticulados se incorporaron a la estructura de la bentonita purificada (montmorillonita) por impregnación incipiente.

Los óxidos de Mn máscicos y soportados fueron probados como catalizadores en la combustión de n-hexano en un reactor de lecho fijo. La muestra nanoparticulada soportada en bentonita mostró menor actividad que la del óxido de Mn puro, pero mayor respecto a la actividad obtenida con el soporte (arcilla bentonita) sin componente activo, debido posiblemente al grado de dispersión de las nanopartículas de óxido de Mn dentro de la estructura laminar de la bentonita de partida.

Palabras clave: Óxido de Mn nanoparticulado, sol-gel, bentonita, combustión de n-hexano

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED CATALYSTS BASED ON Mn OXIDE FOR n-HEXANE ELIMINATION

ABSTRACT

Nanostructured Mn oxide based catalysts were synthesized by sol-gel method and corresponding bulk samples were prepared by precipitation procedure. In addition, some nanostructured samples based on Mn oxide supported on bentonite (montmorillonite) were prepared by incipient impregnation.

Prior to calcination, the system was submitted by TEM analysis in order to study the peptizing effect of acetic acid. The micrographs revealed that the sample prepared from

^{a*} Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería,
Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima- Perú, gpicasso@uni.edu.pe

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

nitrate precursor (0,06 M) achieved the highest monodispersion. After calcination of nanoparticles, TEM analysis has been performed in order to evaluate how extent the peptizing agent is able to disperse. TEM micrographs of samples prepared from nitrate precursor revealed that the peptizing effect increased with the concentration of acetic acid. XRD diffractograms of Mn oxide samples showed characteristic well-defined diffraction peaks associated to Mn species as Mn_2O_3 , Mn_3O_4 and MnO_2 with more relative intensive signals in Mn_2O_3 and Mn_3O_4 spinel. Finally, synthesized manganese oxide nanoparticles were incorporated into layered structure of purified bentonite (montmorillonite) by incipient impregnation.

Some essays with the unsupported and supported samples were performed for n-hexane combustion in a fixed bed reactor. Activity of bentonite supported sample was lower than its unsupported bulk sample counterpart; however the performance was higher than the corresponding to the support without active component probably due to more suitable structure position of nanoparticles into layered framework of starting bentonite.

Key words: Nanosized Mn oxide, sol-gel, bentonite, combustion of n-hexane

INTRODUCCIÓN

La eliminación total de los compuestos orgánicos volátiles (COV's), como n-hexano, sin generación de subproductos o intermedios de reacción, requiere de tecnologías altamente eficaces que garanticen su remoción a la menor temperatura posible con el subsiguiente ahorro energético. La combustión catalítica es una alternativa eficiente para el tratamiento de COV's respecto a la incineración térmica debido fundamentalmente a: 1) las bajas temperaturas de operación, evitando de esta manera la contaminación secundaria, y 2) las altas conversiones alcanzadas en el proceso¹.

Para este trabajo, los óxidos de manganeso son, entre los compuestos metálicos de transición, los materiales más eficientes y amigables con el medio ambiente. Entre sus características más relevantes están: (i) La presencia de varios estados de oxidación, permitiendo una buena movilidad del oxígeno superficial. (ii) Suficiente estabilidad térmica. (iii) Presentan buena resistencia al envenenamiento por haluros, y (iv) poca volatilidad². Los óxidos de Mn presentan una estructura típica de la bertolita² con oxígenos lábiles en la red permitiendo al Mn actuar como agente reductor: $Mn^{2+}Mn^{3+}Mn^{4+}$ o como agente oxidante $Mn^{4+}Mn^{3+}Mn^{2+}$. Se ha mostrado también que los óxidos de Mn con estructura tipo espinela de valencia mixta (Mn_3O_4) han presentado mayor eficiencia como catalizador combustor que MnO_2 , Mn_2O_3 , debido posiblemente, a interacciones de intercambio electrónico en los orbitales "d" que controlan el paramagnetismo en el material^{3,4}. Dicho óxido mixto, Mn_3O_4 , ha sido empleado como un catalizador en diversas reacciones de oxidación y reducción; por ejemplo, en la oxidación de metano y de monóxido de carbono⁵ y en la reducción catalítica selectiva del nitrobenzeno⁶. Además, la aplicación catalítica del Mn_3O_4 se ha extendido para la combustión de compuestos orgánicos por ser catalizadores activos y estables a temperaturas entre 373 y 773 K⁷.

Catalizadores basados en otros óxidos, como Mn_2O_3 , han sido aplicados para remover monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno de los tubos de escape de autos⁸ y como agente almacenador de oxígeno⁹. El óxido Mn_2O_3 (bixbita) ha sido usado como catalizador combustor ya que puede absorber oxígeno y actuar en una atmósfera oxidante, como semiconductores tipo "p"; ello debido a la posibilidad del catión Mn de tener diferentes estados de oxidación.

Varios estudios han mostrado que el método de preparación de catalizadores basados en óxidos de Mn, ya sea en forma pura¹⁰, soportada en arcillas modificadas con Al y Zr¹¹ y promocionada con metales alcalinos¹², tienen una gran importancia en la eficiencia de la reacción de combustión de los COV's. Sin embargo, la investigación sobre catalizadores basados en óxidos de Mn nanoparticulados para la combustión de COV's es bastante limitada, aunque se encuentran algunos trabajos relacionados con la preparación de nanocristales de óxidos de Mn puros¹³, soportados en sílica¹⁴ y como material dopante de óxidos de Sn¹⁵.

El objetivo de este trabajo está orientado a la obtención de catalizadores activos, térmicamente estables y selectivos hacia el CO₂. Con este fin, se han preparado catalizadores basados en óxidos de Mn máxicos y nanoparticulados soportados sobre bentonita que es una arcilla natural. El uso de la arcilla como soporte se debió a que podría lograrse una mejor dispersión de las nanopartículas del óxido de Mn sobre la estructura laminar de la arcilla lo que podría influir en el aumento de la eficiencia de la reacción de combustión de n-hexano. En este estudio, la elección del compuesto orgánico volátil (n-hexano) fue realizada considerando primero, su gran amplia aplicación como disolvente en la industria química y segundo, por el interés de reducir su concentración residual por debajo de los límites permisibles, en ambientes laborales cerrados. Este trabajo ha considerado también el estudio de la influencia que podía presentar la estructura cristalográfica de las muestras, el tamaño de la partícula y el rol de la bentonita como soporte en la actividad de los catalizadores.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las nanopartículas de óxido de Mn

Las nanopartículas (NP's) de óxido de Mn fueron sintetizadas por el método sol-gel¹⁶ mediante una hidrólisis forzada empleando un álcali, NaOH, que fue adicionado gradualmente a las soluciones de las sales precursoras de Mn empleadas en este trabajo: Mn (NO₃)₂ · 4H₂O (MERCK, 98,5%) y Mn (COOCH₃)₂ · 4H₂O (MERCK, 99,5%), respectivamente.

En ambos casos se usó NaOH_(ac) como agente precipitante empleando una relación molar estequiométrica de sal precursora:álcali de 1:2 con el objeto de producir una hidrólisis forzada del sistema y favorecer el proceso de nucleación. Para controlar la precipitación de los óxidos se utilizó una solución de ácido acético al 60% en volumen (agente peptizante) preparado a partir de ácido acético glacial (BAKER, 99,8%). La peptización se realizó a un pH comprendido entre 2,5 y 3,5; intervalo en el cual se obtuvo buena dispersión en todos los sistemas estudiados. La calcinación de todas las muestras se realizó con una velocidad calentamiento de 2°C por min y empleando la siguiente secuencia de calentamiento (rampa) a partir de la temperatura ambiental: 100°C por 30 min, luego 200 °C por 30 min y finalmente 300 °C por 2 h. Con fines de comparación se preparó una muestra máxica de óxido de Mn por precipitación a partir de un precursor nitrato y una solución amoniacal (PANREAC, solución amoniacal 14-15%), como agente precipitante.

Un compendio de las concentraciones de las soluciones precursoras, así como del volumen del agente peptizante y el pH final del proceso de peptización se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de preparación de las muestras basadas en nanopartículas de óxido de Mn

Muestra	Precursor	[precursor] M	[NaOH] M	Volumen CH ₃ COOH 60% (mL)	¹ pH de peptización
Mn-nit1	Mn(NO ₃) ₂	0,01	0,09	16,7	3,13
				33,4	3,04
Mn-nit2	Mn(NO ₃) ₂	0,06	0,45	50	2,56
				33,3	3,40
				66,6	3,08
				100	2,89
² Mn-bulk	Mn(NO ₃) ₂	0,06	-	-	-
Mn-ace1	Mn(COOCH ₃) ₂	0,04	0,24	75	2,82
Mn-ace2	Mn(COOCH ₃) ₂	0,06	0,4	100	2,83
Mn-ace3	Mn(COOCH ₃) ₂	0,08	0,48	151	2,77

¹ Se estudió el crecimiento de las nanopartículas en las muestras Mn-nit1 y Mn-nit2, en base al pH final obtenido durante la peptización.

² Se utilizó solución amoniacal como agente precipitante.

Preparación de las muestras soportadas

Preparación y purificación de la arcilla

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 montmorrillonita, 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 (para eliminar impurezas como feldespatos, cuarzo, mica y materia orgánica), y sedimentación controlada para obtener la fracción montmorrillonítica pura menor de 2 micras.

Incorporación de las nanopartículas de óxido de Mn sobre la arcilla

La incorporación de las nanopartículas de óxido de Mn sobre la arcilla se realizó por impregnación; para ello se partió de una suspensión de arcilla (1g. de arcilla por 50 mL de agua destilada), a la cual se agregó en pequeñas proporciones la suspensión acidificada que contenía las nanopartículas de óxido de Mn; la mezcla fue mantenida bajo agitación constante a temperatura ambiente, evitando de esta manera la formación de grumos. La cantidad de arcilla por precursor se calculó manteniendo una relación constante de metal/arcilla de 4 mmol/g¹⁶. La mezcla se calentó hasta 35°C y se mantuvo en agitación con un tiempo de contacto de aproximadamente 24 h. Luego, el producto final obtenido fue filtrado y secado a 100°C por 30min. Finalmente, el material resultante se calcinó en las mismas condiciones que las muestras no soportadas.

Un compendio de las condiciones experimentales utilizadas en la preparación de las muestras soportadas se encuentra en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de preparación de las muestras basadas en nanopartículas de óxido de Mn soportadas en bentonita

Muestra	Precursor	Concentración Precursor M	Peso de bentonita (g)	Volumen de agua (mL)
Mn-nit2/b	Mn(NO ₃) ₂	0,06	5	250
Mn-ace2/b	Mn(COOCH ₃) ₂	0,06	2,25	125

Caracterización y evaluación de la actividad catalítica

Los equipos empleados para realizar la caracterización textural (superficie específica- S_{BET} , tamaño de poros e isoterma de adsorción) fueron: Pulse Chemisorb 2700 y Micromeritics modelo ASAP 2000. En todos los casos se utilizó N₂ como adsorbato a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C). Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante una noche a 200 °C.

El análisis estructural fue efectuado mediante difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro de la marca Rigaku/Max System. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se utilizó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación CuK α del ánodo de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) y se trabajó con ángulos de barrido entre 3 y 100°, a una velocidad de corrimiento de 0,04°/s.

Para determinar el tamaño de las nanopartículas se utilizó 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, la cual fue sometida a ultra sonido por 5 minutos y luego fue depositada sobre una rejilla especial para el microscopio electrónico que posee una membrana de soporte de parlodion para homogenizar la suspensión. El equipo fue calibrado usando nanopartículas de Au como muestra patrón.

Los ensayos para evaluar la actividad de los catalizadores en la combustión catalítica de n-hexano se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo de 8 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud, introducido en un horno eléctrico que operaba a presión atmosférica. En todos los ensayos se cuidó de establecer las condiciones de reacción que garantizarán ausencia de resistencias difusionales (externa e interna) a la transferencia de materia. La posibilidad de formación de puntos calientes en el lecho catalítico fue reducido gracias a la dilución de la masa del catalizador (100 mg) con 200 mg de cuarzo pulverizado hasta el mismo rango de tamaño de partícula que el de los catalizadores (160 – 320 μm). Aproximadamente en el centro del lecho (de unos 10 mm de longitud), se insertó un termopar para la medida y el control de la temperatura de reacción.

Todos los ensayos se realizaron con una concentración inicial 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 volátil (n-hexano), así como el método de análisis ha sido descrito en trabajos previos^{17,18}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización físico química de las muestras

Los catalizadores calcinados resultantes de diferentes condiciones de preparación fueron analizados por XRD para conocer la evolución de las fases cristalinas. En la figura 1 se presentan los difractogramas obtenidos con la muestra de óxido de Mn másico (Mn-bulk), nanoparticulado (Mn-nit2) y soportado en bentonita (Mn-nit2/b). Los difractogramas de las dos primeras muestras revelaron la presencia de picos de difracción correspondientes a las especies Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2 (fichas: JCDs 80-0382 para Mn_3O_4 , JCDs 33-0900 para Mn_2O_3 y JCDs 24-0735 para MnO_2), indicando que las condiciones de preparación de los catalizadores han conducido a la formación de un sistema multifásico que confirmó la naturaleza multivalente del Mn. En la figura 1 se observa, además, que los picos de difracción de mayor intensidad corresponden a las fases mayoritarias Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , que confirma resultados obtenidos en trabajos previos^{18,19}.

La comparación de los difractogramas XRD de la muestra másica (Mn-bulk) con la obtenida de su homóloga nanoparticulada (Mn-nit2), muestra en el primero una mejor definición de los picos de difracción y un mayor tamaño de los granos cristalinos que refleja mayor crecimiento de las partículas en contraste con la muestra nanoparticulada (menos cristalina), posiblemente el menor tamaño de la partícula se debió a la presencia del peptizante que mitigó el crecimiento de grano luego de la etapa de nucleación.

El análisis XRD de la muestra soportada sobre bentonita (Mn-nit2/b) reveló la presencia de picos de difracción que correspondían a una arcilla esmectítica del tipo montmorillonita (fichas ASTM 13-259 y 29-1498), con presencia en bajas concentraciones de otros minerales huéspedes: muscovita, cristobalita que pueden estar presentes en la arcilla natural. No se ha observado en este último caso picos característicos al óxido de Mn, indicando probablemente que las partículas del óxido de Mn estarían dispersas en la estructura laminar de la arcilla y que el tamaño de las partículas fue lo suficientemente pequeño para no ser detectadas por la técnica XRD.

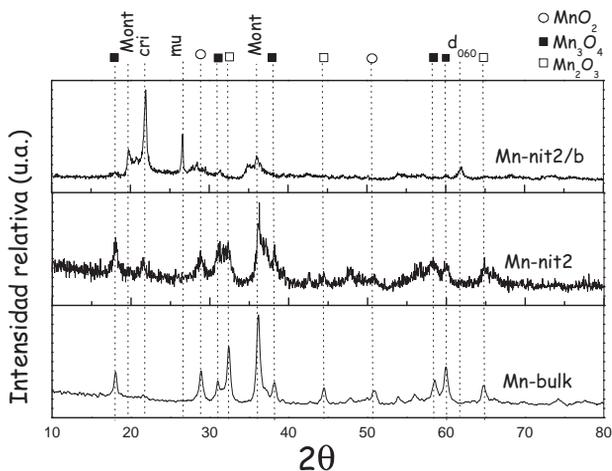


Figura 1. Difractogramas XRD de la muestra nanoparticulada Mn-nit2; másica Mn-bulk y soportada en bentonita Mn-nit2/b. Mont: montmorillonita, cri:cristobalita, mu: muscovita

En la figura 2 se presentan los difractogramas de las nanopartículas de óxido de Mn preparadas con diferente cantidad de sal precursora de acetato de Mn. Como se observa, las muestras con pequeñas cantidades de acetato (0,04 y 0,06 M) aparentemente no afectan la forma del perfil del difractograma; sin embargo, la muestra Mn-ace3 con mayor cantidad de acetato (0,08 M) presenta los picos mejor definidos, indicando una mayor cristalización del grano. Por tanto, se puede establecer que la mayor presencia de precursor acetato en la etapa de preparación mejora la formación de las diferentes fases del Mn, haciendo que la estructura sea más cristalina.

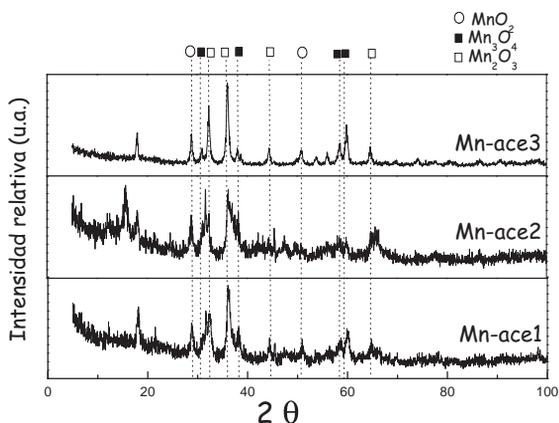


Figura 2. Difractogramas XRD de las muestras de óxido de Mn nanoparticulados preparados con diferentes concentraciones de sal precursora de acetato de Mn

En la figura 3 se comparan los difractogramas XRD de las muestras Mn-ace2/b y Mn-nit2/b, preparadas con diferentes sales precursoras y soportadas en bentonita. Como se observa, los difractogramas de las muestras Mn-ace2/b y Mn-nit2/b son similares al de la bentonita. De este análisis se puede inferir que el tipo de sal precursora de Mn usado en la síntesis de las NP's no ha modificado la estructura cristalográfica matriz de la arcilla de partida.

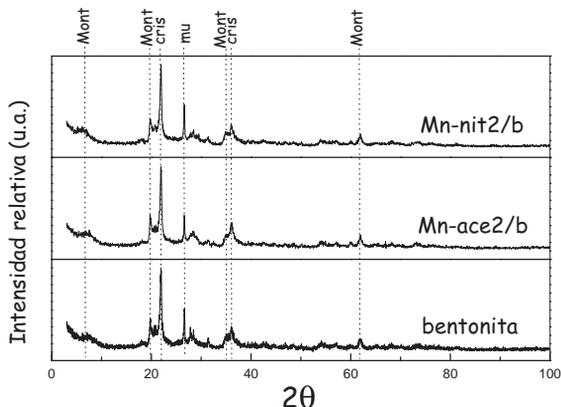


Figura 3. Difractogramas XRD de las muestras soportadas Mn-nit2/b, Mn-ace2/b y de la bentonita (sin componente activo)

Con el fin de evaluar la evolución del tamaño de las nanopartículas en solución durante la síntesis a partir del precursor de la sal de nitrato y previo a la calcinación de las muestras, se realizó mediante la técnica TEM (figura 4), un estudio del efecto peptizante del ácido acético evaluándolo en función al grado de dispersión y tamaño de las partículas.

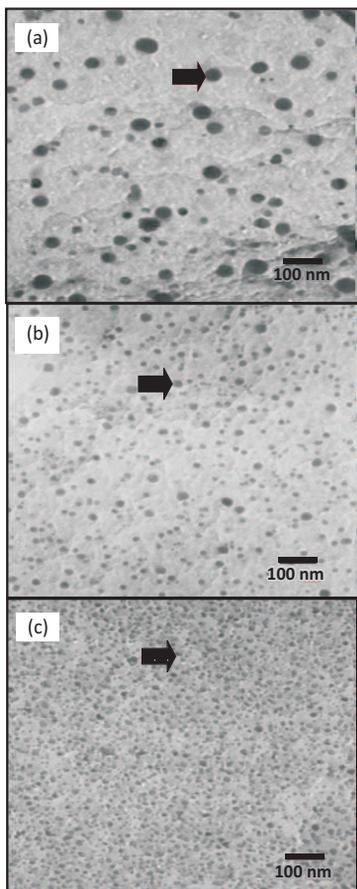


Figura 4. Micrografías TEM de la muestra Mn-nit2 no calcinada preparada con diferentes cantidades del agente peptizante y su correspondiente pH de la solución final a) pH=3,40 b) pH=3,08 c) pH=2,89

Como se observa en la figura 4, en el caso de la muestra Mn-nit2 no calcinada, el tamaño de partícula disminuye de 43 nm pasando por 23 nm hasta llegar finalmente a 17 nm cuando el pH de la solución fue de 3,40; 3,08 y 2,89, respectivamente; es decir, el efecto peptizante se incrementa con la formación de partículas más pequeñas al aumentarse la concentración de ácido acético. Se ha seleccionado la muestra Mn-nit2 frente a la muestra Mn-nit1 por la mayor monodispersión de partículas obtenida y por generar un menor tamaño promedio de las partículas dispersas con la adición del agente peptizante.

El tamaño de las partículas de los óxidos aumentó por efecto térmico hasta 50 nm (figura 5) después de realizada la calcinación de la muestra Mn-nit2 con pH=2,89 (figura 4c). Este tamaño se mantuvo también para las nanopartículas de óxido de Mn depositadas sobre la estructura de la bentonita (figura 6).

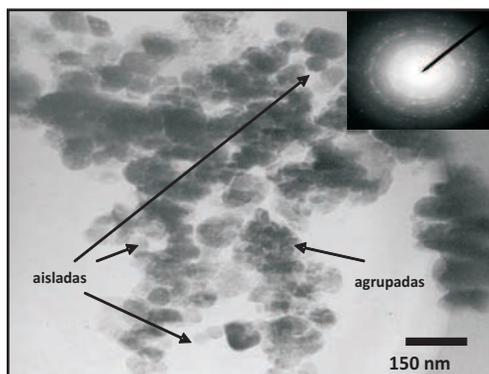


Figura 5. Micrografía TEM de la muestra Mn-nit2 preparada con agente peptizante a un pH=2,89 luego de la calcinación

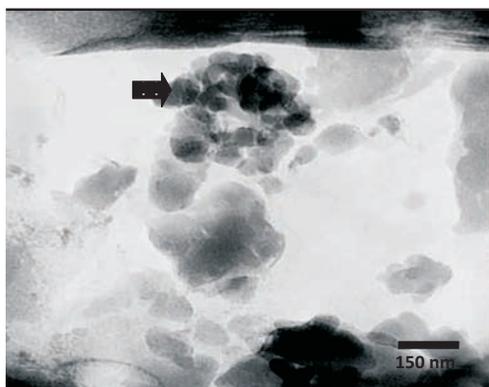


Figura 6. Micrografía TEM de la muestra Mn-nit2/b luego de la calcinación

En forma similar, se realizó el estudio de la evolución del tamaño de partícula en las muestras preparadas a partir del acetato de Mn después de la calcinación. Como se observa en las figuras 7, 8 y 9, el tamaño promedio de partícula crece de 15 nm en la muestra obtenida con 0,04 M de acetato de Mn, hasta aproximadamente 20-25 nm en la muestra con 0,06 M de acetato para finalmente crecer hasta 50 nm en la muestra preparada a partir de 0,08 M (comportamiento similar al obtenido por el ion nitrato).

Los resultados indican que el tamaño de partícula aumentó a medida que la concentración del acetato se incrementó, ello debido posiblemente a un menor control del proceso de la hidrólisis. Por tanto, el tamaño promedio de partícula de las muestras calcinadas preparadas a partir de la sal de acetato de Mn fue dependiente de la concentración del precursor.

Al comparar las micrografías TEM de las muestras Mn-nit2 con Mn-ace2 (figuras 5 y 8), ambas calcinadas y preparadas a partir de la misma concentración del agente precursor, se observa en el primer caso mayor monodispersión de partículas esféricas en contraste con la polidispersión de partículas de forma no definida en las muestras preparadas con ion acetato, aunque ambos poseen en promedio un tamaño similar. Adicionalmente, se encontró que el ion nitrato presentaba una mayor capacidad para producir una hidrólisis más rápida, por ser mejor grupo saliente que el ion acetato. Por estas razones, en los ensayos de actividad para la combustión de hexano fue seleccionada la muestra preparada a partir de 0,06 M de nitrato de Mn (Mn-nit2) como catalizador.

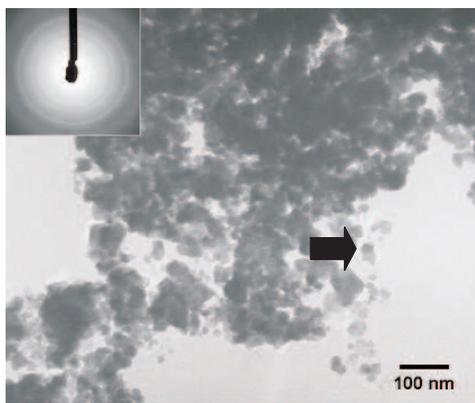


Figura 7. Micrografía TEM de la muestra Mn-ace1 luego de la calcinación con un tamaño promedio de partícula de 15 nm

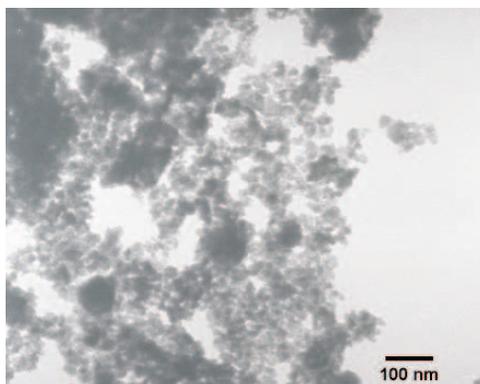


Figura 8. Micrografía TEM de la muestra Mn-ace2 luego de la calcinación con un tamaño promedio de partícula de 20 a 25 nm

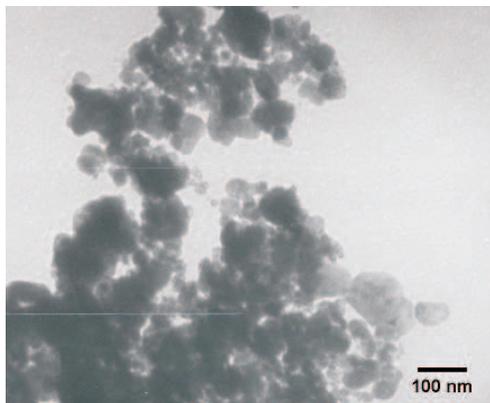


Figura 9. Micrografía TEM de la muestra Mn-ace3 luego de la calcinación con un tamaño promedio de partícula de 40 a 50 nm

Los valores de la superficie BET de las muestras nanoparticuladas calcinadas Mn-nit2 y Mn-ace2 y soportada en bentonita Mn-nit2/b se presentan en la tabla 3. Las muestras Mn-nit2 y Mn-ace2 no soportadas presentaron una isoterma típica correspondiente a una superficie mesoporosa de tipo IV (según clasificación de la IUPAC) y el ciclo de histéresis se asoció al tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos. Todas las muestras presentaron muy poca microporosidad, en especial la preparada con acetato (Mn-ace2). La muestra nanoparticulada preparada a partir de precursor nitrato (Mn-nit2) presentó una superficie mayor respecto a la del acetato (Mn-ace2), por lo que constituyó un argumento adicional para su aplicación en los ensayos catalíticos. Por otro lado, la isoterma de la muestra soportada Mn-nit2/b también fue del tipo IV pero el ciclo de histéresis fue del tipo H3 correspondiente a un material mesoporoso con poros laminares (figura 10). Dicha muestra soportada también mostró tener mayor área superficial que las dos anteriores, lo que sería lógico considerando la estructura laminar de la arcilla de partida. Adicionalmente, en la tabla 3 se ha incluido los datos de la superficie específica del óxido de cobre (CuO) y del óxido mixto equimolar Cu-Mn preparados por coprecipitación a partir de precursor nitrato (obtenidos en trabajo previo²⁰), en este caso se observa que el sistema formado por el óxido mixto ha presentado mayor área superficial que los óxidos simples de Mn (Mn-bulk) y de Cu (CuO).

Tabla 3. Valores de las superficies específicas S_{micro} , S_{meso} y S_{BET} de las muestras nanoparticuladas másica y soportada en bentonita y de los óxidos de Mn y Cu

Muestra	S_{micro}	S_{meso}	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$
Mn-nit2	2,5	22,5	25,0
Mn-ace2	0,7	15,3	16,0
Mn-bulk	2,0	18,0	20,0
Mn-nit2/b	2,3	34,7	37,0
*CuO	-	-	4,5
*Cu-Mn	-	-	27,7

*Datos obtenidos en trabajo previo²⁰

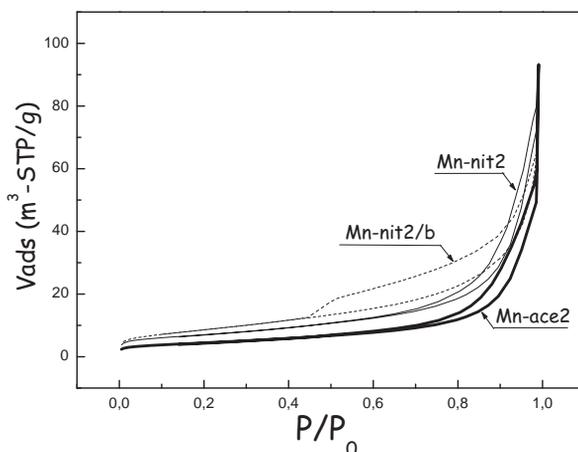


Figura 10. Isotermas de adsorción de las muestras Mn-nit2, Mn-ace2 y Mn-nit2/b después de calcinar

Estudio de la actividad catalítica en la combustión de n-hexano

Se realizaron algunos ensayos con óxido de Mn másico fresco (sin ensayo previo) para verificar la actividad y estabilidad del sistema en la combustión de n-hexano. Como se observa en la figura 11, la muestra de óxido de Mn luego de 24 h de contacto y mantenida a $T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (correspondiente a 50% de conversión), presentó pérdida de actividad, evidenciado por el desplazamiento de la curva de ignición hacia temperaturas mayores. Después de 48 y 72 h de contacto, las curvas obtenidas fueron similares en esta muestra, comportamiento que también se observó en trabajo previo¹⁹ para un catalizador másico de óxido de Mn calcinado a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h.

Por otro lado, a pesar de que el catalizador presentaba una estructura conformada por diferentes fases o multifase (observado en los XRD de la figura 1), los ensayos de actividad han mostrado que pierde estabilidad debido posiblemente a procesos de sinterización y/o la formación de residuos carbonosos en la superficie del catalizador¹⁹. Es necesario resaltar que en este catalizador de Mn, la combustión completa de n-hexano se obtuvo a una temperatura menor de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 11), indicando que fue comparativamente más activo que un catalizador de cerio (CeO_2), un óxido también reducible y estudiado en trabajo previo para la misma reacción en la que se obtuvo temperaturas mayores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁹. La mayor actividad de los catalizadores de óxido de Mn se explica por las propiedades redox del Mn y la facilidad de almacenamiento de oxígeno en la estructura del óxido²⁰.

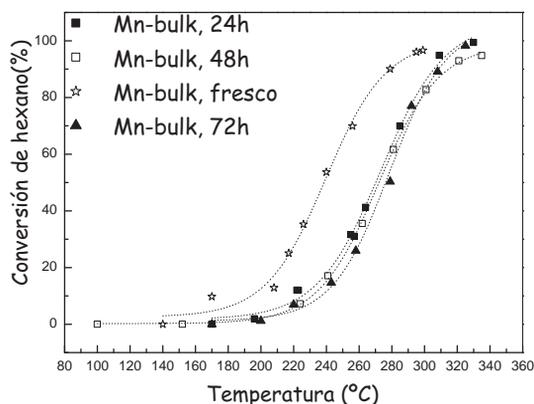


Figura 11. Curvas de ignición del óxido de Mn másico fresco y luego de 24, 48 y 72 h de contacto

Con fines comparativos se realizaron ensayos con el catalizador conformado por el sistema mixto equimolar Cu-Mn preparado en trabajo previo²⁰ para verificar el rol de la interacción Cu-Mn en el sistema mixto. La actividad de la muestra fresca Cu-Mn comparada con la obtenida a partir de catalizadores de óxidos simples fue mayor como se muestra en la figura 12. Esto revela el efecto sinérgico favorable del Cu con el Mn en la estructura del óxido, además de una mayor superficie específica del óxido mixto presente respecto a la de los óxidos simples (tabla 3).

A pesar que el sistema Cu-Mn pierde actividad después de un tiempo de contacto de 24 h a la $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de reacción, ésta no es severa y comparativamente la muestra es más activa que los catalizadores análogos másicos basados en óxidos simples que estuvieron también 24 horas en atmósfera de reacción, como se observa en la figura 13. Se realizó otro experimento (no se muestran los resultados) a $T=345\text{ }^{\circ}\text{C}$ (95% de conversión) hasta el día siguiente y no se observó mayor desactivación.

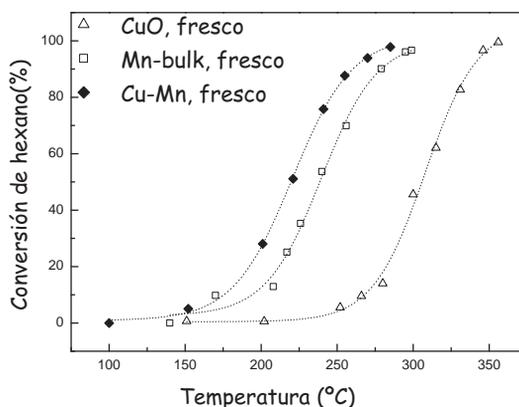


Figura 12. Comparación de la actividad del sistema equimolar Cu-Mn con la correspondiente a los óxidos simples CuO y MnO

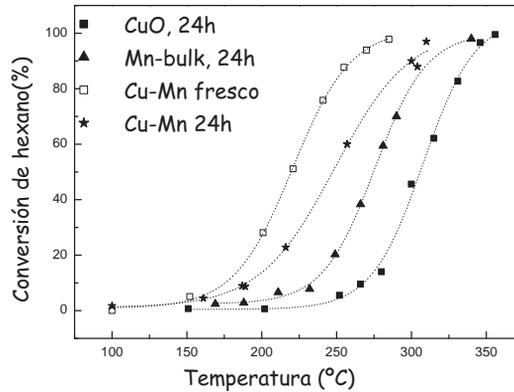


Figura 13. Comparación de las curvas de ignición del Cu- Mn (fresco y luego de 24 h) con las correspondientes a las muestras máscas de óxido de Cu y de Mn luego de 24 h

La muestra Mn-nit2/b soportada en bentonita fue más activa que el soporte solo (arcilla bentonita), lo que indica que la dispersión de la fase activa en una estructura laminar y porosa, contribuye favorablemente en la actividad (figura 14). Sin embargo, la muestra Mn-bulk fresca resultó ser más activa inicialmente que la muestra soportada Mn-nit2/b (figura 14), que es explicable considerando que el componente activo en la muestra máscas se encuentra en estado puro y en mayor cantidad que en la muestra soportada nanoparticulada donde se encuentra más disperso. Sin embargo, como se pudo observar la muestra máscas pierde actividad (figura 11), en tanto que la muestra soportada no presentó pérdida de actividad luego de 24 h en atmósfera de reacción, por lo que desde el punto de vista de estabilidad térmica la aplicación del catalizador Mn-nit2/b podría resultar prometedor en este tipo de reacción.

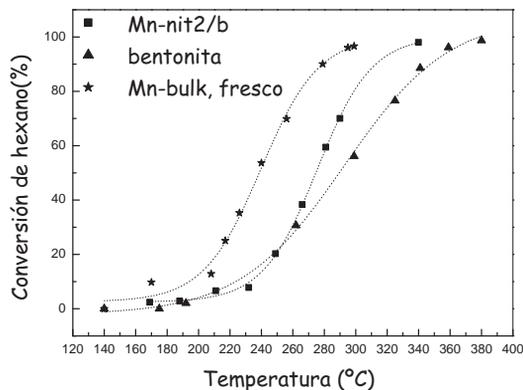


Figura 14. Comparación de las curvas de ignición de Mn-nit2/b, Mn-bulk con la correspondiente a la bentonita pura (sin componente activo)

CONCLUSIONES

- Se han sintetizado nanopartículas basadas en óxido de Mn por el método sol-gel considerando diversas variables experimentales en la preparación: tipo de precursor, concentración inicial de reactivos y cantidad de agente peptizante, que influyeron en el tamaño y dispersión de las mismas.
- El análisis XRD reveló la composición policristalina en todas las muestras calcinadas (nanoparticuladas y másicas) conformado por las especies Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO_2 con presencia mayoritaria de Mn_2O_3 y de la espinela Mn_3O_4 . En la muestra nanoparticulada soportada en bentonita, el difractograma XRD mostró que se trataba de una bentonita sódica pero no se evidenció la presencia del componente metálico (óxido de Mn), ni alteración de la estructura matriz de la arcilla, lo que indicaría una buena dispersión del componente activo en la estructura laminar
- En el caso de las muestras calcinadas preparadas a partir de precursor acetato, el análisis TEM reveló que el tamaño y polidispersión obtenida fue dependiente de la concentración inicial del precursor mientras que las preparadas a partir de precursor nitrato presentó una tendencia hacia la monodispersión y el tamaño promedio final de las partículas luego de la calcinación fue de 50 nm.
- Todas las muestras presentaron una superficie mesoporosa, presentando mayor área específica la muestra soportada en bentonita (Mn-nit2/b).
- Los ensayos de actividad en la combustión de n-hexano mostraron que el catalizador másico presentó pérdida de actividad luego de 24 h de contacto en atmósfera de reacción. La actividad fue mayor en el catalizador basado en óxido mixto equimolar de Cu-Mn incluso luego de permanecer 24 h en atmósfera de reacción. El catalizador de óxido de Mn nanoparticulado soportado en bentonita mostró tener menor actividad que el óxido de Mn másico pero presentó mayor estabilidad térmica.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al CONCYTEC (PROYECTO PROCYT 310-2009-CONCYTEC-OAJ) y al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por la ayuda financiera otorgada a este trabajo. También se extiende el agradecimiento a la Pontificia Universidad Católica del Perú y a la Universidad de Zaragoza por el apoyo logístico para la preparación de las muestras y la realización de los ensayos de actividad de los catalizadores.

BIBLIOGRAFÍA

1. Spivey J., Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 2165-2180 (1987).
2. Garetto T., Legorburu I., Montes M, editores. Eliminación de emisiones atmosféricas de COV's por catálisis y adsorción. Monografía multiautoral. Programa CYTED, pag. 37-49 (2008).
3. Hasan M.A., Zaki M.I., Paupelety L., Kumasi K., Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. A.* 181, 171-179 (1999).
4. Delimaris D., Ioannides T., VOC oxidation over MnO_x - CeO_2 catalysts prepared by a combustion method, *Appl. Catal. A.* 84, 303-312 (2008).
5. Stobbe E.R., De Boer B.A., Geus J.W., The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catal. Today* 47, 161-167 (1999).

6. Grootendorst E., Verbeek Y., Ponc V., The role of the Mars and Van Krevelen mechanism in the selective oxidation of Nitrosobenzene and the deoxygenation of nitrobenzene on oxidic catalysts, *J. Catal.* 157, 706-712 (1995).
7. Baldi M., Finocchio E., Milella F., Busca G., Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn_3O_4 , *Appl. Catal. B* 16, 43-51 (1998).
8. Zhang H. M., Teraoka Y., Yamazoe H., Effects of preparation methods on the methane combustion activity of supported Mn_2O_3 and $LaMnO_3$ catalysts, *Catal. Today* 6, 155-162 (1989).
9. Chang Y.F., McCarty J.G., Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles, *Catal. Today* 30, 163-170 (1996).
10. Santos V.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B*, 99, 353-363 (2010).
11. Gandía L. M., Vicente M. A., Gil A., Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina- and zirconia-pillared clays, *Appl. Catal. B: Environ.* 38, 295-307 (2002).
12. Kim S.C., Shim W.G., Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B*, 98, 180-185 (2010).
13. Yang L.X., Zhu Y.J., Tong H., Wang W.W., Cheng G.F., Low temperature synthesis of Mn_3O_4 polyhedral nanocrystals and magnetic study, *J. Solid State Chemistry* 179, 1225-1229 (2006).
14. Todorova S., Kolev H., Holgado J.P., Kadinov G., Bonev Ch., Pereñíguez R., Caballero A., Complete n-hexane oxidation over supported Mn-Co catalysts, *Appl. Catal. B*, 94, 46-54 (2010).
15. Tian Z.M., Yuan S.L., Je 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 SnO_2 nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method, *J. Alloys and Compounds* 466, 26-30 (2008).
16. 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).
17. Picasso G., Sun Kou M.R., Gómez G., Hermoza E., López A., Pina M.P., Herguido J., Catalizadores nanoestructurados basados en óxidos de Fe para la combustión de n-hexano, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, v. 75, N° 2, p. 163-176 (2009).
18. 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).
19. Picasso G., Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas: "Combustión de compuestos orgánicos volátiles en reactores de membrana catalítica mesoporosa basados en óxidos metálicos. Estudio cinético y simulación", Universidad de Zaragoza (2005).
20. Picasso G., Sun Kou M.R., Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López de Castillo R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L, Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, v. 73, N° 2, p. 66-84 (2007).