



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

ÓXIDOS DE Mn y Co SINTETIZADOS POR AUTOCOMBUSTIÓN PARA LA OXIDACIÓN DE COVs

MARÍA HAIDY CASTAÑO ROBAYO

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2014

ÓXIDOS DE Mn y Co SINTETIZADOS POR AUTOCOMBUSTIÓN PARA LA OXIDACIÓN DE COVs

María Haidy Castaño Robayo
Química

Tesis de Doctorado presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctora en Ciencias-Química

Directora:

Sonia Moreno Guáqueta, Química PhD.

Línea de Investigación:

Catálisis heterogénea

Grupo de Investigación:



Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2014

*A mi familia, porque con su amor,
apoyo y confianza todo es posible*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Dios por permitirme llegar a este punto. Por todas las experiencias, las alegrías vividas y por darme la oportunidad de conocer personas tan valiosas durante el transcurso de este posgrado.

Agradezco a mi familia, particularmente quiero agradecer a mi madre, por su infinito amor, por su apoyo incondicional, por estar presente en todos los momentos importantes de mi vida y por todas sus enseñanzas que han hecho de mí la persona que soy. A mi hermana, por escucharme, orientarme y depositar tanta confianza en mí, muchas gracias.

A la Universidad Nacional de Colombia que me ha regalado tantos momentos maravillosos, tanto conocimiento y tantas experiencias que siempre recordaré.

Al programa de Becas para Estudiantes Sobresalientes de Posgrado por el apoyo financiero durante el posgrado. Asimismo, a los proyectos 14785 y 15056 de la DIB.

A los profesores Sonia Moreno y Rafael Molina por abrirme las puertas del grupo de investigación de Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), por todas sus sugerencias y enseñanzas. En especial, agradezco a mi directora de tesis la profesora Sonia, por su paciencia, confianza, consejos, por ser un ejemplo a seguir y por el privilegio de estar bajo su dirección, muchas gracias profe.

A todos mis compañeros del grupo ESCA y CATÁLISIS HETEROGÉNEA, Alejo, Mónica, Mauricio E., Camilo, Kateryne, Mauricio C., Juanito, Carlos Mario, Yury, Oscar, Daniel, Juan Carlos, Anderson, Jahaziel, la profesora Nancy, el profesor José Gregorio, Jhon, Andrea, Dairo y Sandra. A Alejo por todas sus palabras de apoyo, su ayuda y tantos momentos compartidos. Con Mónica estoy más que agradecida ya que de ella y con ella he aprendido muchas cosas, gracias por toda la colaboración, el apoyo, las palabras de aliento, los consejos, los ratos compartidos, las risas, y sobre todo gracias por tan valiosa amistad. A Camilo quiero darle las gracias por nuestras charlas, por compartir tantos momentos agradables, por su apoyo, por hacerme reír casi siempre y especialmente por brindarme su amistad.

Gracias a todos por compartir conmigo este camino, por sus consejos y aportes, su solidaridad, los buenos ratos, los almuerzos compartidos y por tantas risas, no me bastan las palabras para expresarles mi gratitud.

Al Laboratorio de Sistemas Catalíticos Estructurados para Aplicaciones Ambientales y Energéticas de la Universidad del país Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (San

Sebastián-España) en donde realicé mi pasantía y tuve la oportunidad de realizar algunos ensayos catalíticos. Especialmente, al profesor Mario Montes por acogerme en su grupo de investigación y por su orientación durante el transcurso de mi estadía. Al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS) de la Universidad de Sevilla por la realización de algunas caracterizaciones a los sólidos estudiados en el presente trabajo.

Por último, quiero expresar mi inmenso agradecimiento a Miguel quien estuvo conmigo durante el transcurso de esta aventura, de quien he aprendido tantas cosas y a quien le debo muchas más. Agradezco su apoyo, confianza, amor incondicional, tantos momentos felices, su compañía y por hacer mi vida más feliz, MUCHAS GRACIAS.

Resumen

Frente al enorme reto existente en la búsqueda de soluciones a problemas ambientales, éste trabajo de doctorado plantea la síntesis y caracterización de catalizadores a base de Mn y Co para la oxidación de diferentes COVs.

Óxidos mixtos de manganeso, cobalto y la mezcla de ellos son sintetizados a través de la autocombustión y la coprecipitación, manteniendo constante la relación $M^{2+}/M^{3+}=3.0$, característica de óxidos obtenidos desde la descomposición térmica de precursores tipo hidrotalcita. Los materiales fueron caracterizados a través de diferentes técnicas con el fin de evaluar la composición química, las propiedades estructurales, texturales, morfológicas, redox, así como la capacidad de almacenamiento de oxígeno y su movilidad.

El potencial catalítico de los materiales se evalúa en la oxidación de tres compuestos orgánicos volátiles de diferente reactividad: tolueno, acetato de etilo y 2-propanol, los cuales constituyen un importante problema ambiental de orden mundial y con gran actualidad. Los resultados obtenidos del arsenal de técnicas de caracterización del estado sólido aplicadas, se correlacionaron con las condiciones de síntesis empleadas, lo que pone a punto la metodología de síntesis y establecer correlaciones entre las propiedades de los materiales y su desempeño catalítico.

Palabras clave: COV; Oxidos mixtos; autocombustión; hidrotalcita; coprecipitación; movilidad de oxígeno; capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Abstract

This work presents the synthesis and characterization of catalysts based on Mn and Co for the oxidation of various VOCs. Mixed oxides of manganese, cobalt and their mixture were synthesized by auto-combustion and co-precipitation methodology maintaining a constant M^{2+}/M^{3+} ratio of 3, which is characteristic of the oxides obtained from the thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors. The catalysts were characterized by different techniques in order to evaluate the chemical composition, structural, textural, morphological and redox properties. Furthermore, the oxygen storage capacity and oxygen mobility were evaluated. The catalysts were tested in the catalytic oxidation of three volatile organic compounds: toluene, ethyl acetate and 2-propanol. The results of the characterization techniques were correlated with the synthesis conditions used, which allowed developing the best methodology for the preparation of mixed oxides for the VOC oxidation and establishing relationships between material properties and their catalytic activity.

Keywords: VOC; mixed oxides; autocombustion; hydrotalcite; coprecipitation; oxygen mobility; oxygen storage capacity

Contenido

LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABLAS	XVII

INTRODUCCIÓN.....	1
--------------------------	----------

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE.....	6
---	----------

1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	7
1.1.1 Tolueno.....	9
1.1.2 Acetato de etilo.....	9
1.1.3 2-propanol.....	9
1.1.4 Mezclas de COVs.....	10
1.1.5 Legislaciones ambientales sobre COVs	10
1.2 MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE COVs	11
1.3 CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN DE COVs.....	13
1.3.1 Metales nobles como catalizadores	14
1.3.2 Óxidos mixtos como catalizadores	14
1.3.2.1 Óxidos de manganeso	15
1.3.2.2 Óxidos de cobalto.....	16
1.3.2.3 Mecanismo de reacción de oxidación de COVs	17
1.3.2.4 Promotores. Óxido de cerio	17
1.4 SÍNTESIS DE CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN DE COVs.....	19
1.4.1 Coprecipitación	19
1.4.2 Autocombustión.....	23
1.5 CONCLUSIONES.....	28
1.6 REFERENCIAS	28

CAPÍTULO 2. SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS POR AUTOCOMBUSTIÓN ...	37
---	-----------

2.1 INTRODUCCIÓN	38
2.2 METODOLOGÍA.....	40
2.2.1 Reactivos.....	40
2.2.2 Síntesis de los óxidos mixtos.....	40
2.2.2.1 Efecto de la relación molar Mn/Mg	42

2.2.2.2 Efecto de la relación combustible/oxidante (C/O)	42
2.2.2.3 Efecto de la relación Co/Mn	43
2.2.2.4 Efecto de la incorporación de cerio	43
2.2.3 Técnicas de caracterización	44
2.2.3.1 Análisis Químico.....	44
2.2.3.2 Difracción de rayos X.....	45
2.2.3.3 Adsorción de N ₂	45
2.2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	45
2.2.3.5 Reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H ₂)	45
2.2.3.6 Desorción a temperatura programada (TPD-O ₂)	45
2.2.3.7 Evaluación catalítica	46
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
2.3.1 Óxidos de manganeso	47
2.3.2 Óxidos mixtos de cobalto y de manganeso – cobalto	63
2.3.3 Óxidos de manganeso promovidos.....	71
2.4 CONCLUSIONES.....	78
2.5 REFERENCIAS	79

CAPÍTULO 3. HIDROTALCITAS DE Mn Y Co COMO PRECURSORES DE ÓXIDOS MIXTOS84

3.1 INTRODUCCIÓN	85
3.2 METODOLOGÍA	86
3.2.1 Reactivos.....	86
3.2.2 Síntesis de óxidos mixtos	86
3.2.2.1 Síntesis de los óxidos mixtos de Mn y/o Co a partir de precursores hidrotalcita	86
3.2.2.2 Síntesis del óxido de manganeso promovido.....	86
3.2.2.3 Síntesis del óxido de manganeso por autocombustión-impregnación. 87	
3.2.2.4 Síntesis del óxido de manganeso por coprecipitación-autocombustión87	
3.2.3 Técnicas de caracterización.....	87
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	87
3.3.1 Hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos.....	87
3.3.2 Óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación	91
3.3.2.1 Análisis químico y estructural	91
3.3.2.2 Análisis textural y morfológico.....	94
3.3.2.3 Propiedades redox y movilidad de oxígeno (TPR-H ₂ y TPD-O ₂).....	97

3.3.2.4 Oxidación de tolueno.....	102
3.3.3 Comparación de metodologías de síntesis	103
3.3.4 Ensayos de estabilidad	108
3.3.5 Incorporación del manganeso.....	109
3.4 CONCLUSIONES.....	111
3.5 REFERENCIAS	112

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN COMPLEMENTARIA DE LOS ÓXIDOS

MIXTOS SELECCIONADOS..... 116

4.1 INTRODUCCIÓN	117
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	117
4.2.1 Espectroscopía Raman.....	117
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	117
4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	117
4.2.4 Intercambio isotópico ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)	118
4.2.5 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSCC y OSC)	118
4.3 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE OTROS COVs.....	119
4.3.1 Oxidación de acetato de etilo.....	119
4.3.2 Oxidación de 2-propanol.....	119
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	120
4.4.1 Caracterización estructural.....	120
4.4.2 Estudio de la movilidad de oxígeno y las propiedades redox	126
Intercambio isotópico ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)	126
4.4.3 Evaluación catalítica.....	137
4.5 CONCLUSIONES.....	152
4.6 REFERENCIAS.....	153

CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE MEZCLAS DE COVs.

MATERIALES ESTRUCTURADOS 157

5.1 INTRODUCCIÓN	158
5.2 METODOLOGÍA.....	160
5.2.1 Reacción de oxidación de la mezcla 2-propanol- tolueno	160

5.2.2 Sistema estructurado	161
5.2.3 Reacción de oxidación sobre el material estructurado	162
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	163
5.3.1 Oxidación catalítica de la mezcla de COVs	163
5.3.2 Caracterización del material estructurado.....	171
5.4 CONCLUSIONES.....	177
5.5 REFERENCIAS.....	178
CONCLUSIONES	180
ANEXOS. Productos asociados	182

Lista de figuras

Capítulo 1

	Pág.
Figura 1-1: Emisiones de contaminantes atmosféricos.....	7
Figura 1-2: Esquema del proceso asociado a la formación del smog fotoquímico	8
Figura 1-3: Mecanismo Mars Van Krevelen.....	17
Figura 1-4: Esquema de formación de un producto sólido	20
Figura 1-5: Estructura de hidróxidos de doble capa.....	21
Figura 1-6: Esquema general del proceso de formación de óxidos durante la autocombustión.....	24
Figura 1-7: Formación del complejo metal-glicina a) Empleando el extremo carboxílico b) empleando el extremo amino.....	27

Capítulo 2

Figura 2-1: Oxidación de tolueno iniciando por el ataque al grupo metilo.....	39
Figura 2-2: Oxidación de tolueno a través de la adsorción del anillo.....	39
Figura 2-3: Síntesis de los óxidos mixtos por autocombustión	41
Figura 2-4: Esquema del sistema catalítico empleado en la oxidación de tolueno.....	46
Figura 2-5: Oxidación de tolueno hacia CO ₂ sobre óxidos de manganeso. Variación de la carga de Mn	48
Figura 2-6: Oxidación de tolueno hacia CO ₂ sobre óxidos de manganeso con variación de la relación C/O	49
Figura 2-7: Perfiles de difracción de los óxidos mixtos de manganeso. A) Relaciones Mn/Mg variables B) Variación de la relación C/O	52
Figura 2-8: A) Isotermas de adsorción-desorción B) Diámetro de poro de los óxidos mixtos de manganeso con diferente relación Mn/Mg	53
Figura 2-9: A) Isotermas de adsorción-desorción B) Diámetro de poro de los óxidos mixtos de manganeso con diferente relación combustible/oxidante	54
Figura 2-10: Imágenes SEM de los óxidos mixtos de manganeso con diferentes relaciones C/O: 1.0 (a,b), 0.56 (c,d), 0.2 (e,f).....	56
Figura 2-11: Perfiles de reducción de los óxidos mixtos de manganeso. A) Relaciones Mn/Mg B) Relaciones C/O	58
Figura 2-12: Perfiles de desorción de oxígeno los óxidos mixtos de manganeso.	

A) Relaciones Mn/Mg B) Variación de la relación C/O	62
Figura 2-13: DRX de los óxidos de Co y mezclas Co-Mn	65
Figura 2-14: Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaños de poro de los óxidos Co-Mn	66
Figura 2-15: TPR-H ₂ de los óxidos mixtos de Co y Co-Mn.....	67
Figura 2-16: Perfiles de TPD-O ₂ de los óxidos de Co y Co-Mn con diferentes relaciones Co/Mn.....	69
Figura 2-17: Desempeño catalítico de los óxidos mixtos Co-Mn	70
Figura 2-18: Patrones de DRX de los óxidos de manganeso promovidos con Ce.....	72
Figura 2-19: Análisis textural de los óxidos mixtos de Mn con diferentes cargas de Ce	73
Figura 2-20: Perfiles de TPR-H ₂ de los óxidos promovidos.....	74
Figura 2-21: Perfiles de TPD-O ₂ de los óxidos mixtos de manganeso promovidos.....	74
Figura 2-22: Oxidación de tolueno hacia CO ₂ sobre los óxidos promovidos	76
Figura 2-23: Catalizadores seleccionados en cada uno de los parámetros evaluados	77

Capítulo 3

Figura 3-1: Perfiles de DRX de los precursores de óxidos mixtos	88
Figura 3-2: Micrografías SEM de los precursores tipo hidrotalcita	90
Figura 3-3: Patrones de difracción de los óxidos mixtos obtenidos a 500°C	92
Figura 3-4: A) Isotermas de adsorción-desorción y B) distribución de tamaño de poro de los óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación	94
Figura 3-5: Imágenes SEM de los óxidos mixtos. a -b) CPMn1.0, c -d) CPCo1.0 y e-f) CPCoMn0.5	96
Figura 3-6: Perfiles de reducción de los óxidos mixtos	97
Figura 3-7: Ilustración de la interacción entre el Mn y el Ce.....	99
Figura 3-8: Perfiles de TPD-O ₂ de los óxidos mixtos de manganeso y cobalto	101
Figura 3-9: Desempeño Catalítico de los óxidos mixtos de en la oxidación de tolueno	102
Figura 3-10: Ensayos de estabilidad de los óxidos de manganeso A) ACMnFO0.56 B) CPMn1.0	109
Figura 3-11: Oxidación de tolueno sobre óxidos mixtos sintetizados por diferentes metodologías	110

Capítulo 4

Figura 4-1: Esquema del sistema catalítico empleado en la oxidación del 2-propanol	120
Figura 4-2: Espectros Raman de los óxidos mixtos de manganeso y/o cobalto	122
Figura 4-3: Mapeo Químico realizado por EDX para los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por autocombustión y coprecipitación	123
Figura 4-4: Imágenes TEM de los sólidos A-B) ACMnFO0.56, C) ACCo1.0 y D) ACCoMn0.5	125
Figura 4-5: Imágenes TEM de los sólidos A-B) CPMn1.0, C) CPCo1.0 y D) CPCoMn0.5	126
Figura 4-6: Intercambio isotópico sobre el óxido mixto de Mg y Al	129
Figura 4-7: Intercambio isotópico sobre los óxidos mixtos de Mny/o Co.....	130
Figura 4-8: OSC de los óxidos mixtos a diferentes temperaturas.....	132
Figura 4-9: OSCC de los óxidos mixtos de Mn y/Co evaluada a 400°C	135
Figura 4-10: Porcentaje de $^{16}\text{O}_2$ encontrado en la corriente gaseosa después del intercambio isotópico a 400°C	136
Figura 4-11: Relación entre la OSCC y el intercambio de $^{16}\text{O}_2$	137
Figura 4-12: Ruta de oxidación del acetato de etilo sobre alumina.....	138
Figura 4-13: Distribución de productos de la oxidación del acetato de etilo sobre los óxidos mixtos	139
Figura 4-14: Desempeño catalítico de los óxidos mixtos de Mn, Co y Mn/Co en la oxidación total de acetato de etilo.....	141
Figura 4-15: Rutas de oxidación del 2-propanol.....	143
Figura 4-16: Oxidación del 2-propanol sobre Mn_3O_4	143
Figura 4-17: Distribución de especies en la reacción de oxidación del 2-propanol. Óxidos mixtos obtenidos por autocombustión.....	145
Figura 4-18: Distribución de especies en la reacción de oxidación del 2-propanol. Óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación	146
Figura 4-19: Conversión del 2-propanol sobre óxidos mixtos	147
Figura 4-20: Comparación de la conversión del 2-propanol hacia CO_2 sobre los óxidos mixtos	148

Capítulo 5

Figura 5-1: Esquema del sistema catalítico empleado en la oxidación de la mezcla de 2-propanol y tolueno	161
Figura 5-2: Distribución de especies de la oxidación individual de 2-propanol y tolueno sobre ACMnFO0.56	164
Figura 5-3: Evolución de especies durante la oxidación de la mezcla de 2-propanol y tolueno sobre los óxidos mixtos obtenidos por autocombustión	165
Figura 5-4: Evolución de especies durante la oxidación de la mezcla de 2-propanol y tolueno sobre los óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación.....	166
Figura 5-5: Conversión de tolueno y 2-propanol individual y su mezcla binaria	168
Figura 5-6: Conversión a CO ₂ de la mezcla tolueno y 2-propanol sobre los óxidos mixtos de Mn y/o Co	171
Figura 5-7: Inmersiones realizadas vs masa de suspensión retenida	172
Figura 5-8: Micrografías SEM de la superficie de los monolitos	173
Figura 5-9: Apariencia del monolito M-NyMn de FeCrAlloy calcinado y montaje en el reactor de lecho fijo	174
Figura 5-10: Distribución de especies durante la oxidación del 2-propanol	174
Figura 5-11: Conversión del 2-propanol sobre los catalizadores en polvo y el catalizador estructurado	175
Figura 5-12: Test de estabilidad del material estructurado	176
Figura 5-13: Desempeño catalítico del material estructurado antes y después de la activación	176

Lista de tablas

Capítulo 1

	Pág.
Tabla 1-1: Tecnologías aplicadas para el control de COVs.	12
Tabla 1-2 : Radio iónico de algunos cationes divalentes y trivalentes capaces de reemplazar el Al y el Mg en la hidrotalcita.	22

Capítulo 2

Tabla 2-1: Variables empleadas en la síntesis de los óxidos mixtos y su correspondiente nomenclatura.	44
Tabla 2-2: Análisis químico elemental de los óxidos mixtos de Mn.	50
Tabla 2-3: Consumos de hidrógeno y estado promedio de oxidación (AOS) de los óxidos mixtos de manganeso.	59
Tabla 2-4: Análisis químico y tamaños de partícula de los óxidos de Co-Mn.	64
Tabla 2-5: Análisis de TPR-H ₂ y TPD-O ₂ de los óxidos mixtos con diferentes relaciones Co/Mn.	68
Tabla 2-6: Composición química y tamaños de partícula para los Óxidos promovidos	71
Tabla 2-7: Propiedades redox de los óxidos de manganeso con Ce.	75
Tabla 2-8: Desempeño catalítico de los óxidos en la conversión de tolueno	77

Capítulo 3

Tabla 3-1: Análisis estructural de las hidrotalcitas de manganeso y/o cobalto.	89
Tabla 3-2: Composición química y tamaño de partícula de los óxidos	91
Tabla 3-3: Área superficial, volumen de poro (Vp) y diámetro de poro (Dp) de los óxidos mixtos	95
Tabla 3-4: Consumos de hidrógeno y desorción de oxígeno de los óxidos mixtos.	99

Tabla 3-5: Cuadro comparativo de las propiedades de los óxidos mixtos de Mn-Mg-Al, Co-Mg-Al y Co-Mn-Mg-Al obtenidos por autocombustión y por coprecipitación. 104

Capítulo 4

Tabla 4-1: Capacidad de almacenamiento de oxígeno de los óxidos mixtos a diferentes temperaturas 134

Tabla 4-2: Correlación del desempeño catalítico con las propiedades redox, la movilidad de oxígeno y las especies de oxígeno adsorbidas sobre los óxidos..... 150

Capítulo 5

Tabla 5-1: Temperaturas de conversión de los COVs individuales y en la mezcla binaria de COVs sobre los óxidos mixtos de manganeso y cobalto 170

Tabla 5-2: Masa de catalizador retenida después de calcinar a 500°C y test de adherencia 173

Tabla 5-3: Temperaturas de conversión del 2-propanol sobre catalizadores de Mn en polvo y estructurado..... 175

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son una clase importante de contaminantes atmosféricos emitidos desde diversos orígenes industriales o domésticos, como las refinerías de petróleo, los solventes de la industria de pinturas o imprentas, las emisiones del motor de vehículos como también de los productos del hogar. Adicionalmente, los COVs en presencia de la luz solar incrementan el ozono de la atmosfera y contribuyen a la formación del *smog fotoquímico*.

El creciente interés por la protección y conservación del ambiente y la salud humana ha llevado al establecimiento de normas ambientales estrictas y al desarrollo de tecnologías que permitan controlar y evitar el aumento de dichas emisiones al medio. Se han desarrollado diversas técnicas para el control de los COVs siendo la oxidación térmica y la oxidación catalítica las más empleadas.

La oxidación catalítica parece ser la tecnología óptima para reducir las emisiones de bajas concentraciones de COVs ya que requiere menores temperaturas de oxidación (usualmente $<500^{\circ}\text{C}$) y además, es ambientalmente más amigable porque genera menor cantidad de NO_x , en comparación con la oxidación térmica.

Usualmente dos grupos de materiales son empleados en la oxidación catalítica de COVs: los sistemas basados en metales nobles (Pt, Pd, Au) y los catalizadores basados en óxidos de metales de transición. Los catalizadores de metales nobles se caracterizan por presentar elevada actividad y estabilidad a bajas temperaturas pero su alto costo, limitada disponibilidad y baja resistencia al envenenamiento asociada a compuestos azufrados y clorados, ha motivado la búsqueda de materiales alternativos como son los catalizadores de óxidos metálicos.

Los sistemas basados en óxidos de metales de transición (Mn, Co, Cu, Fe, Ni, V) son más económicos que los metales nobles y aunque presentan una actividad catalítica menor que los metales nobles a bajas temperaturas, poseen propiedades útiles desde el punto de vista catalítico como elevadas áreas superficiales, buena movilidad de oxígeno, presencia de metales en diferentes estados de oxidación y una mayor resistencia al envenenamiento. Dentro de los óxidos metálicos, los óxidos de manganeso y cobalto son los materiales más empleados en la oxidación de COVs, ya que presentan buena movilidad de oxígeno, facilidad de estar presentes en diferentes estados de oxidación y buena capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Generalmente, la mezcla de óxidos presenta mejores características fisicoquímicas y catalíticas que los óxidos individuales debido a efectos cooperativos entre los elementos, cambios en las propiedades redox o cambios estructurales del material. Adicional al empleo de óxidos mixtos, la incorporación de promotores como el Ce en los catalizadores conlleva a una mejora en las propiedades redox, la movilidad de oxígeno, la capacidad de almacenamiento de oxígeno y por tanto, a un incremento del desempeño catalítico de los materiales finales. Es por esta razón que el interés en el estudio de mezclas de óxidos mixtos y el empleo de promotores en la oxidación de COVs ha incrementado en los últimos años.

De otro lado, los métodos de síntesis permiten que las características de los óxidos mixtos puedan ser moduladas y promovidas, y por tanto, mejoran el desempeño catalítico en una reacción específica. Es así que numerosos métodos de síntesis han sido empleados para la preparación de óxidos metálicos siendo la coprecipitación simultánea una de las metodologías más utilizadas para la generación de óxidos mixtos mediante el empleo de precursores tipo hidrotalcita o hidróxidos de doble capa (LDH).

Las hidrotalcitas o arcillas aniónicas, presentan una estructura laminar y están constituidas por iones Mg^{2+} y Al^{3+} que pueden ser sustituidos por cationes divalentes o trivalentes respectivamente, y como consecuencia, generan un exceso de carga positiva que es compensada por aniones ubicados en el espaciado interlaminar. Después del proceso de calcinación del precursor tipo hidrotalcita, los óxidos resultantes poseen propiedades únicas como elevadas áreas específicas, buena estabilidad térmica, dispersión homogénea de los elementos y propiedades básicas.

La formación de un sólido a través de la coprecipitación procede a través de dos etapas principales la nucleación y el crecimiento, que por lo general requieren prolongados tiempos, lo que constituye una desventaja para el empleo de este método de síntesis. Adicionalmente, la coprecipitación implica la necesidad de separar el producto después de la precipitación y requiere grandes volúmenes de agua o sales.

Es así que la autocombustión aparece como un método interesante, versátil y accesible para la obtención de óxidos mixtos con buena distribución y dispersión de las fases activas, sin la necesidad de formar precursores y con la ventaja adicional de generar los materiales en mucho menor tiempo de síntesis.

La autocombustión que es una reacción de óxido-reducción entre un combustible y un oxidante, genera óxidos mixtos con buenas propiedades texturales, excelente dispersión y distribución de las fases activas y una alta concentración de defectos; características promovidas por la gran producción de gases durante el proceso y los cortos tiempos de síntesis que inhiben el crecimiento de partículas.

Enmarcados en el panorama descrito, el presente trabajo está orientado a la síntesis y evaluación de catalizadores para la combustión catalítica, cuyas aplicaciones puedan permitir la generación de soluciones a algunos de los problemas de contaminación de gran incidencia en nuestro medio como son los compuestos orgánicos volátiles. Se

espera que con las propuestas formuladas se contribuya a la disminución de la toxicidad de los compuestos arrojados al aire, a través de la obtención de catalizadores heterogéneos (óxidos mixtos) basados en metales de transición que sean activos a bajas temperaturas y además, sean catalizadores activos para una amplia gama de COVs.

Los óxidos empleados como catalizadores son obtenidos a través de dos rutas de síntesis, la autocombustión y la coprecipitación.

El empleo de la autocombustión se propone con el fin de obtener óxidos de metales de transición (Mn y/o Co) que posean una composición semejante a la de los óxidos obtenidos por coprecipitación (Mg-Al), y se evalúa el efecto del incremento de carga de fase activa, así como el de la variación de la relación combustible-oxidante sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sólidos. Igualmente, se estudia el efecto promotor del Ce y de la incorporación de dos fases activas Co y Mn sobre el mismo catalizador.

La coprecipitación se propone como método de síntesis para obtener óxidos de Mn y/o Co y evaluar sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas y como una metodología estándar para comparar con los resultados obtenidos con los sólidos sintetizados por el método de autocombustión.

A través de la caracterización de los sólidos se establecen correlaciones entre los dos métodos de síntesis y las propiedades fisicoquímicas y catalíticas, con énfasis en la eliminación eficiente de COVs.

La organización del documento está dada por capítulos donde se recogen los resultados de la síntesis y caracterización de óxidos mixtos obtenidos por la metodología de autocombustión, y su comparación con los óxidos generados a través del empleo de precursores tipo hidrotalcita. El esquema general del documento es ilustrado en la **Figura 1**.

En el **capítulo 1** se describe el estado del arte implicado en el desarrollo del trabajo. En el **capítulo 2** se estudia la síntesis de óxidos mixtos de Mn y Co por la metodología de autocombustión evaluando los parámetros: *i)* carga de fase activa (M/Mg^{2+}), *ii)* relación combustible/ oxidante, *iii)* relación Co/Mn y *iv)* carga de promotor. Para conocer la composición química, las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y redox, los materiales se caracterizaron mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM), reducción a temperatura programada (TPR-H₂) y desorción de oxígeno a temperatura programada (TPD-O₂). Adicionalmente, se realizó la evaluación catalítica de los sólidos en la reacción de oxidación del tolueno.

A partir de los resultados preliminares de la caracterización y de la actividad catalítica, se seleccionaron los sistemas (parámetros) más adecuados para ser posteriormente evaluados en detalle en el capítulo 4.

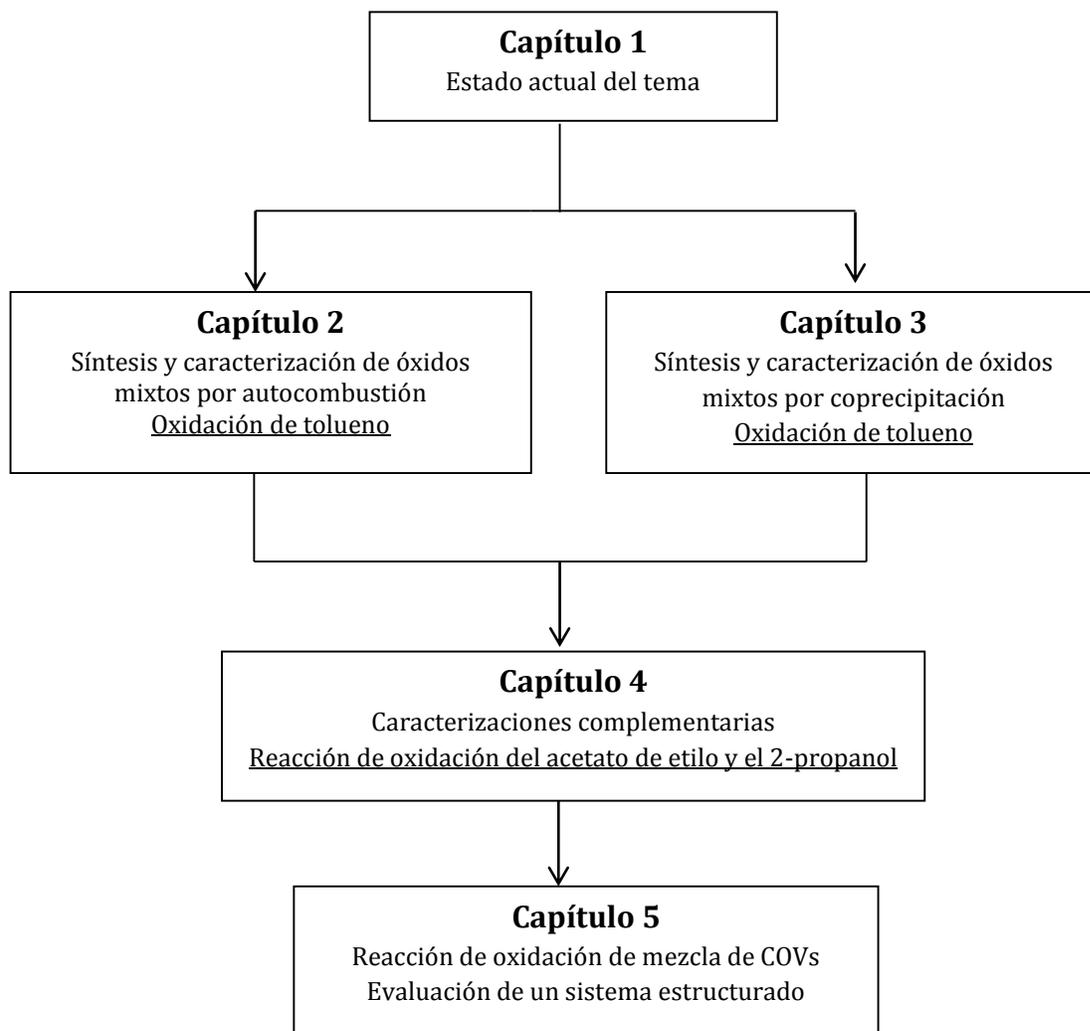


Figura 1. Esquema de organización de la presente tesis doctoral

El **capítulo 3** desarrolla la síntesis y caracterización de óxidos mixtos de Mn y Co mediante precursores tipo hidrotalcita empleando las relaciones que proporcionaron los mejores resultados del capítulo 3. Las técnicas de caracterización corresponden a las mismas empleadas con los óxidos obtenidos por autocombustión. Adicionalmente, se presenta una comparación entre los óxidos mixtos obtenidos a través de las dos metodologías de síntesis.

Una vez evaluado el efecto del método de síntesis sobre las propiedades finales de los óxidos mixtos, en el **capítulo 4** se realiza una caracterización complementaria de los materiales elegidos de los capítulos 2 y 3. Se realizó una evaluación más exhaustiva de las propiedades redox, la capacidad de almacenamiento de oxígeno y su movilidad, así como el desempeño en la oxidación catalítica de dos COVs de diferente reactividad, un éster (acetato de etilo) y un alcohol (2-propanol). Se emplearon técnicas como, la capacidad de almacenamiento de oxígeno en condiciones dinámicas (OSC), la capacidad de almacenamiento de oxígeno completa (OSCC) e intercambio

isotópico. Además, se caracterizaron los materiales mediante espectroscopia Raman y microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el fin de obtener información adicional sobre las fases presentes en los materiales y la distribución de las mismas. Finalmente, en el **capítulo 5** se realiza un acercamiento a sistemas reales a nivel industrial, a través de la evaluación catalítica de mezclas de COVs y el empleo de catalizadores estructurados en la reacción de oxidación. Para esto, se ensayan los óxidos mixtos estudiados en el capítulo 4 en la oxidación. Se presenta un estudio preliminar sobre la preparación de un catalizador estructurado y su desempeño en la oxidación catalítica del 2-propanol.

El documento culmina con las conclusiones generales que corroboran la consecución de las metas y los objetivos trazados en el presente trabajo doctoral.

Capítulo 1

ESTADO DEL ARTE

El presente capítulo muestra una revisión general de los conceptos básicos en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COVs), que son la base para el desarrollo del presente trabajo doctoral. En una primera parte, se muestran algunas características de los COVs y sus principales fuentes, seguido de la descripción de varias tecnologías para el control de emisiones de COVs enfatizando en el empleo de catalizadores a base de óxidos metálicos, como una alternativa óptima para la transformación de estos contaminantes. Finalmente, se describen los aspectos más relevantes acerca de la coprecipitación y la autocombustión, que son las metodologías de síntesis empleadas para obtener catalizadores a base de óxidos de manganeso y cobalto.

1.1 Compuestos orgánicos volátiles

Los COVs pueden ser definidos como “aquellos compuestos orgánicos que a una temperatura de 293,15 K presentan una presión de vapor de 0,01KPa o superior o una volatilidad equivalente a las condiciones particulares de uso” [1]. De acuerdo a la EPA, los COVs son compuestos que tienen una alta actividad fotoquímica (capacidad de reaccionar con los óxidos de nitrógeno y otros contaminantes atmosféricos en presencia de la luz solar para formar oxidantes fotoquímicos), pero excluyendo al carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono y compuestos con enlaces metal-carbono [2].

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) forman parte de los agentes más contaminantes de la atmósfera debido al impacto negativo que generan sobre la salud humana, animal y el ambiente. La **Figura 1-1** presenta un resumen de las emisiones de los principales contaminantes atmosféricos durante los años 2000-2012 reportados por la EPA (Environmental Protection Agency), en donde los compuestos orgánicos volátiles representan uno de los contaminantes más importantes de la atmósfera [3].

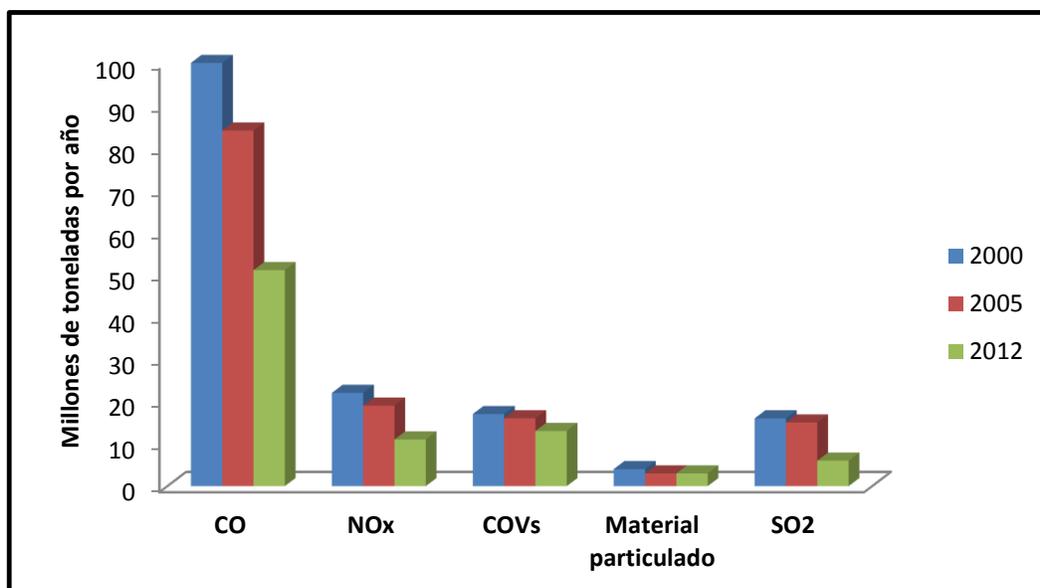


Figura 1-1. Emisiones de contaminantes atmosféricos.

El estudio sobre la eliminación de los COVs es de gran importancia debido a los efectos adversos que ocasionan al ambiente y a la salud humana. En primer lugar, participan en la formación del “smog fotoquímico” con ayuda de la radiación solar, generando contaminantes como el ozono, aldehídos y nitratos de peroxiacilo. La formación del smog fotoquímico implica la apertura del ciclo de los NOx que en presencia de contaminantes orgánicos, generan radicales organoperóxidos (ROO.) los cuales, dan lugar a una nueva vía de oxidación de NO a NO₂. En consecuencia, se aumenta la concentración de ozono ya que en la descomposición fotoquímica del NO₂ se disminuye el consumo de ozono en la oxidación de NO, dando lugar a su acumulación en la

atmosfera, y el exceso de ozono resultante, genera nuevos radicales hidroxilo que retroalimentan el proceso (**Figura 1-2**).

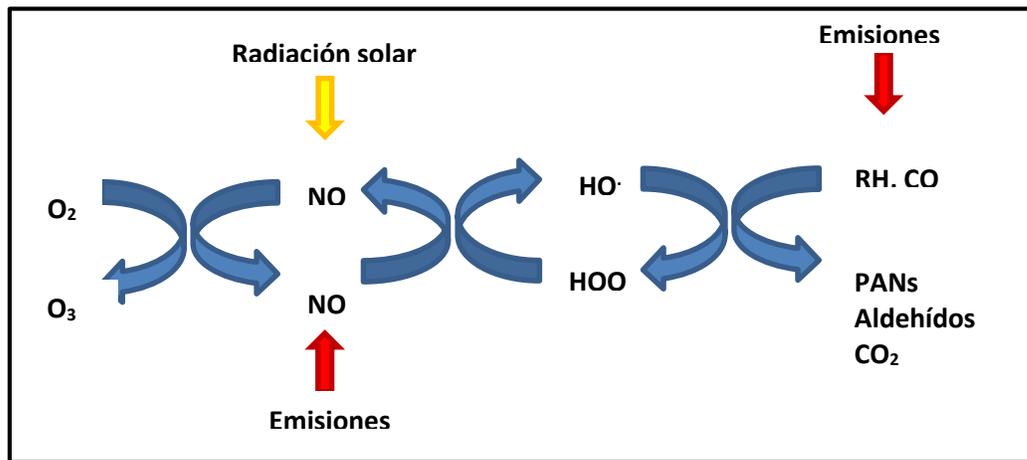


Figura 1-2. Esquema del proceso asociado a la formación del smog fotoquímico.

En segundo lugar, algunos COVs son tóxicos, carcinogénicos o teratogénicos por lo que afectan directamente la salud humana y adicionalmente, algunos adsorben la radiación infrarroja emitida por la tierra y participan en el efecto invernadero [4, 5].

Los compuestos orgánicos volátiles son emitidos diariamente a la atmosfera como resultado de actividades humanas o por orígenes naturales. Dentro de los principales compuestos producidos por procesos industriales de fábricas, talleres de pinturas, tintorerías, imprentas, plantas de reciclado de aceite, lavado de componentes electrónicos o por productos domésticos como pinturas, removedores de pinturas, aerosoles, productos de limpieza, desinfectantes, etc., se encuentran los hidrocarburos saturados, insaturados, aromáticos y compuestos oxigenados como aldehídos, alcoholes, ésteres, etc, mientras que en los compuestos generados por origen biogénico se encuentran principalmente los compuestos insaturados particularmente el isopreno y los monoterpenos .

Una contribución de 98Tg/año global de emisiones de COVs de fuentes antropogénicas fue estimada durante los años 90's la cual, lamentablemente, ha ido en aumento en razón al amplio desarrollo industrial. Actualmente se reporta una producción global aproximada de 1150Tg C/año de COVs [6].

De acuerdo a la información estadística suministrada por el DANE (Departamento Administrativo Nacional de Estadística) en Colombia, la contribución de emisiones de COVs es superior en el sector industrial que la originada por fuentes móviles. Para el año 2004, se reportó una cantidad de 11568 miles de ton/año de emisiones de COVs generadas en el sector industrial, mientras que un valor de 5816 miles de ton/año de emisiones provenientes del transporte terrestre fueron reportados [7, 8].

1.1.1 Tolueno

El tolueno que está clasificado como un compuesto orgánico volátil es un líquido transparente, volátil e inflamable que forma mezclas explosivas con el aire. Está presente en el petróleo crudo que es la fuente principal de donde se obtiene y se genera igualmente en el proceso de manufactura del coque a partir de carbón, formando parte del alquitrán. Uno de los usos más importantes del tolueno es la producción de benceno. Es un excelente solvente para lacas, barnices, pinturas, adhesivos y adicionalmente se emplea como aditivo de gasolinas para mejorar su desempeño por incremento del octanaje [9].

La exposición a tolueno por inhalación es la forma más común en la mayoría de los casos, tanto en ambientes industriales como en domésticos, ya que se usa de manera muy difundida como solvente en pinturas, lacas y pegantes de donde se evapora con rapidez; también existe algún grado de exposición en personas que respiran gases producto de la combustión de combustibles derivados del petróleo generados por motores vehiculares. El tolueno puede ser percibido a partir de concentraciones alrededor de 8 ppm. La inhalación de grandes cantidades por periodos de tiempo cortos afecta de forma adversa el sistema nervioso, los riñones, el hígado y el corazón. Los efectos adversos que se presentan dependen del tiempo y cantidad o concentración en la exposición; éstos pueden incluir temblores musculares, hormigueo en los dedos, fuertes dolores de cabeza, convulsiones, somnolencia, ausencia de sensaciones, pérdida de la conciencia y muerte [10, 11]. La administración de salud y seguridad ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de exposición permisible de 200ppm en el aire, en áreas de trabajo[12].

1.1.2 Acetato de etilo

El acetato de etilo es un líquido incoloro empleado como disolvente para lacas, tinturas, revestimientos de esmalte, plásticos, barnices, en la manufactura de piel artificial, películas y placas fotográficas, perfumes y limpiadores de telas, entre otros. La inhalación de esta sustancia causa dolor de cabeza, náuseas e incluso pérdida de la conciencia y puede sensibilizar las mucosas, inflamándolas. En concentraciones altas causa convulsiones y congestión de hígado y riñones. De acuerdo a las OSHA el límite de exposición de esta sustancia es de 1400 mg/m³ en 8 horas [12].

1.1.3 2-propanol

El 2-propanol es una sustancia química producida en grandes volúmenes debido a su amplio uso a nivel industrial y doméstico. El 2-propanol es empleado para la obtención de acetona o alguno de sus derivados y como disolvente de tintes, recubrimientos, en la industria cosmética y farmacéutica. La exposición a esta sustancia causa irritación en los ojos, nariz y garganta; una exposición prolongada puede provocar efectos sobre el sistema nervioso central, depresión y narcosis. El límite de exposición dado por la OSHA es de 980 mg/m³ en 8 horas [12, 13].

1.1.4 Mezclas de COVs

En el estudio de la eliminación de compuestos orgánicos volátiles provenientes de emisiones de fuentes fijas o móviles es conocido que los COVs se encuentran presentes en mezclas y no de manera individual, lo que dirige el interés a la evaluación de la oxidación de mezclas de COVs. Por ejemplo, en la industria textil los compuestos más tóxicos son producidos durante el acabado que incluyen aceites, grasas, disolventes, plastificantes entre otros. En el caso específico de los disolventes, sus vapores contienen un elevado número de compuestos orgánicos cuya naturaleza depende de los productos químicos empleados en las operaciones de tintura y acabado.

Es reconocido que el comportamiento de los COVs en mezclas difiere de su desempeño frente a la reacción de oxidación cuando se encuentran de manera individual, en razón a diversos efectos de promoción o inhibición entre los componentes o, en algunos casos, a cambios en la selectividad de los productos. Algunos autores señalan que los efectos inhibitorios se deben principalmente a una competencia de los compuestos por la adsorción sobre los sitios activos. Por ejemplo, Ordóñez et al., [14] observaron que en mezclas de benceno, tolueno y n-hexano sobre catalizadores de Pt, el hexano tiene un efecto despreciable sobre la oxidación del tolueno y el benceno mientras que estos últimos, disminuyen marcadamente la conversión del hexano. En la mezcla de los aromáticos, los autores encontraron un mutuo efecto inhibitorio en donde el tolueno es el compuesto que inhibe en mayor medida la oxidación del otro COV. Así mismo, Beauchet et al., [15] reportan que en la oxidación de una mezcla de *o*-xileno con isopropanol sobre una zeolita básica NaX se observa un efecto inhibitorio en la oxidación del alcohol en presencia del aromático, requiriendo una temperatura de 241°C para alcanzar el 50% de conversión cuando está presente el *o*-xileno, mientras que cuando está sólo se necesita una temperatura de 176°C. Por su parte, en la oxidación del *o*-xileno la presencia del isopropanol no parece afectar su conversión. Por otro lado, He et al. [16] reportan que en la oxidación de mezclas de benceno, tolueno y acetato de etilo sobre un catalizador de platino, se observa que el comportamiento de la mezcla de COVs difiere del comportamiento cuando se tienen los componentes individuales. Se evidencia que las temperaturas de conversión de los COVs aromáticos (tolueno-benceno) disminuyen en algún grado cuando está presente el otro compuesto siendo más fuerte el efecto inhibitorio del tolueno al benceno. Sin embargo, la presencia de acetato de etilo tiene un efecto promotor en la oxidación del tolueno mientras que tiene el efecto contrario sobre la oxidación del benceno.

Hasta el momento y de acuerdo a los reportes de literatura [15, 17, 18], no es posible predecir el comportamiento de los componentes en una mezcla ya que tal desempeño dependerá de la composición de la misma, el número de componentes, su proporción y la naturaleza del catalizador empleado.

1.1.5 Legislaciones ambientales sobre COVs

Teniendo en cuenta los efectos adversos ocasionados por estos compuestos, existen acuerdos internacionales y nacionales que regulan y previenen la emisión de

sustancias contaminantes a la atmósfera y el medio ambiente; entre estos acuerdos se destaca el *Convenio Naciones Unidas/CEE sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia* acordado en Ginebra en 1979 el cual es el primer tratado internacional dedicado a problemas de contaminación atmosférica. Dentro del marco de este acuerdo existen dos protocolos relacionados directamente con los COVs:

-*Protocolo del convenio sobre contaminación transfronteriza a larga distancia de 1979 relativo a la lucha contra las emisiones de compuestos orgánicos volátiles o sus flujos transfronterizos* adoptado en Ginebra el 18 de noviembre de 1991 en donde se pretende el control de emisiones de COVs de fuentes fijas y la reducción de emisiones anuales de COVs en un 30% tomando el año 1990 como base de inicio.

-*Protocolo al convenio de 1979 sobre contaminación transfronteriza a larga distancia, relativo a la reducción de la acidificación, la eutrofización y el ozono en la troposfera*, adoptado en Gotemburgo el 30 de noviembre de 1999, el cual tiene por objetivo el control y reducción de los niveles de ozono troposférico [19].

En Estados Unidos, la *Clean Air Act (CAA)* es la normativa que regula las emisiones de aire de fuentes fijas y móviles y su desarrollo es responsabilidad de la *Environmental protection Agency (EPA)* quien establece estándares ambientales de calidad del aire con el fin de proteger la salud pública y regular las emisiones de contaminantes atmosféricos tales como los COVs.

Particularmente, en Colombia existe el Decreto 948 de 1995 [20], Decreto 979 de 2006 [21], Resolución 601 de 2006 [22], Resolución 610 de 2010 [23] que establecen la normatividad de calidad del aire con el fin de garantizar un ambiente sano y minimizar los riesgos sobre la salud humana causados por la concentración de contaminantes en el aire. Por ejemplo, para el tolueno el nivel máximo permisible es de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por una semana, mientras que para el benceno es de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por un tiempo de exposición de un año [23].

1.2 Métodos de eliminación de COVs

Con el fin de cumplir las regulaciones establecidas para emisiones de Compuestos Orgánicos volátiles y teniendo en cuenta el impacto negativo que ejercen estas sustancias, es necesario implementar tecnologías que permitan su eficiente destrucción a un costo energético y económico razonable. Entre los sistemas más empleados para la eliminación de COVs se encuentran los procesos de tipo recuperativo como la condensación, la adsorción y la absorción, que se caracterizan por retener y concentrar los contaminantes de la corriente gaseosa sin transformarlos, de manera que se requiere un tratamiento posterior para su eliminación lo que en últimas, constituye una desventaja.

Existen también procesos de tipo destructivo para la eliminación de COVs como la incineración térmica, incineración catalítica y los sistemas biológicos, siendo las dos primeras las de mayor interés porque logran la transformación de COVs en productos

de menor impacto ambiental y la oxidación casi completa sin generación de residuos. La elección del sistema de control del compuesto orgánico depende en gran medida de las características fisicoquímicas del contaminante tales como toxicidad, corrosividad, combustibilidad, biodegradabilidad, presión de vapor, etc, así como de las características de la corriente contaminada (temperatura, presión, humedad, flujo, presencia de partículas), la eficiencia de remoción requerida y la posibilidad de recuperar y reutilizar el contaminante. La **Tabla 1-1** resume las principales tecnologías de control y el fundamento de cada una de ellas [24-26].

Tabla 1-1. Tecnologías aplicadas para el control de COVs

Método	Tecnología	Principio
Recuperativo	Condensadores	Los contaminantes gaseosos son removidos de la corriente gaseosa mediante el cambio de fase a líquido. Esto se logra incrementando la presión o reduciendo la temperatura o la combinación de ambas. No es recomendable para compuestos con punto de ebullición menor de 45°C ni para bajas concentraciones de COVs. La eficiencia de remoción es del 90%. Puede recuperarse el producto o el disolvente.
	Absorción	El contaminante es transferido del gas a un líquido absorbente gracias a un gradiente de concentración. Las soluciones absorbentes incluyen agua, NaOH, aminas y algunos hidrocarburos. La eficiencia depende de la solubilidad del COV a remover y requiere concentraciones elevadas del mismo. Útil para gases inorgánicos ácidos.
	Adsorción	Las moléculas de COVs son removidas de la corriente gaseosa y transferidas a la superficie sólida de un adsorbente donde son retenidos por fuerzas débiles electrostáticas. La eficiencia depende de la humedad, selectividad, temperatura, presión y presencia de partículas, entre otras. Requiere la regeneración del adsorbente lo que incrementa los costos.
	Oxidación térmica	Los contaminantes son oxidados a CO ₂ y H ₂ O en quemadores entre 700°C y 1000°C. Pueden emitirse además NO _x , CO, HCl y otros COVs peligrosos. Trata concentraciones en el rango entre 100-2000ppm.

Destructivo	Oxidación catalítica	Las emisiones son transformadas a CO ₂ y H ₂ O a temperaturas de operación que se encuentran entre los 300-450° C. El empleo de un catalizador permite disminuir la energía de activación para llevar a cabo la oxidación. Debido a las bajas temperaturas de operación, la formación de contaminantes tipo NO _x es limitada. Es la metodología recomendada para tratar concentraciones bajas del COV (entre 100 y 1000 ppm).
	Sistemas biológicos	Los contaminantes son mineralizados (CO ₂ , H ₂ O, S, SO ₄ , NO _x , HCl) por microorganismos que se encuentran inmovilizados o en suspensión. Los sistemas más comunes son biolavadores y biofiltros. El porcentaje de remoción de contaminantes se encuentra entre el 60-95% valores más bajos comparados con la oxidación térmica y catalítica (90-99%). Adicionalmente, los microorganismos son selectivos por lo que se requiere una mezcla de ellos para descomponer diversos contaminantes, lo cual es muy difícil y costoso [27].

La manera más común de tratar corrientes gaseosas de COVs es a través de la oxidación térmica y catalítica debido a su elevada eficiencia de remoción (alrededor del 99%). Sin embargo, la oxidación térmica suele ocurrir a elevadas temperaturas por lo que puede producir altos niveles de óxidos de nitrógeno (NO_x) que requerirán de un tratamiento posterior de la corriente. La oxidación catalítica disminuye las temperaturas de oxidación y en consecuencia, genera menor cantidad de NO_x. Teniendo en mente estas ventajas, la oxidación catalítica es la tecnología óptima para reducir drásticamente las emisiones de COVs. Sin embargo, la formulación catalítica no es fácil debido a la gran variedad de moléculas de COVs y a la naturaleza complicada de las mezclas de los mismos, lo que mantiene el interés en la búsqueda de nuevos materiales catalíticos que logren una mayor eficiencia en la eliminación de estos compuestos contaminantes.

1.3 Catalizadores para la oxidación de COVs

Los catalizadores mayoritariamente empleados en las reacciones de oxidación comprenden principalmente sistemas basados en metales nobles como el Pd, Pt y Au que son fases muy activas, y ciertos óxidos de metales de transición como el Fe, Co, Cu, Mn y Ni que pueden ser menos activos y presentar temperaturas de conversión superiores, pero que tienen la ventaja de ser más económicos y más resistentes al envenenamiento [28, 29].

1.3.1 Metales nobles como catalizadores

Los catalizadores a base de metales nobles (Pt, Pd y Au) suelen estar soportados sobre óxidos del tipo γ -Al₂O₃ o SiO₂. Aunque cualquiera de estos metales puede ser empleado como catalizador, el Pt y el Pd son los más utilizados en razón a que presentan las más bajas temperaturas de conversión (Light-off) en la oxidación de hidrocarburos y otras sustancias orgánicas. A nivel industrial, estos catalizadores son depositados en sistemas estructurados como monolitos o sistemas “honeycombs” que presentan ventajas como pequeñas pérdidas de carga, gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen y un flujo de gas uniforme[30].

A pesar de los elevados costos, los catalizadores a base de metales nobles son elegidos por su buena actividad catalítica y habilidad para ser regenerados. Diversos trabajos han reportado que la actividad catalítica de sistemas basados en metales nobles depende de algunos parámetros como la naturaleza del COV, el método de preparación, el tamaño de partícula y la naturaleza del soporte [30]. Por ejemplo, Papaefthimiou et al. [31] encontraron que en la oxidación catalítica de tres COVs, benceno, n-butanol y acetato de etilo, el catalizador más activo para la oxidación de benceno y n-butanol fue el Pt/YAl₂O₃. En contraste, el Pd resultó ser más activo en la oxidación de acetato de etilo llevando a cabo la oxidación total de este COV a CO₂ a temperaturas menores (~280°C para el Pd y ~350°C para el Pt).

La oxidación individual de benceno, tolueno, 1-hexeno y mezclas con monóxido de carbono se evaluó sobre Pt, Pd y Rh soportados sobre monolitos de cordierita [32]. El Pt presentó las menores temperaturas en la conversión individual de benceno. El Pd resultó más activo en la oxidación de tolueno mientras que el Rh, es el metal ideal para la oxidación de hexeno. Los resultados evidenciaron que cada metal exhibe un comportamiento diferente en la oxidación de diversos COVs ya sea de forma individual o en mezclas. Las diferentes tendencias de actividad sobre los metales fueron atribuidas a las fuerzas de adsorción-desorción de los reactantes sobre los diferentes metales.

Radic et al. [33] estudiaron el efecto del tamaño de partícula en catalizadores de Pt/Al₂O₃ para la oxidación de tolueno y hexano. Los resultados revelaron que el TOF para ambos COVs es 10 veces más alto para un tamaño de partícula de 15.5nm que para uno de 1.0 nm. Este comportamiento es atribuido a la disminución en la fortaleza del enlace Pt-O con el aumento del tamaño de partícula lo que implica la presencia de especies oxígeno más reactivo sobre la superficie de los átomos de Pt.

Los convertidores catalíticos de tres vías empleados en fuentes móviles que son capaces de llevar a cabo la transformación de CO, COVs y óxidos de nitrógeno simultáneamente son un ejemplo del empleo de catalizadores a base de metales nobles [34].

1.3.2 Óxidos mixtos como catalizadores

Los óxidos metálicos son generalmente menos activos que los metales nobles pero presentan ventajas como la mayor movilidad electrónica y una mayor resistencia a la

desactivación debido a sus altas áreas superficiales. Los óxidos son clasificados en la literatura de acuerdo a su estabilidad. Los óxidos más estables poseen un $\Delta H_{298}^{\circ} > 65$ kcal/mol O_2 como es el caso de Sc, Ti, V, Cr, Mn, los metales de tierras raras y los actínidos Ge, In, Sn, Zn, Al. Los óxidos de estabilidad intermedia muestran un $\Delta H_{298}^{\circ} 40 - 65$ kcal/mol O_2 que incluyen a los óxidos de Fe, Co, Ni, Cd, Sb, Pb y finalmente, los óxidos no estables como los metales nobles Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Au y Ag cuyo $\Delta H_{298}^{\circ} < 40$ kcal/mol O_2 . Esta clasificación permite asumir que los metales que no forman óxidos estables permanecen reducidos durante las reacciones de oxidación y emplean el oxígeno de la corriente gaseosa. Por el contrario, los óxidos con estabilidad alta e intermedia involucran el oxígeno de red para llevar a cabo la oxidación de los compuestos [1, 28]

Una característica común de los óxidos metálicos en la oxidación de COVs es la presencia de múltiples estados de oxidación que permiten la formación de ciclos redox en donde el metal es reducido por el COV y reoxidado por el oxígeno de la corriente [35]. Dentro de los óxidos metálicos empleados en la oxidación de COVs los óxidos de manganeso y cobalto son catalizadores promisorios en reacciones de oxidación debido a su capacidad de formar óxidos en diferentes estados de oxidación, su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y la óptima fortaleza del enlace M-O.

1.3.2.1 Óxidos de manganeso

Los óxidos de manganeso son considerados uno de los catalizadores más activos en la oxidación de COVs, puesto que han revelado eficiencia en procesos de oxidación de CO, acetato de etilo, tolueno, etanol y otros procesos de oxidación catalítica [5, 36-40].

Las propiedades catalíticas que poseen los óxidos de manganeso se atribuyen a la habilidad que tiene el metal de formar óxidos con diferentes estados de oxidación en un amplio rango de estequiometrias y sistemas cristalinos (β - MnO_2 , γ - MnO_2 , α - Mn_2O_3 , γ - Mn_2O_3 , α - Mn_3O_4 , y Mn_5O_8) y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina [35]. Debido a su lábil estado de oxidación, el Mn puede actuar como un agente reductor ($Mn^{2+} - e^- \rightarrow Mn^{3+} - e^- \rightarrow Mn^{4+}$) o como un agente oxidante ($Mn^{4+} + e^- \rightarrow Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$), actuando en ambos casos, como un componente activo de un sistema redox [41, 42].

Los óxidos de manganeso son reconocidos por exhibir una elevada actividad catalítica en la oxidación de compuestos orgánicos. Baldi M. et al [43] reportaron que la oxidación completa de hidrocarburos, alcoholes, y compuestos carboxílicos de tres carbonos se logra eficientemente a temperaturas $< 673K$ sobre Mn_3O_4 siendo el CO_2 el único producto de oxidación. Así mismo, encontraron que en la oxidación de propano y propeno los óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 obtenidos por coprecipitación fueron más activos y selectivos que cuando emplearon Fe_2O_3 , resultado atribuido principalmente a la alta actividad redox de los iones Mn comparados con los de los iones de Fe. Lahousse y colaboradores [44] realizan una comparación entre los óxidos de manganeso y catalizadores de metales nobles en la remoción de COVs, encontrando que los óxidos de manganeso, principalmente γ - MnO_2 , revela propiedades importantes en la remoción de los mismos, siendo incluso más activo que los metales nobles.

Diversos estudios han mostrado que los catalizadores donde existen átomos de manganeso con más de un estado de oxidación son más activos en las reacciones de combustión que aquellos que presentan un solo estado de oxidación, principalmente debido al intercambio de electrones d-d que controlan la disponibilidad de los mismos en el material [29, 35, 42]. Kim y colaboradores [45] demostraron que en la combustión de benceno y tolueno la secuencia en la actividad catalítica sigue el orden $Mn_3O_4 > Mn_2O_3 > MnO_2$ la cual se correlaciona con el estado de oxidación del manganeso y la movilidad de oxígeno en el catalizador. Los autores encontraron en los estudios por TPR- H_2 , que el Mn_3O_4 exhibe las temperaturas de reducción más bajas lo que se traduce en una alta movilidad de oxígeno en el catalizador y por tanto, en una elevada actividad catalítica.

Otra propiedad de los óxidos de manganeso que potencia su desempeño catalítico, se asocia a la formación de estructuras sólidas amorfas o poco cristalinas que al poseer defectos tipo vacancias, favorecen las reacciones de oxidación. Teniendo en cuenta lo anterior, la actividad de los óxidos de manganeso se explica por: a) la existencia del par Mn^{3+} - Mn^{4+} b) la baja cristalinidad de los óxidos y c) la generación de grupos OH por vacancias de Mn^{4+} [36].

La mezcla de MnO_x con otros óxidos, conduce a cambios estructurales que pueden estabilizar la fase más activa además de aumentar su capacidad redox. Por ejemplo, Kovanda et al [46] encuentran que materiales de Co-Mn-Al y Co-Mn-Al -Mg preparados a partir de hidrotalcitas con las mayores relaciones de Co+Mn/Mg+Al son las más activas en la oxidación de etanol. Asimismo, Lamonier et al [47] reportan que materiales de Mn-Co-Al presentan elevada área superficial, óptimas propiedades redox y son muy eficientes en la oxidación de tolueno.

1.3.2.2 Óxidos de cobalto

El óxido de cobalto (Co_3O_4) es uno de los óxidos más activos en la oxidación de COVs. Su actividad catalítica en procesos de oxidación es atribuida a su bajo valor de ΔH de vaporización de O_2 que se traduce en una débil fortaleza del enlace Co-O y una fácil interacción y desorción del oxígeno de red [48-51]. No obstante, una de las principales desventajas de utilizar óxidos de cobalto como catalizador se asocia a su baja estabilidad térmica que conduce a la sinterización de las partículas del óxido de cobalto y en consecuencia, a una disminución del área superficial [52]. De esta manera, si es posible potencializar la reactividad del óxido de cobalto por aumento de su área superficial o por modificación de otras características, éste óxido podría ser considerado una alternativa para remplazar los sistemas basados en metales nobles. Por ejemplo, la dispersión metálica en catalizadores de Co puede ser mejorada empleando complejos como el EDTA que debido a la habilidad acomplejante de los ligandos con especies de Co, previene la agregación del metal en partículas más grandes conduciendo a catalizadores más dispersos y más activos en oxidaciones de moléculas complejas como el tolueno [53].

1.3.2.3 Mecanismo de reacción de oxidación de COVs

Es generalmente aceptado que la oxidación catalítica de COVs sobre óxidos metálicos se lleva a cabo a través de un mecanismo redox conocido como Mars Van Krevelen en donde ciclos de oxidación y reducción sobre la superficie del catalizador ocurren constantemente.

El mecanismo de Mars Van Krevelen comprende las siguientes etapas:

1. Adsorción del compuesto orgánico sobre la superficie del catalizador.
2. Transferencia de los oxígenos de red de la superficie del óxido a la molécula adsorbida, produciendo óxidos de carbono y agua.
3. Migración de los oxígenos de la estructura del óxido (bulk) hacia las vacancias de oxígeno generadas tras la transferencia de oxígeno a la molécula.
4. Finalmente, el oxígeno de la corriente gaseosa llena las vacancias estructurales generadas por la migración del oxígeno del paso anterior.

De manera general, el mecanismo Mars Van Krevelen es ilustrado en la **Figura 1- 3** en donde la sustancia a ser oxidada reduce al catalizador el cual es posteriormente reoxidado por el oxígeno del aire manteniéndose así un ciclo redox [54].

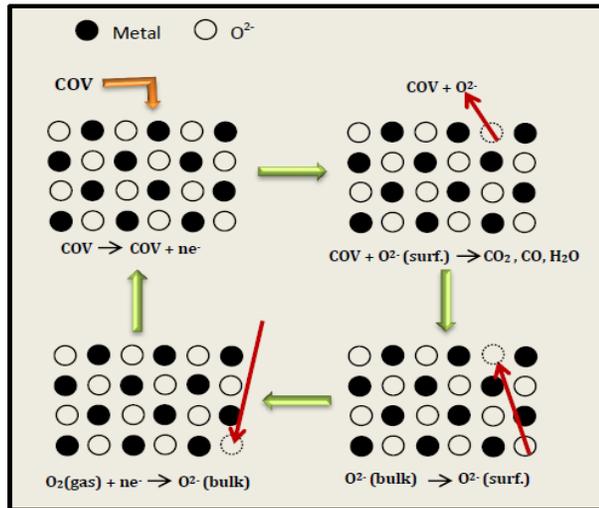


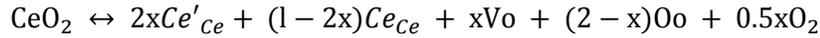
Figura 1- 3. Mecanismo Mars Van Krevelen

1.3.2.4 Promotores. Óxido de cerio

La adición de promotores a los catalizadores contribuye a un aumento en la dispersión de los sitios activos, al control del crecimiento del cristal, a la movilidad de oxígeno y por tanto, a un aumento en la actividad catalítica en reacciones de oxidación [45, 55, 56].

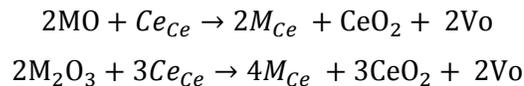
El óxido de cerio tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras como la fluorita y bajo condiciones redox, su estado de oxidación puede variar de 3+ a 4+. Su empleo como promotor o como componente activo en varios sistemas catalíticos se debe principalmente a la habilidad de cambiar de estado de oxidación ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno por su naturaleza no estequiométrica. De hecho, las propiedades redox del cerio conducen a la generación de vacancias de oxígeno y por tanto, a una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno que contribuye a mejorar la resistencia térmica de los soportes, la dispersión metálica y en el caso de sistemas basados en metales nobles, a mejorar la oxidación –reducción y disminuir la formación de coque sobre la superficie de los catalizadores[57].

La capacidad de almacenamiento de oxígeno del óxido de cerio que está asociada con el proceso redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ puede ser entendida en términos de los defectos intrínsecos o extrínsecos presentes en el CeO_2 . Los defectos intrínsecos del óxido de cerio son producto de la formación de vacancias de oxígeno bajo la reducción del cerio como se muestra en la siguiente reacción:



La reacción implica que x moles de vacancias de oxígeno (Vo) son formadas tras la remoción de x moles de oxígeno de la red (Oo), llevando a 2-x moles de aniones O^{2-} (Oo) de su posición original y 2x moles de Ce^{3+} formadas (Ce'_{Ce})dejando 1-2x moles de Ce^{4+} (Ce_{Ce}).

De otro lado, los defectos extrínsecos se atribuyen a la creación de vacancias de oxígeno que compensan la carga generada por la introducción de cationes bi o trivalentes que sustituyen al Ce en el óxido; la reacción general puede escribirse como:



Donde M es el catión bi o trivalente, Ce_{Ce} es el Ce presente en la red y M_{Ce} es el catión que ocupa el sitio del Ce en la red después de ser dopado [58, 59].

Teniendo en cuenta la habilidad del CeO_2 para liberar y almacenar oxígeno, resulta de gran interés el empleo de este óxido como promotor de sistemas catalíticos basados en óxidos mixtos por permitir más oxígeno disponible en procesos de oxidación, y mejorar la actividad catalítica y la estabilidad térmica en óxidos mixtos, como ha sido reportado en el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ para la oxidación de CO [48]. Tang, et al. [49] revelan que la adición de Ce resulta en una buena resistencia a la sinterización del óxido de cobalto, por los efectos combinados del óxido de cobalto y del cerio.

Igualmente, se ha reportado que los sistemas Co-Ce son más activos que el Co_3O_4 , en donde la actividad catalítica, las propiedades texturales, la dispersión de la fase activa y la reducción del Co_3O_4 son fuertemente modificadas y potenciadas por la interacción con el cerio [60, 61].

En sistemas de óxidos de manganeso se ha encontrado que la adición de Ce conduce a mejores desempeños catalíticos en procesos de oxidación. Por ejemplo, Liu et al. [62]

encontraron que en óxidos de Mn-Ce preparados por “flame spray pyrolysis” la adición de 12.5% de Ce permite obtener un catalizador altamente activo en la oxidación de benceno a bajas temperaturas ($T_{95} \sim 260$ °C), comparado con los óxidos puros de CeO_2 y Mn_3O_4 que exhiben una actividad pobre en el rango de 180°C a 400°C. La presencia de Ce, facilita la movilidad de oxígeno en el ciclo redox.

En sistemas de catalizadores soportados (Mn-ALPILC) se evidenció que la adición de pequeñas cantidades de Ce resulta en una fuerte interacción de MnO_x y CeO_2 permitiendo una fácil reducción del Mn e incrementando la movilidad de oxígeno, lo que promueve la oxidación de benceno a menores temperaturas que las obtenidas con los óxidos puros [63].

1.4 Síntesis de catalizadores para la oxidación de COVs

Los métodos de preparación de catalizadores tienen una gran influencia sobre las propiedades texturales, morfológicas, estructurales y catalíticas de los sólidos. Por esta razón, el objetivo en la preparación de catalizadores es optimizar las condiciones de síntesis para obtener materiales con estructura cristalina, área superficial y desempeño catalítico deseados y lograr materiales ricos en defectos los cuales pueden resultar muy útiles en reacciones de oxidación.

Numerosos métodos de síntesis han sido empleados para la preparación de óxidos metálicos [64-71] siendo la coprecipitación uno de los métodos más utilizados para la generación de hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos por las características únicas que presentan [72, 73]. Con el fin de igualar o superar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los óxidos obtenidos a través del empleo de la coprecipitación, en el desarrollo de este trabajo se empleó la autocombustión. Los principios teóricos de estas dos metodologías se presentan a continuación.

1.4.1 Coprecipitación

La precipitación es el proceso en el cual se forma una fase sólida a partir de una solución homogénea una vez se alcanza la supersaturación del soluto. Adicionalmente, puede definirse como la formación de un sólido que es inducido por la adición de un agente precipitante que provoca una reacción química o disminuye la solubilidad de la sustancia a precipitar.

En la precipitación se involucran dos pasos principalmente: la nucleación y el crecimiento. En el proceso de nucleación se lleva a cabo la formación de pequeñas partículas de la nueva fase las cuales son estables bajo las condiciones de precipitación, y durante el crecimiento, se favorece la aglomeración de las partículas.

El proceso general de la formación de un sólido a partir de una disolución se indica en la **Figura 1-4** a partir del comportamiento de la concentración del precursor con el tiempo.

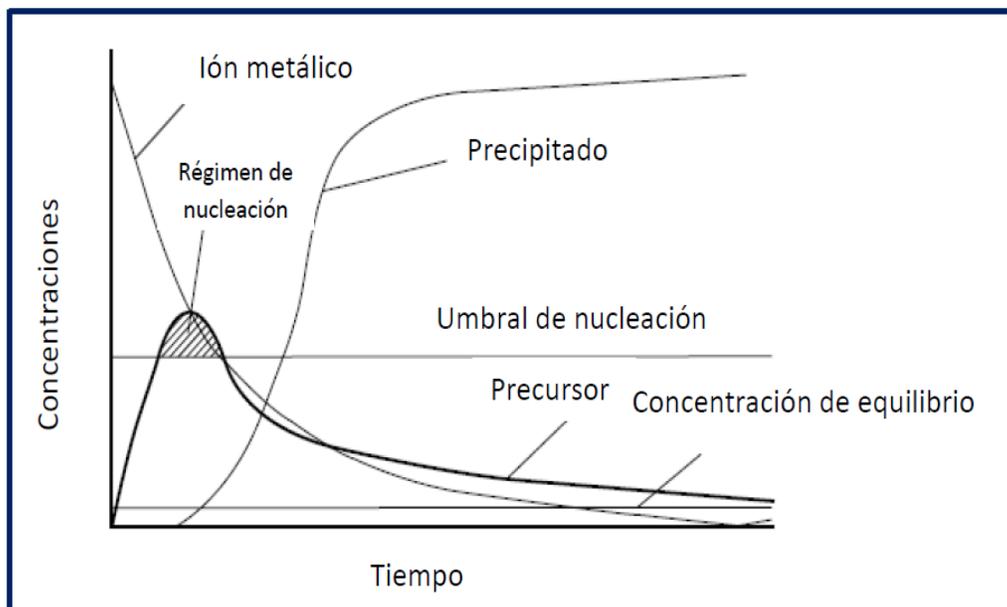


Figura 1-4. Esquema de formación de un producto sólido

Como se observa en la figura, cuando la concentración del precursor excede el umbral de nucleación, la precipitación del producto inicia consumiendo el precursor por nucleación y crecimiento. Los núcleos nuevos solo se forman en el área sombreada[74].

El término coprecipitación es empleado para definir la precipitación simultánea de dos componentes. Esta metodología resulta ser de gran interés en la síntesis de materiales debido a las características que presentan los productos finales, tales como una distribución homogénea, buena dispersión de los componentes del catalizador y la posibilidad de crear precursores que pueden convertirse en catalizadores activos, como es el caso de las hidrotalcitas, que proveen propiedades interesantes a los óxidos formados a través de su descomposición térmica.

Dos rutas para llevar a cabo la coprecipitación pueden darse dependiendo de las características del producto formado. En el primer caso, ocurre una precipitación secuencial de los reactivos de partida de manera separada, la cual ocurre si existe una gran diferencia de solubilidad de los productos de los componentes involucrados. Los precipitados formados presentan una composición no homogénea y sus óxidos mixtos, solo logran una homogeneidad cuando son sometidos a calcinaciones a elevadas temperaturas.

El segundo caso, involucra la formación por coprecipitación de un compuesto químico bien definido que sirve como precursor para la obtención del catalizador deseado bajo tratamientos térmicos moderados. Esta ruta es preferida cuando se requiere una mezcla íntima entre los componentes.

Dentro de estos últimos se encuentra la obtención de precursores tipo hidrotalcita que conducen a la formación de óxidos mixtos con excelentes propiedades catalíticas [70, 74].

Hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos

Los hidróxidos de doble capa (LDH o Layered double hydroxides) también conocidos como arcillas aniónicas o compuestos tipo hidrotalcita (HT) representan un grupo de materiales laminares sintéticos cuya fórmula general puede ser expresada como $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$, donde M^{2+} y M^{3+} representan cationes divalentes y trivalentes respectivamente, A^{n-} un anión y x que debe encontrarse en el intervalo entre 0.2 y 0.33 para preservar la estructura; si x se encuentra fuera de este rango, pueden formarse hidróxidos u otros compuestos [75, 76].

La estructura de la hidrotalcita está relacionada con la de la brucita $Mg(OH)_2$ en donde el Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo y los octaedros generados comparten sus caras formando láminas bidimensionales, que se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals. El reemplazo de algunos cationes por ejemplo Mg^{2+} por Al^{3+} , crean cargas positivas que son compensadas por la presencia de aniones en el espaciado interlaminaar (**Figura 1-5**) formando la estructura hidrotalcita. La fórmula química de la hidrotalcita puede ser descrita como $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ y abreviada como $[Mg-Al-CO_3]$ [77].

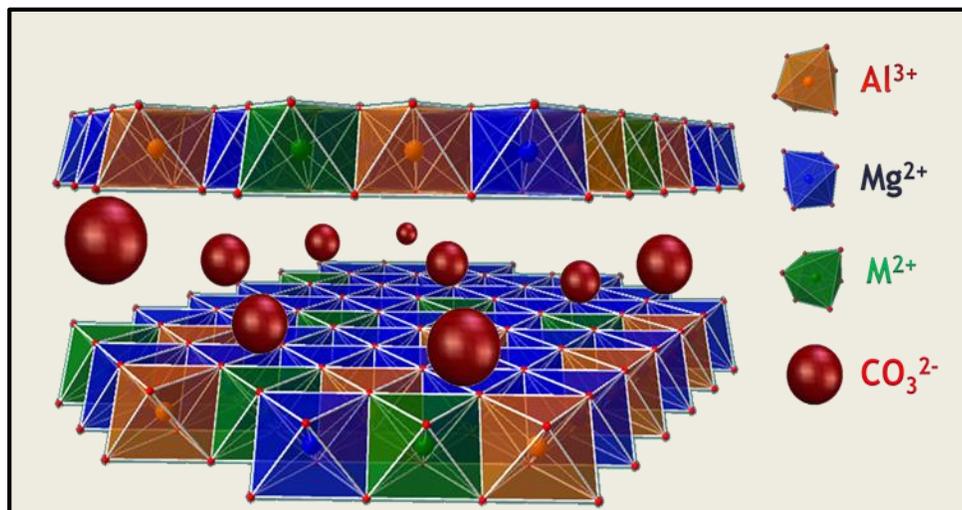
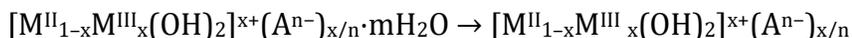


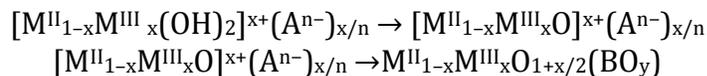
Figura 1-5. Estructura de hidróxidos de doble capa

Los cationes M^{2+} y M^{3+} presentados en la **Tabla 1-2** son capaces de reemplazar completa o parcialmente a los iones Mg^{2+} y Al^{3+} dentro de la estructura laminar formando materiales LDH de diferente composición. La descomposición térmica de las hidrotalcitas permite la obtención de óxidos mixtos con importantes aplicaciones industriales que involucran el empleo de catalizadores. La descomposición de la estructura hidrotalcita de Mg, Al puede ocurrir fundamentalmente en tres pasos [75, 77]:

1. Deshidratación: Remoción del agua adsorbida y eliminación del agua presente en las interláminas (100-250°C).

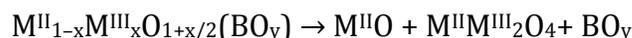


2. Deshidroxilación y descomposición del anión: colapso de la estructura hidrotalcita (350-450°C).



(BO_y) describe las especies formadas por la descomposición del anión.

3. Formación del óxido: Formación del óxido MgO (~ 450°C) y óxidos mixtos tipo espinela (M^{II}M^{III}₂O₄) a T >700°C.



Elevadas áreas superficiales (100-300 m²/g), interdispersión homogénea de los elementos, dispersión de la fase activa, efectos sinérgicos y carácter básico asociado a la presencia de pares ácido-base (O²⁻-M⁺) y oxígeno terminales O²⁻, son algunas de las propiedades más interesantes de los óxidos mixtos logrados con el empleo de precursores tipo hidrotalcita [72, 78-81].

Tabla 1-2 Radio iónico de algunos cationes divalentes y trivalentes capaces de reemplazar el Al y el Mg en la hidrotalcita [75].

M ^{II}	Radio (nm)	M ^{III}	Radio (nm)
Fe	0.061	Al	0.054
Co	0.065	Co	0.055
Ni	0.069	Fe	0.055
Mg	0.072	Mn	0.058
Cu	0.073	Ga	0.062
Mn	0.083	Ru	0.068

La obtención de óxidos metálicos a través de precursores tipo hidrotalcita puede ser llevado a cabo por diversas metodologías en función de la composición requerida. Dentro de los principales métodos de síntesis se encuentran la coprecipitación, el intercambio aniónico, método sol gel, la reconstrucción del óxido mixto en presencia de aniones cuando la hidrotalcita ha sido calcinada a temperaturas menores a 500°C, y el empleo de microemulsiones para la obtención de óxidos mixtos con tamaños de partícula en el orden de los nanómetros, siendo el método de coprecipitación el más ampliamente usado [78, 82-85].

Si bien la coprecipitación es una técnica muy importante en la preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos, la necesidad de separar el producto después de la precipitación, los largos tiempos de síntesis y la adición de grandes cantidades de agua, sales o agentes precipitantes, constituyen las principales desventajas de esta metodología, por lo que se hace necesario explorar nuevas rutas de síntesis que

permitan obtener, en menores tiempos y menor cantidad de pasos, materiales con iguales o mejores propiedades que las logradas por esta ruta de preparación.

1.4.2 Autocombustión

Los métodos de preparación de catalizadores tienen una gran influencia sobre las propiedades texturales, morfológicas, estructurales y catalíticas de los sólidos [64, 65, 67]. Por esta razón, la meta en la síntesis de catalizadores es optimizar las condiciones de preparación para obtener materiales con estructura cristalina, área superficial y desempeño catalítico deseados y lograr materiales ricos en defectos los cuales pueden resultar muy útiles en diversas reacciones [68, 86, 87].

Como ya se mencionó, numerosos métodos de síntesis han sido empleados en la preparación de óxidos metálicos (coprecipitación, impregnación, sol-gel, entre otros [66, 69, 88, 89]). Sin embargo, estos métodos son sensibles a los cambios de pH, consumen mucho tiempo y algunas veces requieren precursores costosos. Es así como la preparación de óxidos mixtos vía autocombustión resulta un método atractivo, sencillo y versátil que permite la obtención de sólidos con pureza elevada en tiempos cortos y bajos costos. Además, el material tiene mayor resistencia a la sinterización, aumento del área superficial, generación de porosidad y mayor acceso a los sitios activos [90-99].

Comparado con los métodos tradicionales, la autocombustión tiene ventajas como la de mantener una relación estequiométrica precisa (implica que el oxígeno contenido en el oxidante reaccione completamente para oxidar o consumir todo el combustible), una distribución homogénea de los componentes, bajos costos y tiempos muy cortos de reacción [100-104].

Las siguientes características contribuyen a las propiedades únicas de los productos sintetizados: i) el medio inicial de reacción (solución acuosa) permite la mezcla de los reactantes a nivel molecular, permitiendo una precisa y uniforme formulación de la composición deseada ii) las altas temperaturas de reacción aseguran productos con alta pureza y cristalinidad iii) la corta duración del proceso y la formación de varios gases inhibe el crecimiento del tamaño de partícula, y favorece la síntesis de sólidos con altas áreas específicas [105, 106]. Adicionalmente, hay una completa o parcial eliminación de la energía externa para la síntesis por utilización del calor interno liberado en la reacción química, y no se requieren procesos térmicos posteriores [89, 107].

El proceso de autocombustión se basa en sistemas en donde los reactivos reaccionan exotérmicamente cuando alcanzan la ignición y sostienen la onda de combustión. Las temperaturas de combustión pueden ser muy altas ($\sim 5000\text{K}$) y la velocidad de la onda de combustión es muy rápida ($\sim 25\text{cm/s}$). Los gradientes extremos de temperatura y la rápida velocidad de enfriamiento asociada con la reacción, permiten la generación de productos muy estables y con gran concentración de defectos [108].

La **Figura 1-6** muestra un esquema general de la onda de combustión que permite la obtención de los óxidos mixtos en la autocombustión [109].

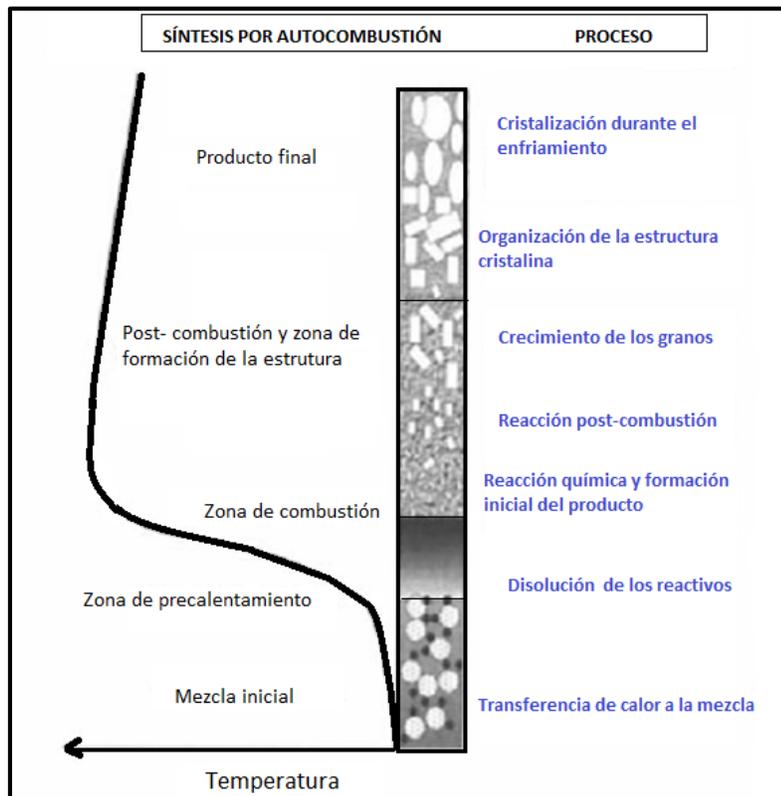


Figura 1-6. Esquema general del proceso de formación de óxidos durante la autocombustión [108]

Dentro de los principales parámetros que influyen en el éxito de la reacción se tienen: temperatura de ignición, tipo de combustible y relación combustible-oxidante. Así mismo, la estructura y textura de los sólidos depende estrechamente de la temperatura de combustión que a su vez, es función de la naturaleza del combustible y de la relación combustible-oxidante [24, 110, 111].

Entre los factores que afectan la temperatura de combustión se encuentran:

- La entalpía de combustión: con el incremento de la cantidad de combustible aumenta el calor liberado y por lo tanto, aumenta la temperatura de combustión.
- Duración de la combustión: Tiempos cortos de reacción conducen a altas temperaturas debido a que el calor producido es disipado en cortos tiempos sobre los productos. La duración de la combustión es afectada principalmente por el contenido de combustible; entre más cercano al valor estequiométrico, más corto es el proceso [100].
- Cantidad de gases involucrados: Los gases liberados durante la combustión que son principalmente CO_2 , H_2O y N_2 [67, 102, 112] disipan el calor e impiden un

aumento de la temperatura y evitan problemas como el crecimiento de cristal y el contacto interpartícula [95, 113-115].

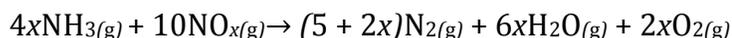
Para que la combustión ocurra, debe llevarse a cabo una reacción redox entre un combustible y un oxidante [92]. En general, los nitratos actúan como oxidantes además de ser precursores de cationes, y los compuestos orgánicos como urea, glicina, ácido cítrico son usados como combustibles [20]. Los nitratos son elegidos como precursores de metales porque tras su descomposición térmica liberan oxígeno in situ que puede reaccionar con el carbono presente en el combustible y así generar el proceso de autocombustión.

Un buen combustible no debe reaccionar violentamente ni producir gases tóxicos, y debe actuar como agente complejante para cationes aumentando su solubilidad y previniendo la precipitación selectiva de estos cuando el agua es evaporada. Debe ser igualmente económico [67, 109]. Generalmente, la urea es elegida como combustible dado que es más económica y está disponible comercialmente, sin embargo, presenta como inconveniente la emisión de gases como el NO_x y el NH₃ [66, 112-114].

Típicamente la autocombustión involucra una reacción autosostenida de una solución de nitratos y diferentes combustibles que pueden ser clasificados basados en su estructura química y grupos funcionales. La reacción entre el combustible y las especies que contienen oxígeno provenientes de la descomposición de los nitratos, proporcionan las condiciones necesarias para una rápida interacción entre los constituyentes a altas temperaturas generando calor y gases.

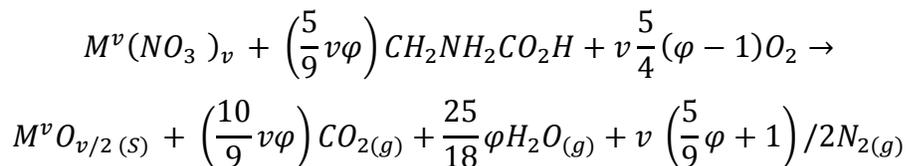
Erri et al [116] y Deshpande et al [117] emplean combustibles con diferente grupo funcional para obtener óxidos de hierro (III). Los ligandos investigados fueron -NH₂, -OH, -COOH usando glicina y ácido cítrico como combustibles. La actividad del ligando tipo NH₂ fue más alta comparada con los otros dos grupos, lo que explica que la glicina sea un mejor combustible que el ácido cítrico el cual involucra -OH y -COOH.

Se ha establecido que los combustibles con un grupo amino en su estructura pueden descomponerse hasta amonio a bajas temperaturas y reaccionar con los NO_x generados de la descomposición de los nitratos, acelerando la combustión como se ilustra a continuación:



la energía liberada por esta oxidación-reducción provoca que la reacción de combustión sea acelerada. [95]

La reacción de autocombustión empleando nitratos metálicos y glicina como combustible es descrita en el siguiente esquema general:



Donde M es un metal de valencia v y φ es el oxígeno requerido para la oxidación completa del combustible. Cuando $\varphi=1$ no requiere oxígeno atmosférico y, $1 < \varphi < 1$, indica condiciones ricas y pobres en oxígeno respectivamente [97].

Efecto del combustible y de la relación combustible/oxidante (C/O) sobre las propiedades de los materiales.

Sólidos de alumina-zirconia fueron obtenidos por autocombustión empleando como combustibles ácido cítrico, ácido oxálico y urea. Los tamaños de partícula obtenidos fueron 59nm, 95nm y 50nm respectivamente. Además, las fases presentes en los sólidos fueron α -Al₂O₃ y t-ZrO₂ cuando se tenía ácido cítrico y ácido oxálico y las fases α -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, γ Al₂O₃, t-ZrO₂, y m-ZrO₂ cuando el combustible fue la urea. Estos resultados demuestran que el tipo de combustible es determinante en la formación de fases y las propiedades de los materiales resultantes [118, 119].

Con el fin de evaluar el efecto que tiene la relación C/O en la síntesis de óxidos mixtos, Zavyalova et.al [67] sintetizan una serie de catalizadores de Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ para la oxidación de metano empleando diversos combustibles. La influencia de varios combustibles como urea, ácido cítrico, glicina y glicerina fue evaluada. Los sólidos con relación equimolar de nitrato/glicina revelaron la actividad más alta comparada con los catalizadores preparados por la descomposición térmica del nitrato de cobalto.

En la búsqueda por controlar el tamaño de partícula y la microestructura de los productos de autocombustión, recientes estudios se han enfocado en el efecto que tiene la relación C/O sobre estas propiedades[120]. Por ajuste de la relación combustible/oxidante es posible controlar la temperatura de la llama y por tanto, el tamaño de partícula. Como ha sido reportado por Ling Wu et al. [121] en la síntesis de nanopartículas hexagonales y ortorómbicas de YFeO₃ controlando la relación combustible/oxidante (C/O) en valores de 1.7,1.3 y 1.0 de glicina-nitrato, la temperatura de la llama es cercana a los 1450°C, 1320°C and 1000°C, respectivamente. Los resultados revelaron sólidos con altas áreas superficiales, formación de macroporos, pequeños tamaños de partícula y abundante oxígeno adsorbido. Igualmente, catalizadores tipo perovskita han sido exitosamente preparados por autocombustión para la oxidación de metano [115].

Deshpande et al [117] sugieren que una apropiada relación combustible/oxidante resulta en catalizadores de óxidos de hierro con diferente composición. Adicionalmente, el empleo de combustibles y oxidantes complejos (mezclas) permite el control de la composición y propiedades del producto final. Mokkelbost et al. [113] reportan por ejemplo que la correcta elección de la relación oxidante /combustible produce nanopartículas de cerio con menor aglomeración.

Glicina en la autocombustión.

La glicina es elegida como combustible en reacciones de combustión por su alto punto de fusión y calor de combustión más negativo si se le compara con el ácido cítrico y la urea[86].

La glicina actúa como agente acomplejante para varios iones metálicos debido a los grupos carboxílico y amino que se encuentran dentro de su estructura (**Figura 1- 7**). De ésta forma, el carácter zwitteriónico de la glicina permite acomplejar efectivamente iones metálicos de diferentes tamaños iónicos con lo cual, se evita su precipitación manteniendo una composición homogénea entre los constituyentes [100, 112, 122].

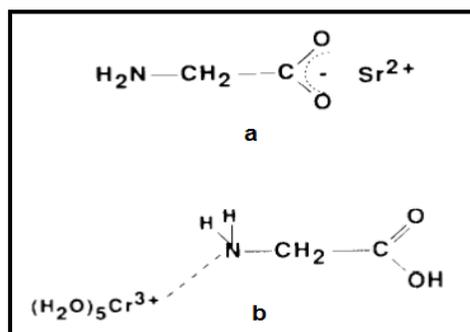


Figura 1-7. Formación del complejo metal-glicina a) Empleando el extremo carboxílico b) empleando el extremo amino [112]

Óxidos simples o mixtos pueden ser sintetizados de manera rápida usando autocombustión con glicina-nitrato. El método produce inmediatamente sólidos con altas áreas específicas, composiciones homogéneas y bajos niveles de carbón residual, debido a que la reacción ocurre de manera auto-sostenida y a altas temperaturas [112].

Óxidos tipo perovskita $\text{LaMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ fueron preparados por cinco métodos diferentes, autocombustión glicina -nitrato, sol-gel, co-precipitación, autocombustión con urea y tratamiento hidrotérmico. El catalizador sintetizado por el método glicina-nitrato reveló la mejor actividad catalítica en la combustión de metano y adicionalmente, presentó el menor tamaño de cristal (12.4nm), mayor área superficial y alta concentración de especies Mn^{4+} sobre la superficie, lo que llevó a la creación de más especies oxígeno superficiales reactivas y móviles [66].

Ianos et al [123] mostraron que los nitratos metálicos exhiben un comportamiento diferente con varios combustibles (urea, glicina y alanina). Mientras la urea resultó ser el combustible más adecuado para $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, la alanina fue el mejor combustible para $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la glicina fue capaz de reaccionar con ambos nitratos formando sólidos amorfos. El empleo de un solo combustible llevó a la formación de sólidos amorfos mientras que la mezcla de combustibles permitió la obtención de nanocristales de MgAl_2O_4 puros.

1.5 Conclusiones

Los óxidos mixtos son los catalizadores más empleados en la eliminación de COVs. La modulación de las propiedades a través de los métodos de síntesis resulta de gran interés en el campo de la catálisis ambiental, ya que de esta manera es posible obtener materiales activos, más selectivos y estables, que permitan la eliminación total de estos contaminantes a menores temperaturas de reacción.

Los óxidos mixtos obtenidos a partir de precursores tipo hidrotalcita presentan características únicas tales como distribución homogénea de los iones metálicos, altas áreas superficiales y buena estabilidad térmica que constituyen propiedades importantes en catalizadores para la oxidación total de COVs.

El panorama general descrito en el presente capítulo indica que el empleo de la autocombustión ofrece una alternativa muy promisoría para la obtención de óxidos mixtos que presenten iguales o mejores características que los óxidos alcanzados con precursores tipo hidrotalcita, y con gran potencial en reacciones de oxidación. La disminución considerable en los tiempos de síntesis y las propiedades finales de los materiales obtenidos tales como el tamaño de partícula, las fases formadas, las propiedades texturales y el bajo contacto interpartícula, son las características más importantes que ofrece la autocombustión como método de síntesis.

Teniendo en cuenta el contexto descrito, en la presente tesis doctoral se propone la síntesis de catalizadores preparados por autocombustión que contengan las fases activas Mn y Co, las cuales se encuentran dentro los metales de transición más eficientes para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

1.6 Referencias

1. T.Garetto, I. Legorburu, and M. Montes, in *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. 2008, CYTED: Madrid, España.
2. Environmental Protection Agency (EPA). Volatile Organic Compounds (VOCs). Disponible en: <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>.
3. Environmental Protection Agency (EPA). Air Quality Trends. Disponible en: <http://www.epa.gov/airtrends/aqtrends.html#comparison>.
4. Koppmann, R., *Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, in *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, K. Timmis, Editor. 2010, Springer Berlin Heidelberg. p. 267-277.
5. Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **370**(0): p. 167-174.

6. Ivanova, S., A. Pérez, M.Á. Centeno, and J.A. Odriozola, *Chapter 9 - Structured Catalysts for Volatile Organic Compound Removal*, in *New and Future Developments in Catalysis*, S.L. Suib, Editor. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 233-256.
7. Departamento Administrativo Nacional de Estadística. Disponible en: <http://www.dane.gov.co/files/investigaciones/pib/ambientales/inambiente/1EMISIONESINDUSTRIALES.xls>.
8. Departamento Administrativo Nacional de Estadística. Disponible en: <http://www.dane.gov.co/files/investigaciones/pib/ambientales/inambiente/2EMISIONESFUENTESMOVILES.xls>.
9. Environmental Protection Agency (EPA). Toxicological review of toluene, Disponible en: <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0118tr.pdf>.
10. Environmental Protection Agency (EPA). Toluene Fact Sheet [en línea]. Disponible en http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/f_toluen.txt.
11. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la República de Colombia. Disponible en: <http://www.minambiente.gov.co/documentos/Guia25.pdf>.
12. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Exposure Limits. Disponible en: <https://www.osha.gov>.
13. Ernstgård, L., BengtWarholm, Margareta Johanson, Gunnar, *Sex differences in the toxicokinetics of inhaled solvent vapors in humans 2. 2-propanol*. Toxicology and Applied Pharmacology, 2003. **193**(2): p. 158-167.
14. Ordóñez, S., L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, and F.V. Díez, *Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **38**(2): p. 139-149.
15. Beauchet, R., J. Mijoin, I. Batonneau-Gener, and P. Magnoux, *Catalytic oxidation of VOCs on NaX zeolite: Mixture effect with isopropanol and o-xylene*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **100**(1-2): p. 91-96.
16. He, C., P. Li, J. Cheng, Z.-P. Hao, and Z.-P. Xu, *A Comprehensive Study of Deep Catalytic Oxidation of Benzene, Toluene, Ethyl Acetate, and their Mixtures over Pd/ZSM-5 Catalyst: Mutual Effects and Kinetics*. Water, Air, & Soil Pollution, 2010. **209**(1-4): p. 365-376.
17. Sanz, O., J.J. Delgado, P. Navarro, G. Arzamendi, L.M. Gandía, and M. Montes, *VOCs combustion catalysed by platinum supported on manganese octahedral molecular sieves*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **110**(0): p. 231-237.
18. Campesi, M.A., N.J. Mariani, S.P. Bressa, M.C. Pramparo, B.P. Barbero, L.E. Cadús, G.F. Barreto, and O.M. Martínez, *Kinetic study of the combustion of ethanol and ethyl acetate mixtures over a MnCu catalyst*. Fuel Processing Technology, 2012. **103**(0): p. 84-90.
19. *Directiva 1999/13/CE del consejo del 11 de marzo de 1999 relativa a las limitaciones de las emisiones de compuestos organicos volátiles debido al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. Diario oficial de las comunidades europeas.*

20. Ministerio del medio ambiente, Decreto 948 de 1995. Disponible en: http://www.invemar.org.co/redcostera1/invemar/docs/ley/Decreto_948_1995.PDF.
21. Decreto 979 de 2006. Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=19973>.
22. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=19983>.
23. Resolución 610 de 2010 Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=39330#3>.
24. González, B.C., et al., *Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas*. 2003, México D.F: Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT).
25. EPA, *U.S. EPA Handbook: Control Technologies for Hazardous Air Pollutants*. 1991, EPA/625/6-91/014: Cincinnati.
26. Brown, K.B.S.a.C.A., *Air Pollution Control Technology Handbook*. CRC 2002.
27. Khan, F.I. and A. Kr. Ghoshal, *Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000. **13**(6): p. 527-545.
28. Spivey, J.J., *Complete catalytic oxidation of volatile organics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987. **26**(11): p. 2165-2180.
29. Li, W.B., J.X. Wang, and H. Gong, *Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts*. Catalysis Today, 2009. **148**(1-2): p. 81-87.
30. Liotta, L.F., *Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **100**(3-4): p. 403-412.
31. Papaefthimiou, P., T. Ioannides, and X.E. Verykios, *Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **13**(3-4): p. 175-184.
32. Patterson, M.J., D.E. Angove, and N.W. Cant, *The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C6 to C8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **26**(1): p. 47-57.
33. Radic, N., B. Grbic, and A. Terlecki-Baricevic, *Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al2O3 catalysts: Platinum crystallite size effect*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **50**(3): p. 153-159.
34. Heck, R.M. and R.J. Farrauto, *Automobile exhaust catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **221**(1-2): p. 443-457.
35. Fierro, J.L.G., ed., *Metal Oxides, Chemistry and Applications*. CRC Press: New York, 2006.
36. Lamaita, L., M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H. Thomas, G. Mineli, and P. Porta, *A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction*. Catalysis Today, 2005. **107-108**: p. 133-138.
37. Baldi, M., E. Finocchio, F. Milella, and G. Busca, *Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn3O4*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **16**(1): p. 43-51.

38. Santos, V., M. Pereira, J. Órfão, and J. Figueiredo, *Synthesis and Characterization of Manganese Oxide Catalysts for the Total Oxidation of Ethyl Acetate*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(5): p. 470-481.
39. Cellier, C., V. Ruaux, C. Lahousse, P. Grange, and E.M. Gaigneaux, *Extent of the participation of lattice oxygen from γ -MnO₂ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature*. Catalysis Today, 2006. **117**: p. 350-355.
40. Bastos, S.S.T., S.A.C. Carabineiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.J. Delgado, and J.L. Figueiredo, *Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold*. Catalysis Today, 2012. **180**(1): p. 148-154.
41. Trawczynski, J., B. Bielak, and W. Mista, *Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts--effect of the carrier*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **55**(4): p. 277-285.
42. Craciun, R., B. Nentwick, K. Hadjiivanov, and H. Knözinger, *Structure and redox properties of MnO_x/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH₄ oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2003. **243**(1): p. 67-79.
43. Baldi, M., V.S. Escribano, J.M.G. Amores, F. Milella, and G. Busca, *Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **17**(3): p. L175-L182.
44. Lahousse, C., A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X. Verykios, *Evaluation of $[\gamma]$ -MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(1): p. 214-225.
45. Kim, S.C. and W.G. Shim, *Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **98**(3-4): p. 180-185.
46. Kovanda, F., T. Rojka, J. Dobesová, V. Machovic, P. Bezdicka, L. Obalová, K. Jiráťová, and T. Grygar, *Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization, and catalytic properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(3): p. 812-823.
47. Lamonier, J.-F., A.-B. Boutoundou, C. Gennequin, M. Pérez-Zurita, S. Siffert, and A. Aboukais, *Catalytic Removal of Toluene in Air over Co-Mn-Al Nano-oxides Synthesized by Hydrotalcite Route*. Catalysis Letters, 2007. **118**(3): p. 165-172.
48. Todorova, S., G. Kadinov, K. Tenchev, A. Caballero, J. Holgado, and R. Pereñíguez, *Co₃O₄+CeO₂/SiO₂ Catalysts for n-Hexane and CO Oxidation*. Catalysis Letters, 2009. **129**(1): p. 149-155.
49. Tang, C.-W., C.-C. Kuo, M.-C. Kuo, C.-B. Wang, and S.-H. Chien, *Influence of pretreatment conditions on low-temperature carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2006. **309**(1): p. 37-43.
50. Garcia, T., S. Agouram, J.F. Sánchez-Royo, R. Murillo, A.M. Mastral, A. Aranda, I. Vázquez, A. Dejoz, and B. Solsona, *Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route*. Applied Catalysis A: General, 2010. **386**(1-2): p. 16-27.
51. Haneda, M., Y. Kintaichi, N. Bion, and H. Hamada, *Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **46**(3): p. 473-482.

52. Trigueiro, F.E., C.M. Ferreira, J.C. Volta, W.A. Gonzalez, and P.G.P. de Oliveria, *Effect of niobium addition to Co/ γ -Al₂O₃ catalyst on methane combustion*. *Catalysis Today*, 2006. **118**(3-4): p. 425-432.
53. Wyrwalski, F., J.F. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, and A. Aboukaïs, *Modified Co₃O₄/ZrO₂ catalysts for VOC emissions abatement*. *Catalysis Today*, 2007. **119**(1-4): p. 332-337.
54. Marin Flores, O.G. and S. Ha, *Activity and stability studies of MoO₂ catalyst for the partial oxidation of gasoline*. *Applied Catalysis A: General*, 2009. **352**(1-2): p. 124-132.
55. Delimaris, D. and T. Ioannides, *VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. **84**(1-2): p. 303-312.
56. Ntainjua N, E., T. Garcia, B. Solsona, and S.H. Taylor, *The influence of cerium to urea preparation ratio of nanocrystalline ceria catalysts for the total oxidation of naphthalene*. *Catalysis Today*, 2008. **137**(2-4): p. 373-378.
57. Sedjame, H.-J., C. Fontaine, G. Lafaye, and J. Barbier Jr, *On the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. **144**(0): p. 233-242.
58. Mogensen, M., N.M. Sammes, and G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. *Solid State Ionics*, 2000. **129**(1-4): p. 63-94.
59. Trovarelli, A., *Catalysis by Ceria and Related Materials*. 2002, Londres: Imperial College Press. 508.
60. Liotta, L., M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, and A. Giroir-Fendler, *Catalytic Removal of Toluene over Co₃O₄-CeO₂; Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃*. *Catalysis Letters*, 2009. **127**(3): p. 270-276.
61. Zuo, S. and C. Qi, *Modification of Co/Al₂O₃ with Pd and Ce and their effects on benzene oxidation*. *Catalysis Communications*, 2011. **15**(1): p. 74-77.
62. Liu, G., R. Yue, Y. Jia, Y. Ni, J. Yang, H. Liu, Z. Wang, X. Wu, and Y. Chen, *Catalytic oxidation of benzene over Ce-Mn oxides synthesized by flame spray pyrolysis*. *Particuology*, 2013. **11**(4): p. 454-459.
63. Zuo, S., Q. Huang, J. Li, and R. Zhou, *Promoting effect of Ce added to metal oxide supported on Al pillared clays for deep benzene oxidation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **91**(1-2): p. 204-209.
64. Avgouropoulos, G., T. Ioannides, and H. Matralis, *Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. **56**(1-2): p. 87-93.
65. Li, P., C. He, J. Cheng, C.Y. Ma, B.J. Dou, and Z.P. Hao, *Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **101**(3-4): p. 570-579.
66. Zhu, L., G. Lu, Y. Wang, Y. Guo, and Y. Guo, *Effects of Preparation Methods on the Catalytic Performance of LaMn_{0.8}Mg_{0.2}O₃ Perovskite for Methane Combustion*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010. **31**(8): p. 1006-1012.

67. Zavyalova, U., P. Scholz, and B. Ondruschka, *Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co₃O₄/[gamma]-Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane*. Applied Catalysis A: General, 2007. **323**: p. 226-233.
68. Zavyalova, U., B. Nigrovski, K. Pollok, F. Langenhorst, B. Müller, P. Scholz, and B. Ondruschka, *Gel-combustion synthesis of nanocrystalline spinel catalysts for VOCs elimination*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **83**(3-4): p. 221-228.
69. Lucarelli, C., P. Moggi, F. Cavani, and M. Devillers, *Sol-gel synthesis and characterization of transition metal based mixed oxides and their application as catalysts in selective oxidation of propane*. Applied Catalysis A: General, 2007. **325**(2): p. 244-250.
70. Schwarz, J.A., C. Contescu, and A. Contescu, *Methods for Preparation of Catalytic Materials*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 477-510.
71. Regalbuto, J., *Catalyst Preparation: Science and Engineering*. 2006, USA: CRC Press.
72. Vaccari, A., *Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays*. Catalysis Today, 1998. **41**(1-3): p. 53-71.
73. Fernandez, J.M., C. Barriga, M.-A. Ulibarri, F.M. Labajos, and V. Rives, *Preparation and thermal stability of manganese-containing hydrotalcite, [Mg_{0.75}MnII_{0.04}MnIII_{0.21}(OH)₂](CO₃)_{0.11} nH₂O*. Journal of Materials Chemistry, 1994. **4**(7): p. 1117-1121.
74. G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 100.
75. Xu, Z.P., J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, and C. Zhou, *Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives*. Applied Clay Science, 2011. **53**(2): p. 139-150.
76. Kovanda, F. and K. Jirátová, *Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds*. Applied Clay Science, 2011. **53**(2): p. 305-316.
77. Forano, C., U. Costantino, V. Prévot, and C.T. Gueho, *Chapter 14.1 - Layered Double Hydroxides (LDH)*, in *Developments in Clay Science*, B. Faïza and L. Gerhard, Editors. 2013, Elsevier. p. 745-782.
78. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
79. Salmones, J., B. Zeifert, M.H. Garduño, J. Contreras-Larios, D.R. Acosta, A.R. Serrano, and L.A. Garcia, *Synthesis and characterization of hydrotalcites by mechanical milling and conventional method*. Catalysis Today. **133-135**: p. 886-890.
80. Daza, C.E., S. Moreno, and R. Molina, *Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(6): p. 3886-3894.
81. Di Cosimo, J.I., V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, and C.R. Apesteguía, *Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(2): p. 499-510.

82. Koch, C., *Structures and properties of anionic clay minerals*. Hyperfine Interactions, 1998. **117**(1): p. 131-157.
83. Tsyganok, A. and A. Sayari, *Incorporation of transition metals into Mg-Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(6): p. 1830-1841.
84. Rao, M.M., B.R. Reddy, M. Jayalakshmi, V.S. Jaya, and B. Sridhar, *Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis*. Materials Research Bulletin, 2005. **40**(2): p. 347-359.
85. Tichit, D., O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto, and G. Ghiotti, *Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol-gel method*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **80**(1-3): p. 213-220.
86. Hwang, C.-C., J.-S. Tsai, T.-H. Huang, C.-H. Peng, and S.-Y. Chen, *Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder--influence of oxygen balance value*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(1): p. 382-389.
87. Ge, L., W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, *Facile autocombustion synthesis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} (LSCF) perovskite via a modified complexing sol-gel process with NH₄NO₃ as combustion aid*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **450**(1-2): p. 338-347.
88. Carreon, M.A. and V.V. Gulians, *Synthesis of catalytic materials on multiple length scales: from mesoporous to macroporous bulk mixed metal oxides for selective oxidation of hydrocarbons*. Catalysis Today, 2005. **99**(1-2): p. 137-142.
89. Wu, X., Q. Liang, D. Weng, J. Fan, and R. Ran, *Synthesis of CeO₂-MnO_x mixed oxides and catalytic performance under oxygen-rich condition*. Catalysis Today, 2007. **126**(3-4): p. 430-435.
90. Daza, C.E., S. Moreno, and R. Molina, *Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane*. Catalysis Communications, 2010. **12**(3): p. 173-179.
91. Xanthopoulou, G. and G. Vekinis, *Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu-Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **19**(1): p. 37-44.
92. Inayat, A., M. Klumpp, and W. Schwieger, *The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion*. Applied Clay Science, 2011. **51**(4): p. 452-459.
93. Deganello, F., G. Marci, and G. Deganello, *Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(3): p. 439-450.
94. Ianos, R. and P. Barvinschi, *Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO₃, powders*. Journal of Solid State Chemistry, 2010. **183**(3): p. 491-496.
95. Hwang, C.-C., T.-Y. Wu, J. Wan, and J.-S. Tsai, *Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders*. Materials Science and Engineering: B, 2004. **111**(1): p. 49-56.
96. Aruna, S.T. and A.S. Mukasyan, *Combustion synthesis and nanomaterials*. Current Opinion in Solid State and Materials Science. **12**(3-4): p. 44-50.

97. Mukasyan, A.S., P. Epstein, and P. Dinka, *Solution combustion synthesis of nanomaterials*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(2): p. 1789-1795.
98. Epifani, M., E. Melissano, G. Pace, and M. Schioppa, *Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(1): p. 115-123.
99. Chinarro, E., J.R. Jurado, and M.T. Colomer, *Synthesis of ceria-based electrolyte nanometric powders by urea-combustion technique*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 3619-3623.
100. Guo, X., D. Mao, G. Lu, S. Wang, and G. Wu, *Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation*. Journal of Catalysis, 2010. **271**(2): p. 178-185.
101. Biamino, S., P. Fino, M. Pavese, and C. Badini, *Alumina-zirconia-yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis*. Ceramics International, 2006. **32**(5): p. 509-513.
102. Fumo, D.A., M.R. Morelli, and A.M. Segadães, *Combustion synthesis of calcium aluminates*. Materials Research Bulletin, 1996. **31**(10): p. 1243-1255.
103. Pavese, M. and S. Biamino, *Mesoporous alumina obtained by combustion synthesis without template*. Journal of Porous Materials, 2009. **16**(1): p. 59-64.
104. Xanthopoulou, G. and G. Vekinis, *An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis*. Advances in Environmental Research, 2001. **5**(2): p. 117-128.
105. Mukasyan, A. and P. Dinka, *Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials*. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007. **16**(1): p. 23-35.
106. Tahmasebi, K. and M.H. Paydar, *The effect of starch addition on solution combustion synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite powder using urea as fuel*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **109**(1): p. 156-163.
107. Ianos, R., I. Lazau, C. Pacurariu, and P. Barvinschi, *Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of Ca₃Al₂O₆ powders*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(7): p. 566-572.
108. Mossino, P., *Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis*. Ceramics International, 2004. **30**(3): p. 311-332.
109. Varma, A., A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, and S. Hwang, *Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications*, in *Advances in Chemical Engineering*, W. James, Editor. 1998, Academic Press. p. 79-226.
110. Murugan, B., A.V. Ramaswamy, D. Srinivas, C.S. Gopinath, and V. Ramaswamy, *Effect of fuel and its concentration on the nature of Mn in Mn/CeO₂ solid solutions prepared by solution combustion synthesis*. Acta Materialia, 2008. **56**(7): p. 1461-1472.
111. Kolodziej, A. and J. Lojewska, *Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion*. Catalysis Today, 2005. **105**(3-4): p. 378-384.
112. Chick, L.A., L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, and G.J. Exarhos, *Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders*. Materials Letters, 1990. **10**(1-2): p. 6-12.

113. Mokkelbost, T., I. Kaus, T. Grande, and M.-A. Einarsrud, *Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂-Based Powders*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(25): p. 5489-5494.
114. D Bahadur, e.a., *Influence of fuel ratios on auto combustion synthesis of barium ferrite nanoparticles*. J. Chem. Sci., 2006. **118**: p. 15-21.
115. Civera, A., M. Pavese, G. Saracco, and V. Specchia, *Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion*. Catalysis Today, 2003. **83**(1-4): p. 199-211.
116. Erri, P., P. Pranda, and A. Varma, *Oxidizer-Fuel Interactions in Aqueous Combustion Synthesis. 1. Iron(III) Nitrate-Model Fuels*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(12): p. 3092-3096.
117. Deshpande, K., A. Mukasyan, and A. Varma, *Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(24): p. 4896-4904.
118. Chandradass, J., B. Jun, and D.-s. Bae, *Effect of different fuels on the alumina-zirconia nanopowder synthesized by sol-gel autocombustion method*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(26): p. 3085-3087.
119. Sharma, S.K., S.S. Pitale, M. Manzar Malik, R.N. Dubey, M.S. Qureshi, and S. Ojha, *Influence of fuel/oxidizer ratio on lattice parameters and morphology of combustion synthesized ZnO powders*. Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(3): p. 866-874.
120. Toniolo, J.C., M.D. Lima, A.S. Takimi, and C.P. Bergmann, *Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process*. Materials Research Bulletin, 2005. **40**(3): p. 561-571.
121. Wu, L., J.C. Yu, L. Zhang, X. Wang, and S. Li, *Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(10): p. 3666-3674.
122. Purohit, R.D., B.P. Sharma, K.T. Pillai, and A.K. Tyagi, *Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(15): p. 2711-2721.
123. Ianos, R., I. Lazau, C. Pacurariu, and P. Barvinschi, *Solution combustion synthesis of MgAl₂O₄ using fuel mixtures*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(12): p. 3408-3415.

Capítulo 2

SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS POR AUTOCOMBUSTIÓN

El presente capítulo describe la síntesis de óxidos mixtos de Mg-Al-Mn-Co por el método de autocombustión. La carga de fase activa, la relación combustible/ oxidante, la mezcla Mn-Co y la incorporación de Ce, son los parámetros evaluados en la síntesis de los óxidos mixtos. Se presenta la caracterización química, estructural, textural, redox y catalítica de los sólidos obtenidos mediante las técnicas de análisis químico (FRX), DRX, adsorción de N₂, SEM, TPR-H₂, TPD-O₂ y la reacción de oxidación total de tolueno. Los sólidos con las mejores propiedades catalíticas del estudio de cada parámetro, se seleccionaron para una evaluación más rigurosa en capítulos posteriores.

2.1 Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son generados principalmente por procesos industriales, fuentes móviles y también pueden provenir de productos domésticos [1]. Estos compuestos son considerados una de las sustancias más contaminantes de la atmósfera por su alta presión de vapor y facilidad de evaporarse a temperatura ambiente [2]. Por ejemplo, el tolueno que es empleado como disolvente en la industria de madera, cueros, papel, impresión y otros sectores, es altamente nocivo para la salud humana y la vida acuática, además de poseer un potencial de creación fotoquímica de ozono importante (POCP = 63.7) [3].

Los sistemas catalíticos principalmente empleados en la reacción de oxidación del tolueno comprenden metales nobles como el Pd y el Pt que son fases muy activas, y ciertos óxidos de metales de transición como el Co, Cu y Mn que pueden ser tan activos como los metales nobles [4, 5].

En la oxidación de tolueno sobre sistemas catalíticos, diferentes productos pueden formarse debido a las numerosas reacciones y especies reactivas que se generan. Trabajos reportados en la literatura [6-8] mostraron que la oxidación catalítica de tolueno depende de la forma en que se adsorba la molécula sobre la superficie del catalizador; si el tolueno se adsorbe a través del grupo metilo ocurre la abstracción de los átomos de H del metilo generando benzaldehído y otros productos de oxidación hasta la formación de óxidos de carbono; si el tolueno se adsorbe a través del anillo, ocurre la destrucción de la molécula y la formación de productos de oxidación total. La **Figura 2-1** presenta el esquema general de la reacción en donde el tolueno es oxidado sucesivamente a benzaldehído, benceno, hidroquinona, benzoquinona, anhídrido maleico hasta llegar a CO_2 , CO y H_2O como los productos de oxidación total del tolueno. La **Figura 2-2** por su parte, muestra el posible mecanismo de oxidación del tolueno cuando este se adsorbe a través del anillo.

Los óxidos de manganeso y cobalto son materiales promisorios en la oxidación de COVs, ya que presentan buena movilidad de oxígeno presencia de diferentes estados de oxidación, y alta eficiencia en ciclos de oxidación/reducción [9-11]. Estas características hacen que dichos materiales sean altamente empleados en reacciones de oxidación catalítica. Sin embargo, los métodos de síntesis afectan el que estas u otras características sean o no promovidas y por tanto, determinan el desempeño catalítico del material.

El empleo de hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos es uno de los métodos de síntesis más empleados debido a las propiedades únicas que presentan los materiales finales. Igualmente, la autocombustión representa otro método de síntesis de gran interés en la preparación de materiales debido a que a través de esta metodología, es posible generar directamente los óxidos mixtos en menores tiempos de síntesis sin la necesidad de formar un precursor para obtener óxidos mixtos con buena distribución y dispersión de las fases activas, y con buenas propiedades texturales. El éxito del proceso de autocombustión se debe principalmente a la

mezcla íntima entre los constituyentes de la reacción y a la rápida evolución de los productos gaseosos durante la combustión que disipa el calor y limita el aumento de la temperatura, reduciendo la posibilidad de sinterización parcial y limitando el contacto interpartícula, lo que se traduce en una mejor dispersión [12, 13].

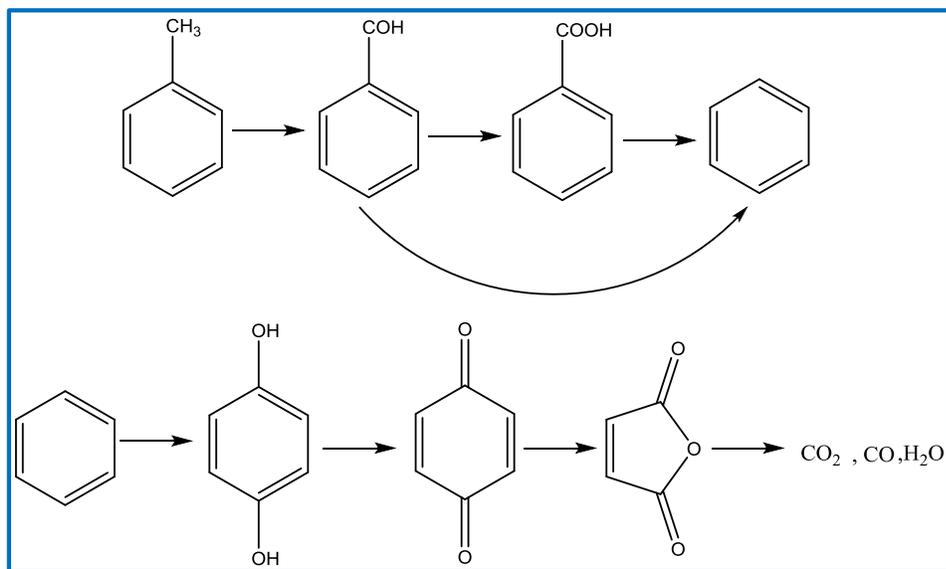


Figura 2-1. Oxidación de tolueno iniciando por el ataque al grupo metilo [6, 7]

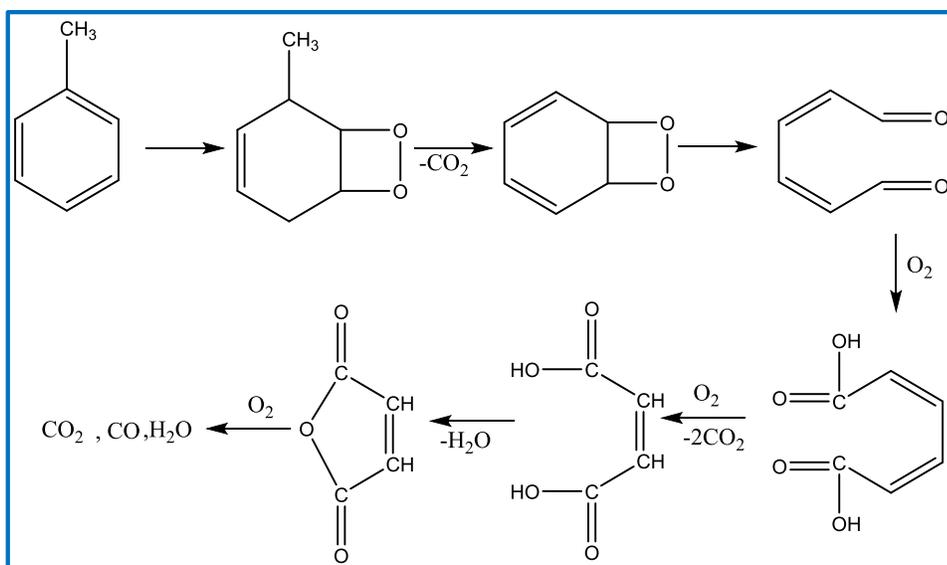


Figura 2-2. Oxidación de tolueno a través de la adsorción del anillo [6, 7]

En este trabajo, la autocombustión se emplea para preparar óxidos de Mn-Al-Mg, Co-Mg-Al y Co-Mn-Mg-Al ya que, a través de esta ruta de síntesis se obtiene buena dispersión y distribución de las fases activas y excelentes características redox y texturales. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X, análisis textural, análisis de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) desorción de oxígeno (TPD-O₂) y su desempeño catalítico, fue evaluado en la oxidación del tolueno como un representante de un COV aromático.

2.2 Metodología

2.2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores fueron: Mg(NO₃)₂·6H₂O (Panreac, 98,0% pureza), Al(NO₃)₃·9H₂O (Merck, 95,0% pureza), Mn(NO₃)₂·6H₂O (Merck, 99,5% pureza), Co(NO₃)₂·6H₂O (Panreac, 98,5% pureza), Ce(NO₃)₃·6H₂O (Merck, 98,5% pureza) y CH₂NH₂COOH (Panreac, 99% pureza).

2.2.2 Síntesis de los óxidos mixtos

Para la síntesis de los óxidos mixtos de Mg-Al-M (donde M = Mn y/o Co) se emplearon las soluciones de los nitratos de Mg²⁺, Al³⁺, Mn²⁺ y/o Co²⁺ que actúan como oxidantes y una solución de glicina [CH₂NH₂COOH] que actúa como el combustible, manteniendo la relación M²⁺/M³⁺=3.0 constante en todos los casos.

Las etapas implicadas durante la síntesis de los óxidos mixtos por autocombustión se presentan en la **Figura 2-3**. En la síntesis, la solución de nitratos fue adicionada a la solución de glicina manteniendo agitación constante (**I**). La solución final obtenida se evaporó a ~90°C manteniendo agitación constante hasta la formación de un gel viscoso (**II**). El gel fue calentado a ~150°C hasta que ocurre la ignición formando el óxido respectivo y los productos gaseosos (**III**); finalmente, ocurre el enfriamiento del sistema (**IV**). Los sólidos obtenidos fueron calcinados a 500°C durante 4 horas para retirar los residuos de glicina presentes. La temperatura del proceso de síntesis fue registrada por una termocupla tipo K inmersa en la mezcla de reactivos. La señal de salida de la termocupla es grabada empleando el software chembet Quantchrome.

El perfil de T vs t del proceso es igualmente indicado en la **Figura 2-3** donde se relacionan las etapas de la síntesis con el tiempo. Las temperaturas máximas registradas por la termocupla no corresponden a los valores reales, puesto que la velocidad de toma de datos es menor a la velocidad de la combustión por lo que no es posible determinar las temperaturas que se alcanzan en el proceso que han sido reportadas en valores cercanos a los 1500°C [12].

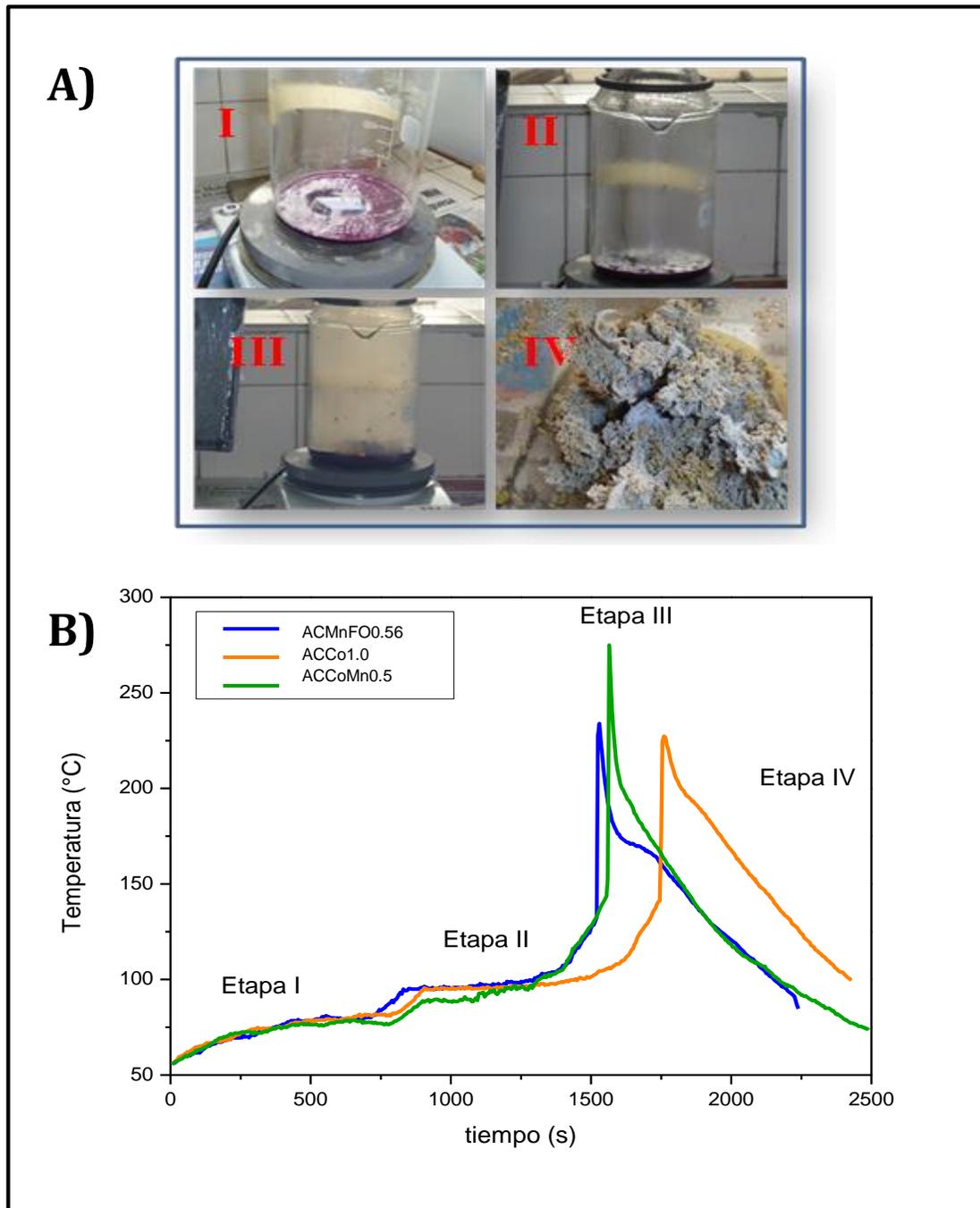


Figura 2-3. Síntesis de los óxidos mixtos por autocombustión
A) Etapas de la síntesis **B)** perfil T vs t

Los óxidos mixtos obtenidos por autocombustión se prepararon por el procedimiento descrito anteriormente y variando los parámetros que se presentan a continuación.

2.2.2.1 Efecto de la relación molar Mn/Mg

Se emplearon los nitratos de Mg, Al y Mn manteniendo constante la relación combustible (glicina)/oxidante (nitratos)=1. Para evaluar el efecto de la relación molar de manganeso se varió la relación Mn/Mg en valores iguales a 1.0, 0.5 ,0.36, 0.1 y 0.0.

2.2.2.2 Efecto de la relación combustible/oxidante (C/O)

Siguiendo el método de la química de la propulsión [14, 15] es posible calcular el llamado coeficiente estequiométrico (φ), como la relación entre la valencia total de la glicina (combustible) y la valencia total de los nitratos (oxidante):

$$\varphi = - \frac{n (\text{valencia del combustible})}{x (\text{valencia del oxidante})} \quad (\text{Ec. 2-1})$$

Para n = moles de glicina y
 x = moles de los nitratos

En donde para condiciones estequiométricas, $\varphi = 1$, condiciones pobres en combustible $\varphi < 1$ y en condiciones ricas en combustible $\varphi > 1$.

Para realizar los cálculos de las valencias en el combustible y en el oxidante se asume el oxígeno como elemento oxidante, el carbono, hidrógeno y los metales como elementos reductores. y el nitrógeno como un elemento neutro. Así, las valencias para el C, H, Mg, Mn y Al son +4,+1,+2,+2 y +3 respectivamente mientras que para el oxígeno es -2. Basado en ese concepto es posible determinar la valencia de los nitratos metálicos y la glicina empleados en la síntesis de los óxidos mixtos y asimismo, determinar la relación C/O que satisfaga las condiciones estequiométricas ($\varphi = 1$). Las valencias son calculadas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} &= +9; & (2\text{C} + \text{N} + 5\text{H} + 2\text{O}) &= (2*+4)+0+(5*+1)+(2*-2)= +9 \\ \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 &= -10; & (\text{Mg} + 2\text{N} + 6\text{O}) &= (1*+2)+(2*0)+(6*-2)= -10 \\ \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 &= -10; & (\text{Mn} + 2\text{N} + 6\text{O}) &= (1*+2)+(2*0)+(6*-2)= -10 \\ \text{Al}(\text{NO}_3)_3 &= -15; & (\text{Al} + 3\text{N} + 9\text{O}) &= (1*+3)+(3*0)+(9*-2)= -15 \end{aligned}$$

Manteniendo la relación molar ($\text{Mn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) / Al^{3+} =3.0 y reemplazando las valencias obtenidas a partir de la ecuación 2-1, se calculan las moles de glicina necesarias para obtener condiciones estequiométricas bajo estas condiciones de reacción:

$$1 = - \frac{n (+9)}{(3*-10)+(1*-15)}; \quad \text{Donde } n= 5$$

De esta forma, la reacción general entre los nitratos metálicos y la glicina en la síntesis de los óxidos mixtos asumiendo sólo la generación de CO_2 , H_2O , N_2 y los

respectivos óxidos metálicos puede escribirse:



donde $M = \text{Mn} + \text{Mg}$

Los óxidos indicados en la reacción no corresponden a los obtenidos en la síntesis. La ecuación señalada muestra la formación de los productos propuestos en la reacción por combustión y es puramente representativa [12].

Para alcanzar las condiciones estequiométricas ($\varphi = 1$) se requiere una relación molar de glicina (combustible)/ oxidante (nitratos) = C/O de 0.56. Cuando se tienen las relaciones molares C/O = 1 y 0.2 se tienen condiciones ricas y pobres en combustible ($\varphi = 1.8$ y 0.4) para los que son necesarias 9 moles y 2 moles de glicina respectivamente.

Para el estudio de este parámetro se sintetizaron los óxidos mixtos de manganeso variando la relación C/O en 1.0, 0.56 y 0.2, manteniendo constante la relación Mn/Mg en el valor del sólido que presentó el mejor comportamiento catalítico en la sección 2.2.2.1.

2.2.2.3 Efecto de la relación Co/Mn

Se mantuvieron constantes las relaciones Mn/Mg y C/O en los valores de los sólidos que presentaron las mejores propiedades catalíticas (sección 2.2.2.1 y 2.2.2.2.), y se sintetizó el óxido mixto de cobalto y mezclas de Co-Mn variando la relación Co/Mn en valores de 1.0, 0.5 y 0.1.

2.2.2.4 Efecto de la incorporación de cerio

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la evaluación de la relación molar de los metales de transición, la relación C/O óptima y el efecto de mezclas Co-Mn, se estudió el efecto de la introducción de Ce al sólido que presentó el mejor desempeño catalítico. Para esto, al óxido mixto se le adiciona lentamente una solución del complejo Ce-EDTA con cantidades nominales de Ce del 1%, 3% y 5% manteniendo agitación constante. La agitación se mantuvo durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente, el sólido se lavó y se secó a 80°C. Los óxidos mixtos finales se obtienen por calcinación a 500°C durante 16 horas. El complejo Ce-EDTA se preparó adicionando por goteo una solución de Ce^{3+} sobre una solución de la sal tetrasódica de EDTA (relación molar 1:1), conservando el pH en un valor de 10 y posterior agitación durante 2h.

La **Tabla 2-1** resume las variables estudiadas en la preparación de los óxidos mixtos por autocombustión.

Tabla 2-1. Variables empleadas en la síntesis de los óxidos mixtos y su correspondiente nomenclatura

Parámetro	Sólido	M/Mg (M= Mn o Co)	C/O	Co/Mn	%Ce
Relación molar M/Mg (M=Mn o Co)	ACMgAl	0.0	1.0		
	ACMn0.1	0.1	1.0		
	ACMn0.36	0.36	1.0		
	ACMn0.5	0.5	1.0		
	ACMn1.0	1.0	1.0		
			X		
Relación C/O	ACMnFO1.0	x	1.0		
	ACMnFO0.56	x	0.56	0.1	
	ACMnFO0.2	x	0.2	0.5	
			Y	1.0	
Relación Co/Mn	ACCo	x	y		
	ACCoMn 0.1	x	y		
	ACCoMn0.5	x	y		
	ACCoMn1.0	x	y		
				Z	
Incorporación Ce	Mejor catalizador X,Y,Z *				1
					3
					5
					A

* X, Y, Z, A corresponden a los sólidos que presentan el mejor desempeño catalítico en cada parámetro evaluado.

2.2.3 Técnicas de caracterización

2.2.3.1 Análisis Químico

La composición química de los catalizadores se determinó por fluorescencia de rayos X en un espectrómetro de fluorescencia Philips MagiX Pro PW2440, equipado con un tubo de Rh con 4KW de potencia y 3 detectores (Centelleo, Flujo y Duplex). Las muestras en polvo fueron secadas a 105°C por un periodo de 12 horas y luego llevadas a una prensa hidráulica a 120 kN por un minuto. De este modo, se obtuvieron pastillas prensadas de 36 mm de diámetro que fueron medidas en la aplicación SEMIQ-20-07. El análisis semicuantitativo se realizó con el software IQ, realizando 11 barridos para detectar todos los elementos presentes en la muestra, excluyendo H, C, Li, Be, B, N y O.

2.2.3.2 Difracción de rayos X

Los patrones de rayos X se tomaron en un difractómetro equipo *Panalytical X'Pert PRO MPD* equipado con un ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) y utilizando una velocidad de $1^\circ\theta \text{ min}^{-1}$ y un tamaño de paso de $0.02^\circ\theta$. Los patrones de difracción fueron identificados por comparación con la base de datos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

2.2.3.3 Adsorción de N₂

Se empleó un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras se desgasificaron a 350°C durante 4 horas y luego se realizaron las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K. Para la determinación del área específica y la distribución de tamaño de poro se emplearon los modelos Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH) respectivamente.

2.2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los óxidos se estudió por microscopía electrónica de barrido empleando un aparato FEI QUANTA 200 en modo de alto vacío y con voltaje de 30kV.

2.2.3.5 Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂)

Los perfiles de TPR-H₂ se tomaron en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME equipado con un detector de conductividad térmica. Los materiales (0.100g) se desgasificaron previamente a 400°C durante 1 hora en presencia de Ar y luego fueron reducidos empleando una mezcla al 10% (v/v) H₂/Ar, un flujo de 30 mL min^{-1} y una rampa de calentamiento de 10°C/min . Los consumos de hidrógeno se calcularon a partir de una curva de calibración con CuO. El software OriginPro 8.0 fue empleado para cuantificar las áreas asociadas a los consumos de H₂.

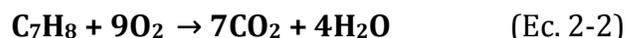
2.2.3.6 Desorción de oxígeno a temperatura programada (TPD-O₂)

Los óxidos mixtos (0.100g) se desgasificaron a 400°C durante 1h en presencia de He. La adsorción de O₂ (9.99% O₂ en He) se realizó a 400°C y a temperatura ambiente bajo la misma atmósfera durante 1h para cada temperatura. Se empleó un flujo de 50 mL min^{-1} de He para remover el exceso de O₂ y finalmente, se llevó a cabo la desorción del O₂ por incremento de la temperatura a una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 900°C .

El software OriginPro 8.0 fue empleado para cuantificar las áreas asociadas a la desorción de O₂.

2.2.3.7 Evaluación catalítica

El sistema empleado para la reacción de oxidación de tolueno fue puesto a punto en el grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA) y se esquematiza en la **Figura 2-4**. El tolueno corresponde a un compuesto representativo de los hidrocarburos aromáticos cuya oxidación total se esquematiza en la ecuación 2-2. Se empleó un reactor de lecho fijo en U que opera en flujo continuo y a presión atmosférica con un caudal total de 280mL/min, 0.200g de catalizador (tamizado <250µm) y una concentración de 600 ppm de tolueno. Los catalizadores fueron activados con aire a 400°C durante 1h. La curva de ignición fue obtenida por enfriamiento a 1.5°C/min desde 400°C hasta 100°C. Los reactivos y productos de la reacción fueron analizados en línea con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A provisto de una columna BPX-Volátiles y un detector FID. La producción de CO₂ se determinó mediante un analizador de CO₂ Bacharach Modelo 3150 equipado con un detector IR.



La conversión de tolueno y la conversión a CO₂ fueron calculadas empleando las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{Conversión COV} = \frac{[\text{Tolueno}]_{\text{entrada}} - [\text{Tolueno}]_{\text{salida}}}{[\text{Tolueno}]_{\text{entrada}}} * 100$$

$$\% \text{Conversión a CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{salida}}}{7 * [\text{tolueno}]_{\text{entrada}}} * 100$$

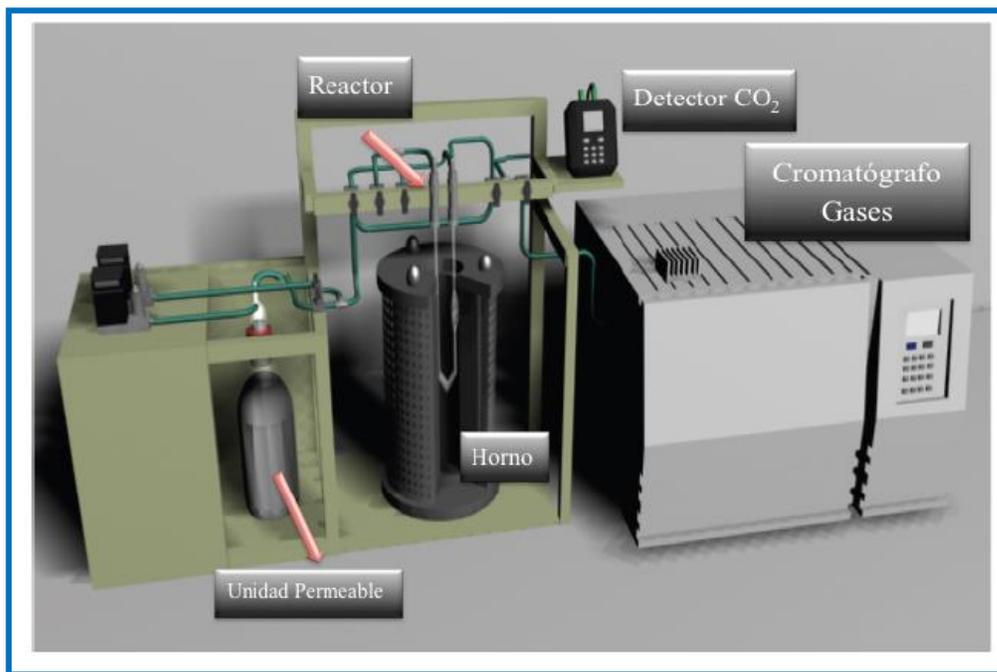


Figura 2-4. Esquema del sistema catalítico empleado en la oxidación de tolueno [16]

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Óxidos de manganeso

Actividad catalítica

La actividad catalítica de los óxidos mixtos puede ser descrita a través de una curva de ignición (light-off) donde se grafica la conversión (%) del COV o la conversión hacia un producto específico como el CO₂ (%) en función de la temperatura de reacción. La efectividad de un catalizador en la oxidación de un determinado COV puede ser evaluado tomando dos puntos característicos de las curvas, el T₅₀ y el T₉₀ que corresponden a las temperaturas necesarias para alcanzar el 50% y el 90% de conversión del compuesto orgánico, o las temperaturas requeridas para lograr el 50% y 90% de rendimiento hacia un producto particular [1]. El catalizador que presente el menor valor de T₅₀ y T₉₀ será obviamente el que presente el mejor desempeño catalítico.

La oxidación de tolueno hacia CO₂ sobre los óxidos mixtos de manganeso variando la relación Mn/Mg es presentada en la **Figura 2-5**. El óxido ACMgAl que corresponde al óxido de partida (sin Mn), presenta la menor actividad catalítica alcanzando una conversión de cerca del 20% a 400°C, por lo que la contribución en la actividad catalítica se atribuye fundamentalmente a la presencia de manganeso. Los resultados evidencian que el aumento de la carga de manganeso conlleva a un incremento en el desempeño catalítico. Así, el sólido ACMn1.0 cuya relación Mn/Mg es igual a 1.0, presenta mejor actividad (curva de ignición corrida a menor temperatura y valores de T₅₀ y T₉₀ menores) que los catalizadores con cargas menores de manganeso (0.1, 0.36 y 0.5). Con el fin de estudiar cargas superiores de manganeso, se realizó la comparación con un óxido con una relación Mn/Mg=2.0 representado como ACMn2.0, el cual exhibe el mismo comportamiento que el óxido ACMn1.0.

De esta forma, el ACMn1.0 es elegido como el mejor catalizador en el estudio de la relación Mn/Mg. Dicha relación se mantendrá constante en la evaluación de la relación combustible/oxidante (C/O).

Es de enorme interés estudiar el efecto que tiene la variación de la relación C/O sobre las propiedades de los materiales finales, debido a que el cambio de dicha relación puede proporcionar características diferentes al sólido dependiendo de la composición del combustible empleado. Purohit et al. [17] reportan por ejemplo, que la combustión de una mezcla glicina-nitrato deficiente en combustible en la síntesis de óxido de cerio, mejora el área superficial y el tamaño del cristal; por el contrario, la mezcla estequiométrica y rica en combustible es más violenta y afecta negativamente las propiedades del material. Palneedi et al. [18] encuentran que en la síntesis de óxido de cerio, el incremento de la relación combustible-oxidante empleando como

combustible una mezcla de glicina con ácido cítrico, disminuye el tamaño de cristal y aumenta el área específica. Ribeiro et al. [19] señalan que una relación estequiométrica de úrea/nitratos en la síntesis de NiAl_2O_4 , conduce a materiales con mayor actividad catalítica en la reacción de reformado de metano.

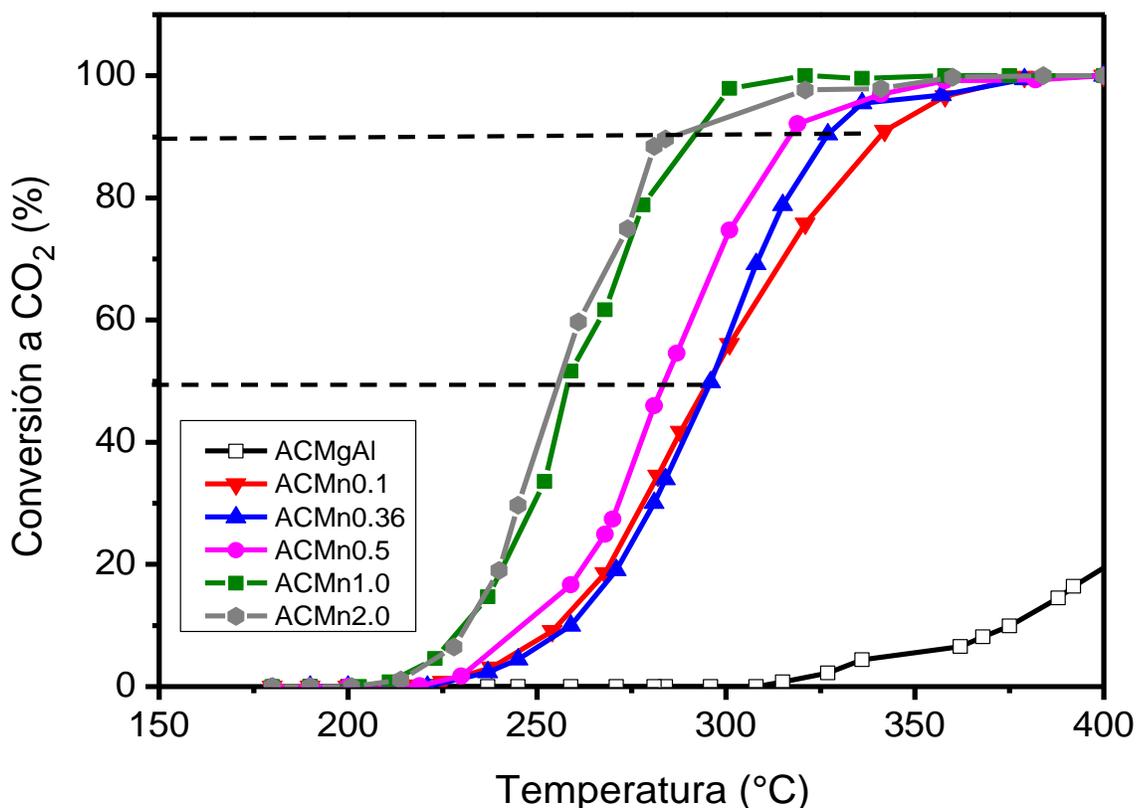


Figura 2-5. Oxidación de tolueno hacia CO_2 sobre óxidos de manganeso. Variación de la carga de Mn

La **Figura 2-6** resume el desempeño catalítico en la oxidación de tolueno sobre los óxidos de manganeso sintetizados con diferentes relaciones C/O. Es evidente que el empleo de una relación estequiométrica C/O resulta en materiales con mayor actividad catalítica, siendo el ACMnFO0.56 el catalizador más activo ya que alcanza el 90% y 50% de conversión a menores temperaturas (273°C y 248°C respectivamente). Los valores de T_{90} y T_{50} para ACMnFO0.2 son 300°C y 274°C mientras para ACMnFO1.0 son 290°C y 258°C . Estos valores reflejan que en condiciones de síntesis pobres en combustible (C/O=0.2) se obtienen óxidos mixtos de manganeso con menores propiedades catalíticas.

Aunque ACMnFO0.56 es el catalizador más activo de los óxidos de manganeso por presentar las menores temperaturas de conversión, de la **Figura 2-6** se evidencia que

este óxido no supera la actividad del catalizador de referencia 1%Pt/Al₂O₃ [20] en la oxidación de tolueno el cual de acuerdo a la literatura, es el metal más activo para estructuras aromáticas [21].

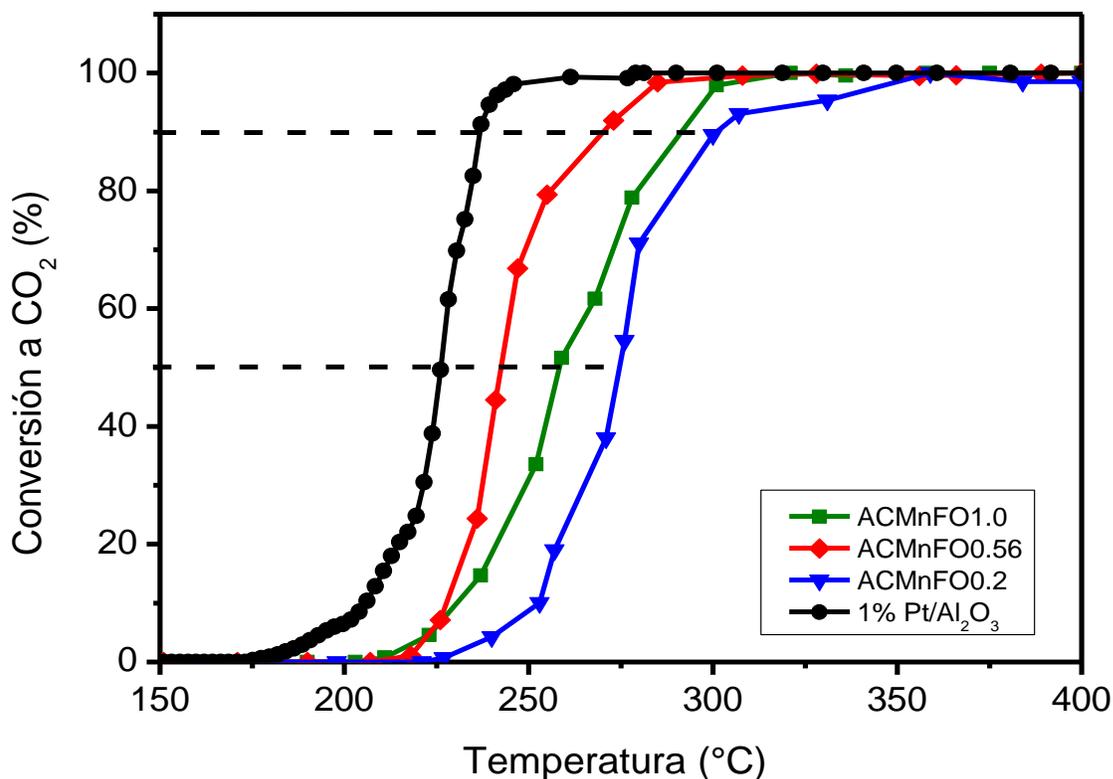


Figura 2-6. Oxidación de tolueno a CO₂ sobre óxidos de manganeso con variación de la relación C/O

Teniendo en cuenta los resultados catalíticos de los óxidos de manganeso, se realizó la caracterización estructural, morfológica y redox de estos materiales.

Análisis químico y estructural

Como se mencionó en el capítulo 1, uno de los objetivos del presente trabajo es la síntesis de óxidos mixtos cuyas propiedades se asemejen o mejoren las de los óxidos provenientes de precursores tipo hidrotalcita. En el empleo de hidrotalcitas mantener la relación $M^{2+}/M^{3+}=3.0$ o $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})=0.25$ es de enorme importancia debido a que de esta forma, se asegura la formación de la estructura laminar característica de los hidróxidos de doble capa, sin la presencia de especies como el Al(OH)₃ o el Mg(OH)₂ [22]. Por esta razón, se empleó la relación $M^{2+}/M^{3+}=3.0$ en la síntesis de los óxidos mixtos de manganeso por autocombustión.

El análisis químico elemental de los óxidos mixtos variando la carga de Mn y la relación C/O es indicado en la **Tabla 2-2**. Los resultados revelan que las relaciones molares de todos los óxidos presentan valores similares a los nominales para $(\text{Mn}^{2+}+\text{Mg}^{2+})/\text{Al}^{3+} \cong 3.0$ y $\text{Mn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ entre 0.2 y 1.0. Adicionalmente, se observa el incremento de la relación $\text{Mn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ conforme se aumenta la carga de Mn. Dichos resultados verifican la incorporación efectiva de la fase activa empleando la autocombustión como método de síntesis.

Tabla 2-2. Análisis químico elemental de los óxidos mixtos de Mn

Sólido	C/O	Análisis Químico (FRX)		DRX
		$(\text{Mn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{Al}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	d (nm) $\pm 3\text{nm}$
ACMgAl	1	2.9	-----	13
ACMn0.1	1	2.4	0.1	9
ACMn0.36	1	2.7	0.5	3
ACMn0.5	1	2.8	0.7	4
ACMn1.0/ ACMnFO0.1	1	2.9	1.3	6
ACMnFO0.56	0.56	2.8	1.2	7
ACMnFO0.2	0.2	2.9	1.2	4

El análisis por difracción de rayos X (DRX) permitió conocer las fases presentes en los óxidos mixtos obtenidos por el proceso de autocombustión, así como realizar un seguimiento de la cristalinidad de los materiales finales.

La **Figura 2-7** presenta los difractogramas de los óxidos mixtos obtenidos a través del método de autocombustión incrementando la carga de Mn y variando la relación C/O. En general, los perfiles registran las señales correspondientes a la fase periclase MgO (JCPDS 45-0946) junto a las fases del tipo espinela Mn_3O_4 , Mn_2MgO_4 , Mg_2MnO_4 , MnAl_2O_4 , $\text{MgMn}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4$ (JCPDS N° 24-0734, JCPDS N°23-0392, JCPDS N°19-0773, JCPDS N°29-0880 y JCPDS N°75-0528 respectivamente) cuyos máximos coinciden, lo que hace imposible su exacta asignación. Las temperaturas elevadas alcanzadas en la síntesis de los óxidos, pueden favorecer la formación de dichas fases espinélicas.

No se evidencia la formación de Al_2O_3 , sugiriendo que el Al forma parte de la red cristalina con el Mg, tal como ha sido reportado para dichos sistemas con una relación $\text{Mg}/\text{Al} = 3.0$ [23]. Este resultado es igualmente verificado en el difractograma del ACMgAl el cual sólo presenta la fase periclase MgO. La formación de una solución sólida Mg-Al-O tipo periclase es posible debido a la menor energía necesaria para formar los enlaces Mg-O comparada con la energía requerida para formar los enlaces

Al-O (363.2kJ/mol y 511 kJ/mol respectivamente), lo que permite la formación inicial de una red de $Mg^{2+}-O^{2-}$ y la posterior incorporación del Al dentro de la red para constituir el óxido mixto con la estructura tipo periclase [24].

El parámetro de red a calculado para ACMgAl (0.4198nm) es menor que el del MgO puro cuyo valor es 0.421nm, demostrando la disolución de pequeñas cantidades de Al^{3+} dentro de la red de MgO para formar soluciones sólidas [25]. La formación de la solución sólida Mg-Al-O tipo periclase, demuestra la efectividad de la autocombustión para obtener óxidos mixtos con las mismas fases obtenidas cuando se emplean métodos tradicionales de síntesis como la coprecipitación de precursores tipo hidrotalcita [26, 27].

En la **Figura 2-7A** se aprecia que el aumento de la relación Mn/Mg desde 0.36 hasta 1.0 genera la segregación de nuevas fases correspondientes a especies oxídicas del Mn junto con la fase MgO. Estos resultados son coherentes con trabajos reportados en literatura para sistemas de LDH-Mg-Mn, en donde el aumento del contenido de Mn permite la cristalización de fases de Mn adicionales a la fase periclase [18]. Asimismo, ACMnFO0.56 y ACMnFO0.2 presentan las mismas señales que ACMn1.0 (ACMnFO1.0) (**Figura 2-7B**) indicando que las fases presentes en los óxidos no cambian con la variación de la relación C/O como si ha sido reportado en otros sistemas como el de cobalto y níquel, en donde diversas relaciones combustible-oxidante llevan a la formación de diferentes fases[28, 29].

Los tamaños promedio de partícula de los óxidos mixtos de manganeso fueron calculados mediante la ecuación de Scherrer empleando el plano (200) de la fase periclase para ACMgAl y ACMn0.1 y el ángulo del plano (211) de la hausmanita para los óxidos ACMn0.36, ACMn0.5, ACMn1.0, ACMnFO0.56 y ACMnFO0.2. Los valores de los tamaños de agregado cristalino son registrados en la **Tabla 2-2** donde los resultados demuestran que el aumento de la carga de Mn no incrementa el tamaño de partícula significativamente, por lo que es posible obtener óxidos con altas cargas de manganeso sin afectar la dispersión (tamaño de partícula) de la fase activa cuando se emplea el método de síntesis por autocombustión.

Igualmente, en los óxidos mixtos con diferentes relaciones C/O se observó que la variación de este parámetro no tiene un efecto importante sobre los tamaños de partícula. Este comportamiento puede ser explicado por la gran generación de productos gaseosos durante la reacción. Aunque es conocido que el calor de combustión y la evolución de gases aumentan con el incremento de la relación C/O e inclusive es más importante cuando se alcanza una relación estequiométrica, estos dos fenómenos tienen efectos opuestos y compiten entre sí para determinar el tamaño de partícula del producto final [30, 31]. Los resultados obtenidos en el presente trabajo sugieren que la producción de gases tiene un efecto dominante sobre el control del tamaño de partícula y se hace más evidente cuando se tiene una relación C/O estequiométrica en donde, probablemente, se alcanzan las mayores

temperaturas de reacción, pero la cantidad de gases generados disipa el calor y evita el crecimiento excesivo en el tamaño del cristal.

Los valores de los tamaños de agregado calculados para todos los óxidos demuestran que la autocombustión es un método prometedor para obtener óxidos mixtos en cortos tiempos de preparación con tamaños en el rango de 4-7nm.

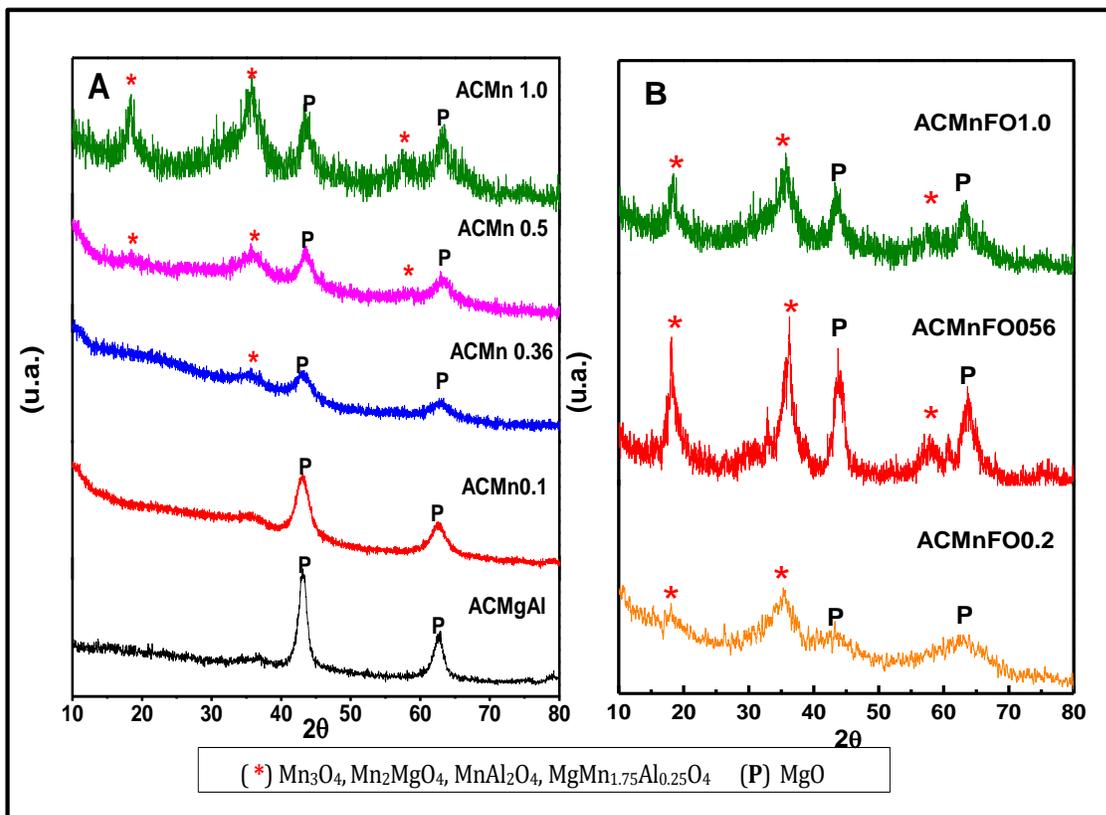


Figura 2-7.Perfiles de difracción de los óxidos mixtos de manganeso
A) Relaciones Mn/Mg variables **B)** Variación de la relación C/O

Análisis textural y morfológico

Las isotermas de adsorción de los óxidos mixtos de manganeso con diferentes relaciones Mn/Mg se muestran en la **Figura 2-8A**. Los óxidos revelan isotermas tipo IV (clasificación IUPAC) correspondiente a materiales principalmente mesoporosos con histéresis tipo H3 característicos de aglomerados de poros en forma de rendija con tamaños y formas no uniformes [32, 33].

La distribución de tamaños de poro de los óxidos es igualmente presentada en la **Figura 2-8B** en donde se observa una curva con un máximo en el rango de 3 a 5nm. Al igual que el área específica, la distribución del tamaño de poro no se ve influenciada por la carga de manganeso presente en los óxidos, conservando las

propiedades texturales del material de partida (ACMgAl). Este comportamiento se atribuye a la generación de gases que permite una buena distribución de la fase activa dentro de la matriz oxidica, evitando la sinterización local de las partículas e impidiendo la formación de aglomerados que puedan afectar el área específica del sólido.

En todos los óxidos, el área resultante es atribuida a la evolución de gases como CO_2 y H_2O generados durante el proceso de combustión, los cuales producen un “efecto template” y conducen a la obtención de materiales con gran porosidad [34]. Se evidencia que la carga de manganeso no tiene un efecto importante sobre el área de los sólidos sintetizados ya que todos los óxidos presentan áreas cercanas a los $200\text{m}^2/\text{g}$, siendo este valor semejante al obtenido en óxidos sintetizados por coprecipitación (**Figura 2-8**) [35].

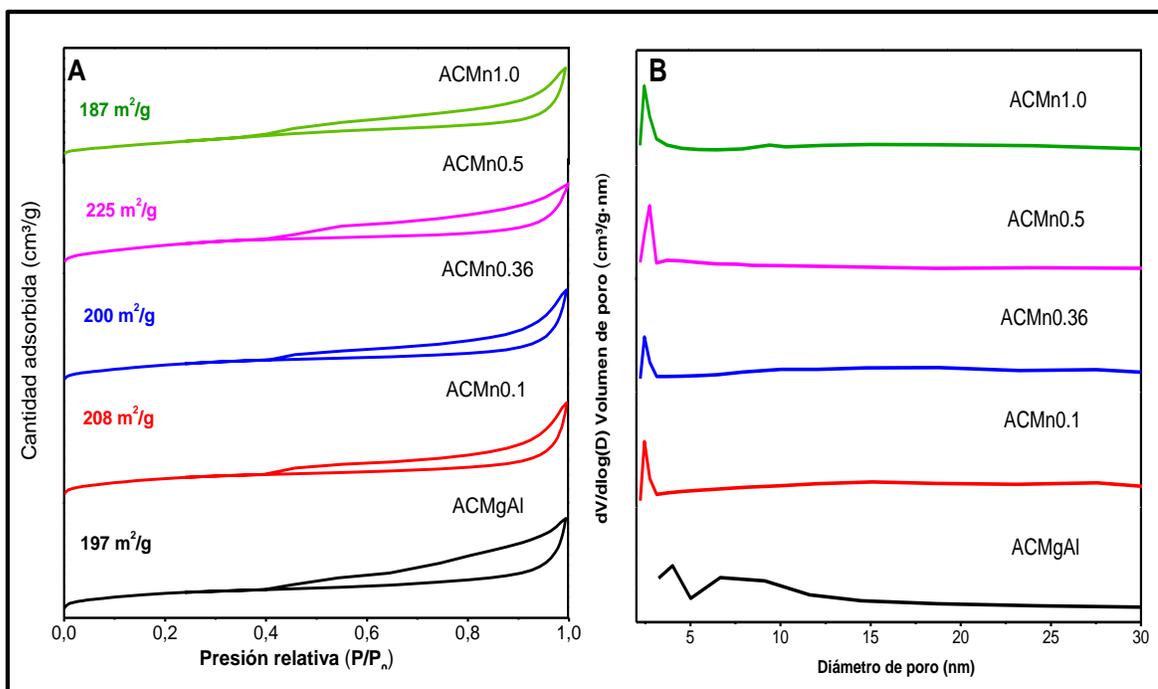


Figura 2-8. A) Isothermas de adsorción-desorción **B)** diámetro de poro de los óxidos mixtos de manganeso con diferente relación Mn/Mg

Los óxidos sintetizados con relaciones deficientes y ricas en combustible (ACMnFO0.2 y ACMnFO1.0) muestran isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno tipo IV (**Figura 2-9A**), con un bucle de histéresis H3 correspondiente a materiales principalmente mesoporosos con poros de tamaños y formas no uniformes según la nomenclatura de la IUPAC. Por otro lado, el óxido sintetizado con una relación estequiométrica (C/O= 0.56) refleja características de isothermas tipo II y IV indicando la presencia de meso y macroporos. Adicionalmente, ACMnFO0.56

presenta un bucle de histéresis tipo H1 característico de poros de tamaño y forma uniforme [32, 33].

La distribución del tamaño de poro cambia con la variación de la relación C/O (**Figura 2-9B**). Para las relaciones C/O de 1.0 y 0.2 se observa una curva que abarca poros con diámetros desde 2nm hasta 90nm pero con un máximo alrededor de 5nm. Sin embargo, para ACMnFO0.56 (óxido obtenido con la relación estequiométrica de C/O) se aprecia una distribución heterogénea en el rango de tamaños de poro evaluado, sin que se defina un máximo como en los otros óxidos. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor generación de gases que asegurarían la formación de estructuras altamente porosas y con tamaños de poro muy heterogéneos.

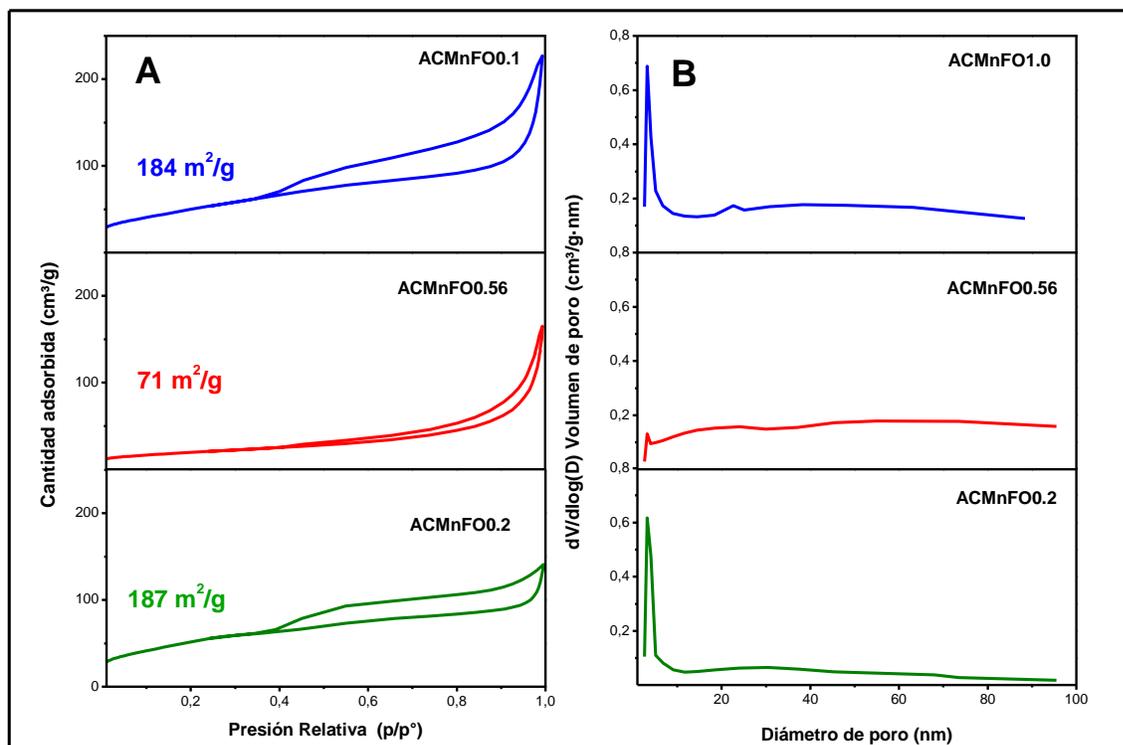


Figura 2-9 A) Isothermas de adsorción-desorción y **B)** diámetro de poro de los óxidos mixtos de manganeso con diferente relación combustible/oxidante

Los valores del área específica BET de los óxidos ACMnFO1.0, ACMnFO0.56 y ACMnFO0.2 son reportados en la **Figura2-9A**. El catalizador ACMnFO0.56 tiene el área más baja, y en condiciones ricas o deficientes en combustible, el valor del área aumenta. Este comportamiento puede ser explicado en términos de las temperaturas de reacción alcanzadas y la generación de gases emitidos durante el proceso de síntesis.

La mínima cantidad de combustible empleada para la síntesis de ACMnFO0.2 libera una pequeña energía de reacción que mantiene baja la temperatura local de las partículas y evita la formación de una estructura densa, con la generación de algunos productos gaseosos que favorecen la formación de una estructura porosa. En el caso de ACMnFO0.56, las elevadas temperaturas de reacción probablemente llevan a la formación de aglomerados y por tanto, a la obtención de materiales finales con menores áreas específicas. Cuando se tiene una relación rica en combustible (ACMnFO1.0 o ACMn1.0), existe una competencia entre la temperatura de reacción y los gases liberados que permiten el rompimiento de los aglomerados, en donde éste último efecto, puede tener mayor incidencia sobre la textura del material y por ello, el incremento en el área específica. Estos resultados están en total correspondencia con los reportados en literatura para la síntesis de óxidos de CeO_2 y Al_2O_3 , donde en condiciones deficientes de combustible se obtienen las mayores áreas específicas, en contraste con las condiciones ricas y estequiométricas de combustible en donde se da una disminución de las áreas debido a que las temperaturas de reacción alcanzadas tienen un papel dominante [36, 37].

Aunque es ampliamente aceptado que las temperaturas de reacción en la autocombustión tienen una incidencia directa sobre el área específica de los óxidos por favorecer el proceso de sinterización de la partículas, los pequeños tamaños de partícula encontrados en todos los óxidos permite inferir que la generación de productos gaseosos tiene un efecto predominante sobre las propiedades texturales de los óxidos finales. Es así, que el área específica de los óxidos con diferentes relaciones C/O depende de la porosidad asociada a cada material. Como se evidenció en las isotermas de adsorción de N_2 , el ACMnFO1.0 y ACMnFO0.2 son materiales principalmente mesoporosos mientras que ACMnFO0.56 es un material que presenta macroporosidad en donde el área depende de la contribución de estos poros. Debido a que el análisis de adsorción de nitrógeno es útil para determinar áreas de materiales con poros en el rango de 2nm-400nm [38] el área calculada para el óxido ACMnFO0.56 constituye una aproximación al valor real del material. Estos resultados son corroborados por la distribución de tamaño de poro obtenida y por el análisis SEM discutido a continuación.

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) fue empleada para estudiar la morfología de los materiales. Teniendo en cuenta que los óxidos obtenidos por la variación de la carga de manganeso no presentan diferencias en las propiedades texturales, se eligió el óxido ACMn1.0 (ACMnFO1.0) como representante de esta serie de óxidos. La **Figura 2-10** muestra las fotografías SEM para los óxidos mixtos de manganeso obtenidos con las tres relaciones C/O. En general, los óxidos presentan una estructura porosa tipo espuma, con poros de diversos tamaños en el orden de los micrómetros, formados por los gases generados durante la síntesis. Se observan diferencias en la microestructura de los óxidos conforme se cambia la relación C/O. Así, el óxido ACMnFO0.2 presenta la estructura menos porosa constituida principalmente con poros de tamaños $\leq 1\mu\text{m}$; el óxido ACMnFO1.0 muestra un aumento en la porosidad con tamaños de poro cercanos a $3\mu\text{m}$ y menores y,

finalmente, ACMnFO0.56 muestra poros en toda su estructura que están en el rango de 1-5 μm . Estos resultados demuestran que sobre el óxido ACMnFO0.56 se favorece la formación de poros más grandes debido a la gran cantidad de gases generados durante la síntesis en condiciones estequiométricas de C/O mientras que en ACMnFO0.2 y ACMnFO1.0 la morfología está asociada fundamentalmente a poros de menor tamaño. Los resultados texturales soportan estas apreciaciones.

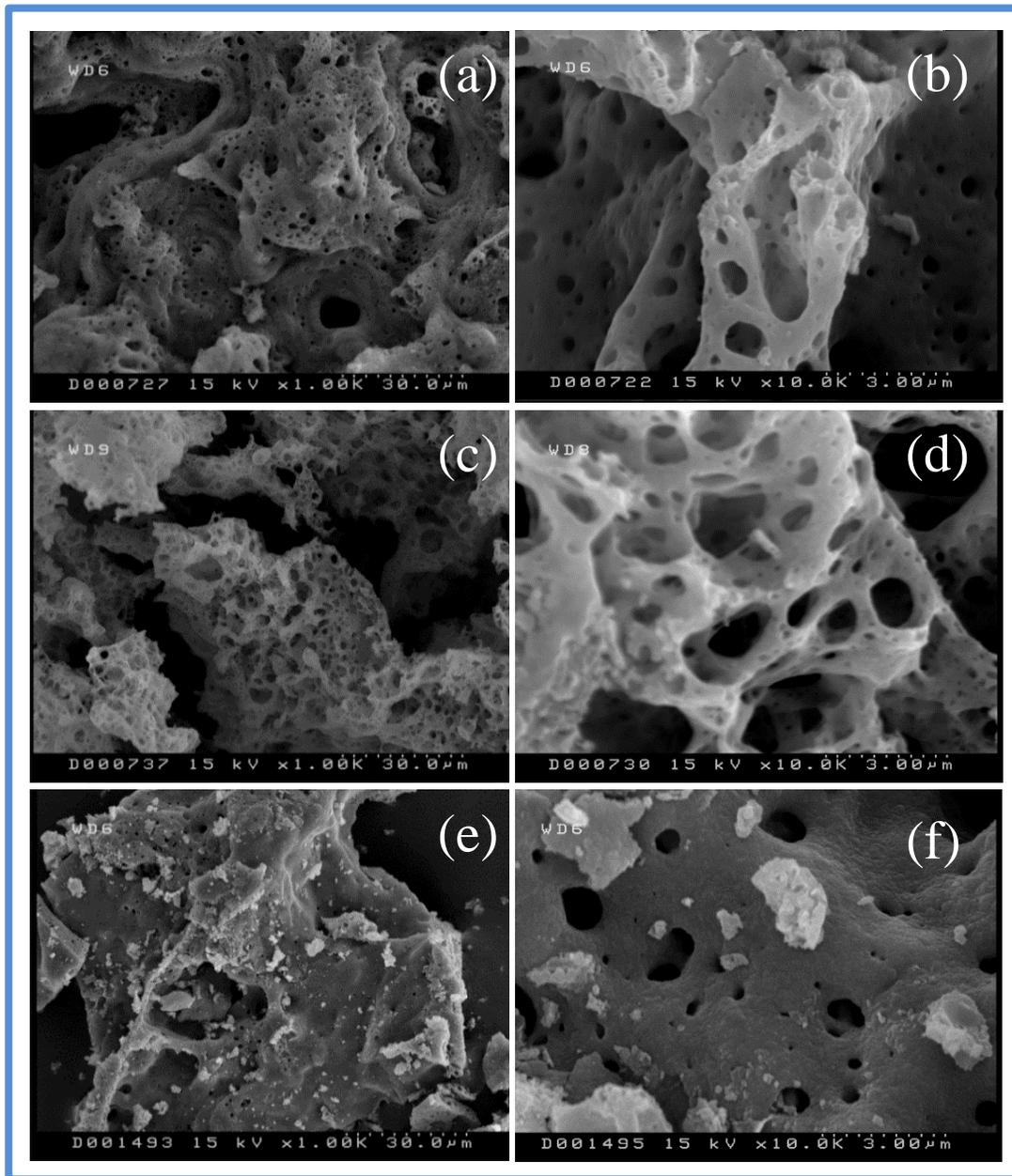


Figura 2-10. Imágenes SEM de los óxidos mixtos de manganeso con diferentes relaciones C/O: 1.0 (a,b), 0.56 (c,d), 0.2 (e,f)

Análisis de las propiedades óxido-reductoras y la movilidad de oxígeno (TPR- H_2 y TPD- O_2)

Es reconocido que la oxidación catalítica de compuestos orgánicos sobre óxidos metálicos puede proceder a través de un mecanismo redox, en donde la molécula orgánica es oxidada por el oxígeno de red del óxido, el cual es posteriormente reoxidado por el oxígeno presente en fase gaseosa. Para que este mecanismo se lleve a cabo es importante que el metal posea parejas redox en diferentes estados de oxidación que faciliten los procesos de oxidación y reducción durante la eliminación de los COVs [39]. Por esta razón, resulta pertinente evaluar las propiedades óxido reductoras del material y correlacionar estas propiedades con el desempeño catalítico de los sólidos.

Los perfiles de TPR- H_2 de los óxidos de manganeso preparados por autocombustión se muestran en la **Figura 2-11**. En general, los perfiles son bastantes complejos en razón a los múltiples estados de oxidación del manganeso y a los diferentes ambientes químicos en los que se puede encontrar. Sin embargo, pueden clasificarse en tres zonas principales, una de baja temperatura, $<300^\circ\text{C}$ (**I**), otra de temperatura intermedia (300°C a 550°C) (**II**) y una tercera zona de temperaturas mayores a 550°C .

En la zona (**I**) se observan señales anchas y poco resueltas que pueden ser asignadas a especies de MnO_x con diversos tamaños de partícula muy dispersas y reactivas que seguramente, contribuyen a obtener mejores resultados catalíticos. La segunda zona (**II**) se atribuye a la transición de MnO_2 / Mn_2O_3 hasta Mn_3O_4 y al paso de la especie Mn_3O_4 hacia la forma reducida del manganeso MnO [40-42]. La tercera zona (**III**) es atribuida a los procesos reductivos de fases espinelas del manganeso como $MnAl_2O_4$ y a las especies de manganeso que presentan fuertes interacciones con la solución sólida [17, 40, 43]. La presencia de especies de Mn-Al como ya se señaló en el análisis de los DRX, es probable en estos óxidos. Varios estudios han concluido que en catalizadores que contienen manganeso-aluminio se forman soluciones sólidas entre estos elementos debido a la disolución parcial de iones de manganeso de Mn^{3+} en la estructura de la alúmina o viceversa (iones Al^{3+} en la estructura de los óxidos de manganeso) [44].

Para el sólido con la menor carga de Mn (ACMn0.1) las señales en la zona III se encuentran desplazadas a mayores temperaturas respecto a la de los óxidos de mayor carga de manganeso, evidenciando fuertes interacciones del metal con la solución sólida y por tanto, una menor capacidad de reducción de las especies de manganeso presentes en el material.

Adicionalmente, se observa que el aumento de la carga de Mn facilita la formación de la especie Mn_3O_4 en donde el sólido con la carga más elevada (ACMn1.0) presenta la señal más intensa en el paso de $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ tal y como se ha establecido en otros reportes [25, 45]. Esta especie seguramente favorece el desempeño catalítico en reacciones de oxidación, ya que los óxidos de manganeso con átomos de Mn en

diferentes estados de oxidación como la hausmanita Mn_3O_4 ($Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$), propician un ambiente de movilidad electrónica óptimo para efectuar una reacción de óxido-reducción sobre su superficie [46, 47].

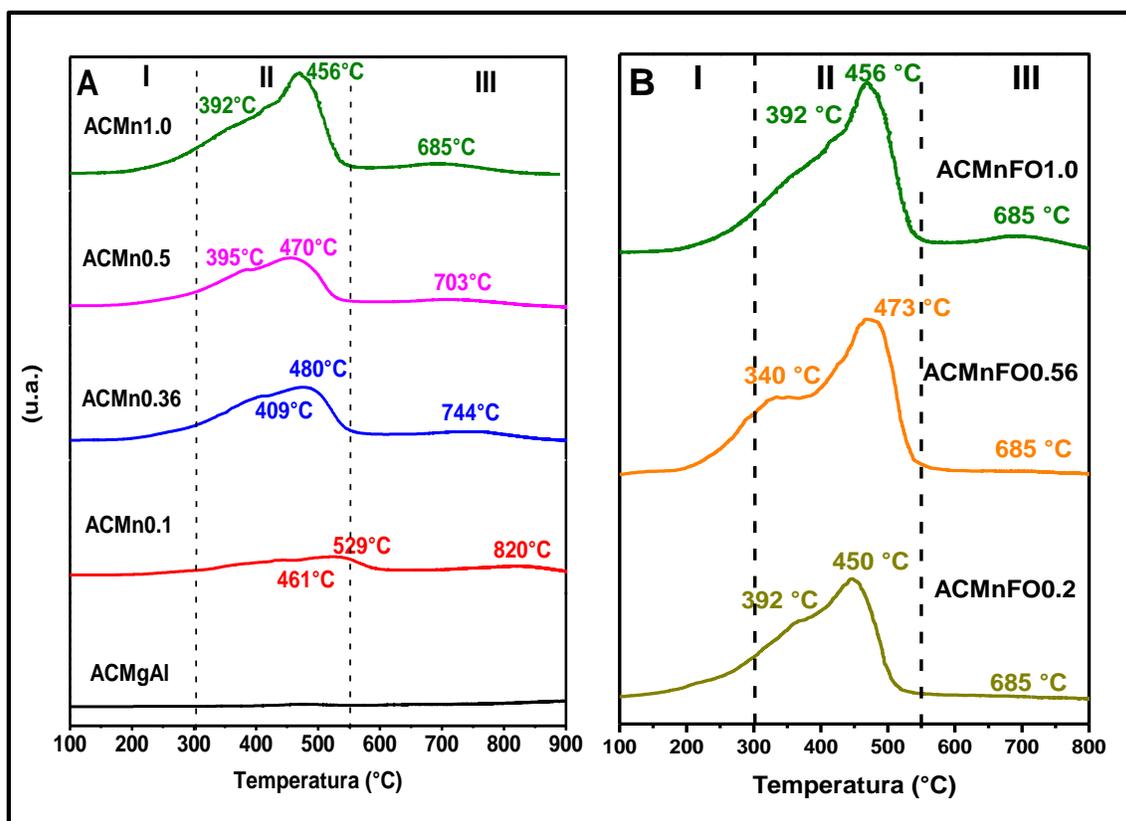


Figura 2-11.Perfiles de reducción de los óxidos mixtos de manganeso.

A) Relaciones Mn/Mg B) Relaciones C/O

La variación de la relación C/O tiene un efecto sobre el desplazamiento de las señales de reducción como se aprecia en la **Figura 2-11B**. Para el óxido ACMnFO0.56 se observa el mayor desplazamiento de la señal hacia menor temperatura de reducción (340°C) indicando que la relación estequiométrica de C/O favorece la reducibilidad del metal y/o incrementa el acceso hacia los sitios activos.

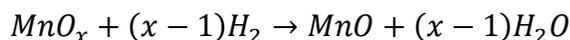
De otro lado, se calcularon los consumos de hidrógeno total y a temperaturas menores de 400°C de los óxidos de manganeso en razón a que es allí donde se verifica el comportamiento redox de los sólidos en condiciones de reacción catalítica; estos resultados son presentados en la **Tabla 2-3**. El aumento de la carga de Mn incrementa el consumo de hidrógeno debido a la mayor presencia de las especies más reducibles; el sólido sin presencia de Mn (ACMgAl) no presenta un consumo importante en el rango de temperatura evaluado, siendo los consumos de hidrógeno consecuencia de las fases activas incorporadas en la matriz de Mg-Al-O.

Aunque los óxidos de manganeso preparados con diferentes relaciones C/O presentan la misma carga de Mn (Mn/Mg =1.0), se evidencian diferencias entre los valores de consumo de hidrógeno debido probablemente, al favorecimiento de especies reducibles cuando se alcanza una relación estequiométrica lo que a su vez se correlaciona con la menor temperatura alcanzada sobre el óxido ACMnFO0.56 (340°C) respecto a los otros dos sólidos sintetizados con diferentes relaciones C/O.

Tabla 2-3. Consumos de hidrógeno y estado promedio de oxidación (AOS) de los óxidos mixtos de manganeso

Sólido	Consumo H ₂ (mmol/g)±0.1		AOS ±0.1	Desorción de O ₂ (μmol/g)	
	Total	< 400°C		<400°C	Total
ACMgAl	0.5	----	----	0.3	176
ACMn0.1	1.1	0.3	3.7	5.6	138
ACMn0.36	2.2	1.2	3.3	7.2	91
ACMn0.5	1.8	1.1	3.0	3.5	162
ACMn1.0/ACMnFO1.0	4.1	1.6	3.3	2.0	167
ACMnFO0.56	4.5	1.8	3.5	3.5	196
ACMnFO0.2	4.1	1.5	3.3	1.2	180

El análisis del estado promedio de oxidación (AOS) de los óxidos de manganeso presentes en los catalizadores, es igualmente indicado en la **Tabla 2-3**. Dichos valores fueron estimados haciendo uso de la siguiente reacción:



donde se asume que el MnO_x presente se reduce hasta MnO, y el estado de oxidación promedio (2x) puede ser calculado a partir del área bajo la curva de todos los picos en el perfil del TPR-H₂ y del porcentaje de manganeso presente en el catalizador [48-50]. A partir de los resultados de AOS se sugiere que los iones Mn se encuentran en una mezcla de estados de oxidación +3, +4 y posiblemente +2. Sin embargo, ACMn0.1 presenta el valor de AOS más importante, evidenciando la presencia mayoritaria de iones manganeso en estado de oxidación de +4 [51]. Esta establecido en la literatura [25] que una relación Mg/Mn mayor a 6 es necesaria para la formación de una fase

espinela del tipo Mg_2MnO_4 donde el Mn se encuentra en un estado de oxidación de +4); teniendo en cuenta que la relación Mg/Mn empleada para la síntesis de $ACMn_{0.1}$ es de 10, cabe esperar que la formación de esta fase explique el valor más importante de AOS.

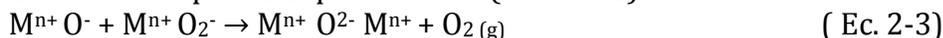
El mecanismo Mars Van Krevelen comúnmente aceptado en los procesos de oxidación sobre óxidos metálicos, requiere un catalizador que contenga un par redox que favorezca la transferencia electrónica y que posea una alta movilidad de oxígeno para asegurar la reoxidación del catalizador reducido [39]. Los óxidos de manganeso son conocidos por su capacidad para formar óxidos en diferentes estados de oxidación permitiendo su participación como un agente oxidante ($Mn^{4+} + e^- \rightarrow Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$) o como agente reductor ($Mn^{2+} - e^- \rightarrow Mn^{3+} - e^- \rightarrow Mn^{4+}$) y actuando en ambos casos, como un componente activo de un sistema redox. [52]. De acuerdo a los resultados obtenidos por TPR- H_2 , el sólido que posee el mejor comportamiento redox es el $ACMn_{0.56}$ el cual revela el mayor consumo de hidrógeno bajo las condiciones de reacción (<400°C) lo que evidentemente, favorece la movilidad electrónica y la movilidad de oxígeno y lo convierte en el catalizador de oxidación total más eficiente.

Una técnica útil para estudiar las vacancias y la movilidad de oxígeno es la desorción de oxígeno a temperatura programada. En el TPD- O_2 dos especies de oxígeno pueden ser analizadas y corresponden a las especies α y β . Las especies α son usualmente reportadas a bajas temperaturas y representan las especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del catalizador (O_2^- y O^-) que dependen de la concentración de vacancias de oxígeno en el óxido. Las especies β representan las especies de oxígeno que se encuentran cerca de la superficie del sólido y los oxígenos de red (O^{2-}) del material, cuya temperatura de desorción depende de la facilidad de reducción y de la movilidad de los oxígenos del óxido, así como de la fuerza de enlace con el metal (M-O) [53].

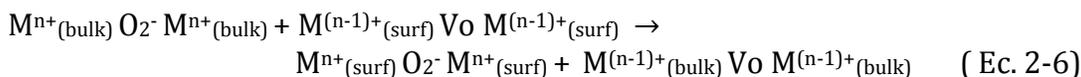
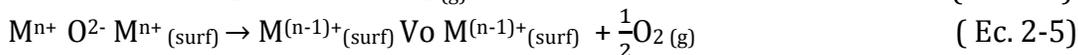
En la literatura [53-56], es aceptado que los procesos de oxidación sobre óxidos pueden llevarse a cabo a través de dos mecanismos suprafacial e intrafacial. En el mecanismo suprafacial en donde el proceso se realiza a bajas temperaturas (<400°C), las especies de oxígeno adsorbidas α juegan un papel importante en la actividad catalítica, mientras que en el mecanismo intrafacial, se requieren temperaturas más altas (>400°C) y se relaciona con la reducción y la movilidad de las especies de oxígeno cercanas a la superficie y los oxígenos de red β . El mecanismo intrafacial involucra un ciclo redox en donde se lleva a cabo la oxidación del compuesto orgánico con la simultánea reducción del óxido metálico y posterior regeneración del óxido por el oxígeno presente en fase gaseosa. Si el óxido presenta una buena reducibilidad, este proceso se lleva a cabo a temperaturas más bajas, y adicionalmente, una alta movilidad de oxígeno permitirá el transporte de especies de oxígeno a menor energía disminuyendo también las temperaturas de desorción [57].

En sistemas que contienen Mn o Co se asume que las reacciones involucradas en los procesos de desorción pueden describirse a través de las siguientes reacciones [58, 59]:

1. Desorción de especies superficiales α ($T < 400^\circ\text{C}$)



2. Desorción de las especies β ($T > 400^\circ\text{C}$)



Para $M = \text{Mn}$ o Co

en donde pueden reducirse parcialmente algunas especies M^{n+} a $\text{M}^{(n-1)+}$ (Ec. 2-4) y adicionalmente, puede llevarse a cabo la desorción de especies de oxígeno de la red las cuales se difunden a la superficie a través de las vacancias aniónicas generadas después de la desorción de los oxígenos de red cercanos a la superficie (Ec. 2-5 y 2-6).

El empleo de la autocombustión como método de síntesis mejora en el sólido la capacidad de adsorber especies de oxígeno superficial (menor temperatura, mayor cantidad de O_2 desorbido) debido a la rápida formación de los óxidos, lo que posiblemente favorece la creación de defectos puntuales en el material [2].

Las curvas de TPD- O_2 de los óxidos mixtos de manganeso se muestran en la **Figura 2-12** en donde se observan tres picos de desorción para todos los óxidos, los cuales corresponden a temperaturas bajas que se asignan a las especies α ($\sim 230^\circ\text{C}$) y temperaturas intermedias y altas que pertenecen a las especies β con diferente fortaleza y cuyos máximos se encuentran en el rango de 400°C - 600°C y temperaturas mayores de 700°C respectivamente.

Las curvas de TPD- O_2 de los óxidos mixtos con diferentes cargas de manganeso exhiben un corrimiento de las señales conforme se aumenta la carga, así, la señal a temperaturas menores de 400°C se desplaza 180°C mientras la señal a altas temperaturas sufre un corrimiento de 70°C desde el sólido $\text{ACMn}_{0,1}$ hasta el sólido $\text{ACMn}_{1,0}$. De acuerdo a las cantidades de oxígeno desorbido (calculadas a partir de las áreas bajo la curva de los perfiles) a temperaturas menores de 400°C (**Tabla 2-3**), los óxidos con diferentes cargas de manganeso siguen el orden $\text{ACMn}_{0,36} > \text{ACMn}_{0,1} > \text{ACMn}_{0,5} > \text{ACMn}_{1,0}$. Los resultados sugieren que la presencia de manganeso en el sólido disminuye la adsorción de especies de oxígeno superficiales pero mejora la movilidad de los oxígenos de red desplazando las señales a menores temperaturas. Esta mejor movilidad de oxígeno probablemente es la responsable de las propiedades redox y por tanto del mejor desempeño catalítico del $\text{ACMn}_{1,0}$ en la oxidación de tolueno.

Las diferentes señales de desorción presentes en los perfiles de TPD-O₂ al variar la relación C/O (**Figura 2-12B**) sugieren la formación de especies de oxígeno de diferente naturaleza y movilidad, mostrando la influencia que tiene la variación de esta relación ya que, aunque los óxidos presenten la misma composición química, no exhiben las mismas especies de oxígeno dentro de su estructura.

La cantidad de oxígeno desorbido de los óxidos mixtos de manganeso con las diferentes relaciones C/O se lista en la **Tabla 2-3**. En el óxido ACMnFO0.56, se favorece la adsorción de especies oxígeno a bajas temperaturas, las cuales son especies muy activas en reacciones de oxidación, mientras que los óxidos sintetizados bajo condiciones ricas y pobres de combustible ACMnFO1.0 y ACMnFO0.2, presentan menor afinidad por las especies de oxígeno superficiales. Los resultados permiten proponer que la mejor adsorción de oxígeno sobre el óxido ACMnFO0.56 se debe principalmente a la formación de más vacancias de oxígeno generadas por la mayor concentración de productos gaseosos durante la síntesis del material.

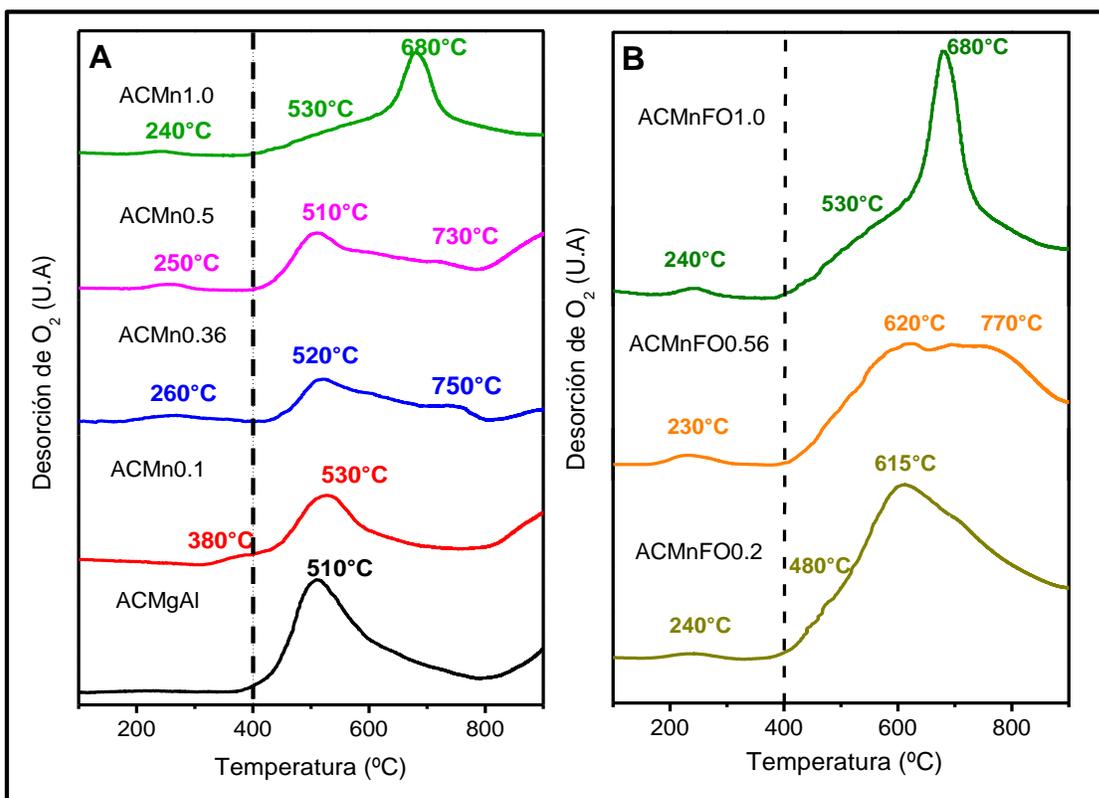


Figura 2-12.Perfiles de desorción de oxígeno los óxidos mixtos de manganeso.

A) Relaciones Mn/Mg **B)** Variación de la relación C/O

Con base en los resultados obtenidos se puede establecer una relación entre la actividad catalítica y las propiedades redox de los materiales. En la **Figura 2-11** se verifica que el incremento de la carga de manganeso favorece las propiedades redox

de los materiales (mayores consumos de hidrógeno y menores temperaturas de reducción) y va en el mismo sentido que la actividad catalítica. De igual forma, en el estudio de la variación de la relación C/O en la síntesis de los óxidos se evidenció una proporcionalidad entre la actividad y las propiedades redox, siendo la relación estequiométrica de 0.56 la que permite obtener materiales con más especies reducibles (mayor consumo de hidrogeno y valor de AOS) capaces de participar en ciclos redox (especies más lábiles), tal y como se ha establecido en óxidos mixtos para la oxidación de COVs [39].

Al igual que las propiedades redox, los análisis de desorción de oxígeno demostraron una correlación con la actividad catalítica. Así, los catalizadores que muestran menores temperaturas de desorción de oxígeno, exhiben un mayor desempeño catalítico. De esta forma, una relación entre la conversión de tolueno y la presencia de especies de oxígeno superficiales (O_2 y O^-) puede ser establecida. Sin embargo, no se puede despreciar la contribución de los oxígenos de la red en el proceso catalítico ya que el manganeso forma óxidos estables ($\Delta H_{298}^\circ > 65$ kcal/mol), por lo que el oxígeno de red es capaz de participar directamente en la oxidación del tolueno, tal como lo reporta Sun et al [60] quienes establecen que en óxidos de manganeso, los oxígenos de red son los responsables de la oxidación.

Teniendo en cuenta que la actividad catalítica de los óxidos mixtos se relaciona directamente con las propiedades redox, la movilidad de oxígeno y las especies superficiales, el catalizador que presentó las temperaturas más bajas de reducción y la menor temperatura de desorción de oxígeno es, en efecto, el mejor catalizador (ACMnFO0.56) dentro de los óxidos mixtos de manganeso evaluados.

2.3.2 Óxidos mixtos de cobalto y de manganeso – cobalto

Los óxidos metálicos son buenos catalizadores en las reacciones de oxidación, sin embargo, la presencia de un segundo componente puede potenciar sus propiedades catalíticas debido a efecto sinérgicos entre los elementos que permiten mejorar la movilidad de oxígeno, potenciar la existencia de vacancias o incrementar la reducibilidad de los óxidos [17, 47, 61]. En este orden de ideas, se espera que la mezcla de óxidos de Mn y Co mejore la actividad catalítica de los óxidos mixtos individuales y algunas de sus propiedades.

Teniendo en cuenta que las relaciones $M/Mg = 1.0$ y $C/O = 0.56$ empleadas en la síntesis de óxidos mixtos de manganeso permitieron generar los óxidos con las mejores propiedades redox, texturales y catalíticas, se conservaron estas relaciones en la preparación del óxido de cobalto y en la de los óxidos mixtos de Co-Mn en donde para estos últimos, se varió la relación Co/Mn (0,1; 0,5; 1,0) y se mantuvo la relación $(Co+Mn)/Mg$ en 1,0. Los resultados de la caracterización de estos materiales son presentados a continuación.

Análisis químico y estructural

En la **Tabla 2-4** se presentan las relaciones M^{2+}/M^{3+} , Mn^{2+}/Mg^{2+} y Co^{2+}/Mn^{2+} determinadas a partir del análisis químico para los óxidos de cobalto y las mezclas de cobalto-manganeso con diferentes cargas de Co. Se observa que empleando la metodología de autocombustión las relaciones molares corresponden a las establecidas en la síntesis asegurando la incorporación satisfactoria de las especies sin importar la existencia de dos fases activas en el óxido final.

Tabla 2-4. Análisis químico y tamaños de partícula de los óxidos de Co-Mn

Análisis Químico				DRX
Sólido	$(Mn^{2+} \text{ y/o } Co^{2+} / Mg^{2+}) / Al^{3+}$	$(Co^{2+} \text{ y/o } Mn^{2+}) / Mg^{2+}$	Co^{2+} / Mn^{2+}	d (nm) $\pm 3nm$
ACCo1.0	3.3	1.4	-----	13
ACCoMn0.1	2.7	1.1	0.1	4
ACCoMn0.5	3.1	1.4	0.5	7
ACCoMn1.0	2.9	1.2	1.1	6

La **Figura 2-13** presenta los difractogramas de los óxidos mixtos de Co y de las mezclas de Co-Mn con diferentes relaciones Co/Mn.

El patrón de difracción del óxido de cobalto sin manganeso ACCo1.0 refleja la presencia de óxidos de cobalto que pueden encontrarse en estructuras espinela del tipo $CoAl_2O_4$, Co_2AlO_4 y Co_3O_4 (JCPDS 044-0160; JCPDS 030-0814; JCPDS 042-1467). Las señales propias de estas espinelas se superponen sin que sea posible su diferenciación. La señal a $19^\circ 2\theta$ es un indicio de que el $Co^{3+/2+}$ o Co_3O_4 se encuentra incorporado en espinelas de Al [62]. No se aprecia la formación de CoO debido a la fácil oxidación de los iones Co^{2+} hasta Co^{3+} en aire, y a la estabilidad termodinámica superior del Co_3O_4 sobre el CoO [63]. Al igual que en los óxidos de manganeso, se verifica la formación de la fase MgO cuya presencia es de esperar por la relación molar empleada durante las síntesis ($M^{2+}/M^{3+}=3.0$) la cual corresponde a la necesaria para la formación de estructuras laminares tipo hidrotalcita.

El cálculo del parámetro a para el óxido mixto de cobalto (0.8101nm), determinado a partir del ángulo $36.8^\circ 2\theta$ correspondiente al plano (311) es cercano al reportado para las espinelas de Co, Co_3O_4 , Co_2AlO_4 y $CoAl_2O_4$ (0.8083nm, 0.8086nm

y 0.8104nm respectivamente) mostrando la posible coexistencia de estas espinelas de cobalto en el óxido ACCo1.0 [63].

Los óxidos sintetizados con diferentes relaciones Co/Mn presentan señales similares a las encontradas para los óxidos individuales de Mn (**Figura 2-7**) y Co (**Figura 2-**

13), revelando la posible formación de los óxidos individuales de Mn y Co, fases espinelas de los mismos, y espinelas del tipo $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($x=1,2$). Las señales anchas soportan la idea de la presencia de una mezcla de espinelas en los materiales sin que sea posible su exacta asignación. De igual forma, se observa la formación de la fase MgO cuyos picos corresponden a las señales 42.9 y $63.7^\circ 2\theta$.

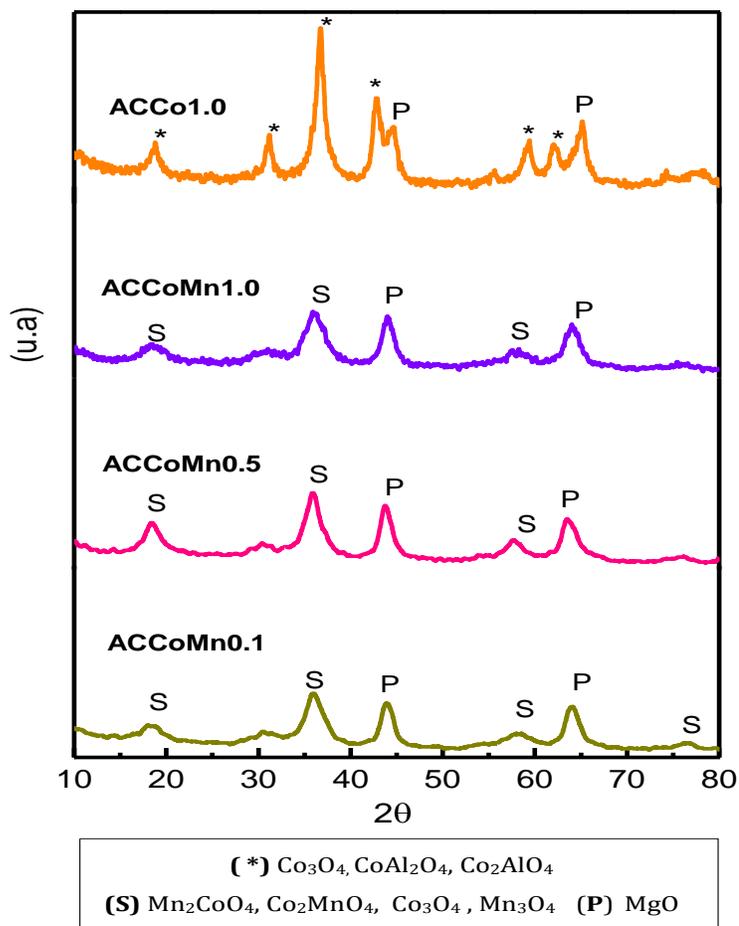


Figura 2-13. DRX de los óxidos de Co y mezclas Co-Mn

Los tamaños de partícula de los óxidos mixtos son reportados en la **Tabla 2-4**. El óxido de cobalto presenta el tamaño de partícula más grande respecto a los óxidos binarios de Co-Mn, evidenciándose también en los perfiles de DRX en donde éste óxido presenta las señales más intensas y definidas. Sin embargo, no se observa un incremento en el tamaño de partícula conforme se aumenta la carga de Co en los óxidos de Co-Mn, los cuales tienen un tamaño de partícula promedio de ~ 6 nm.

Análisis textural

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los óxidos mixtos de cobalto y mezclas Co-Mn son presentadas en la **Figura 2-14A**. Todos los óxidos mixtos revelan

características de las isothermas tipo II y IV con una histéresis tipo H3 propia de poros en forma de rendija [32]. Las áreas específicas de los óxidos se encuentran entre 50-70m²/g sin que se presenten diferencias por la variación de la relación Co/Mn.

En la **Figura 2-14B** se ilustra la distribución de tamaños de poro de estos óxidos. El óxido ACCo1.0 presenta una distribución amplia pero con un máximo centrado en 4nm. En los óxidos con diferentes relaciones Co/Mn se observa la presencia de este máximo el cual es más importante cuando se tiene la mayor cantidad de Co (ACCoMn1.0). Es evidente que la distribución de tamaños de poro en los óxidos de Co-Mn es la suma de las distribuciones de los óxidos individuales de Mn y Co donde el cobalto favorece la presencia del máximo a 4nm mientras que el Mn favorece la distribución heterogénea de los poros.

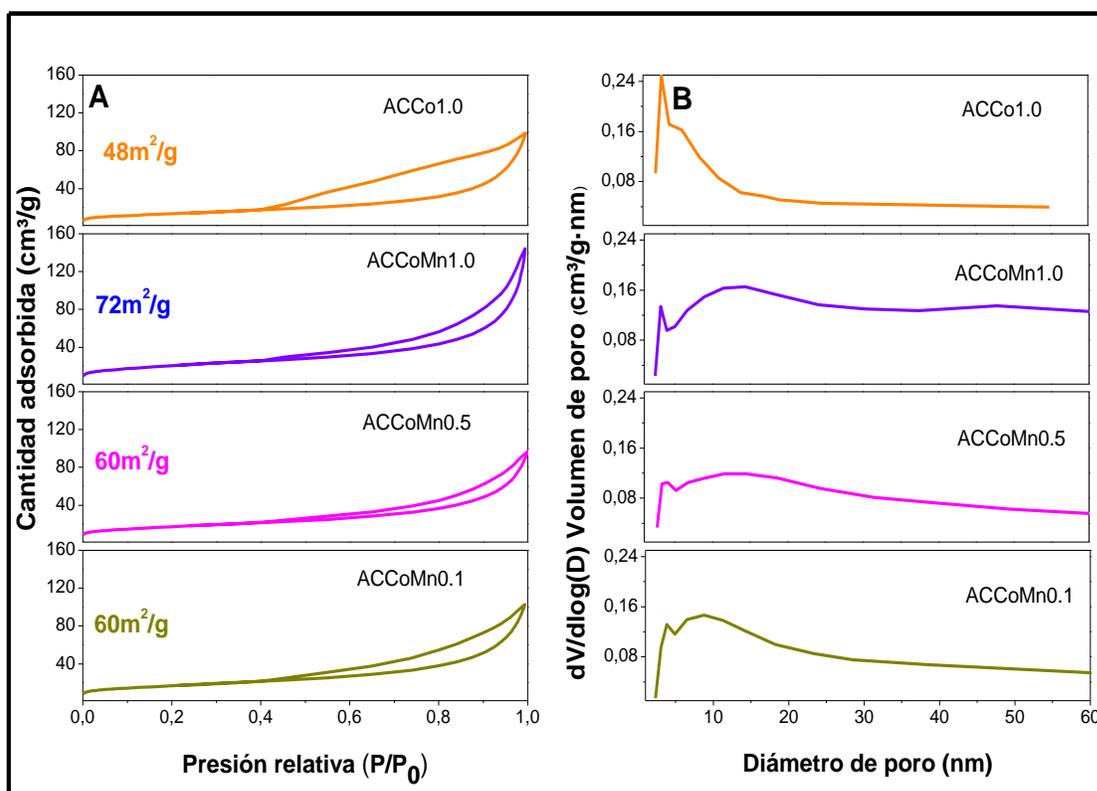
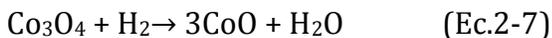


Figura 2-14. Isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaños de poro de los óxidos Co-Mn

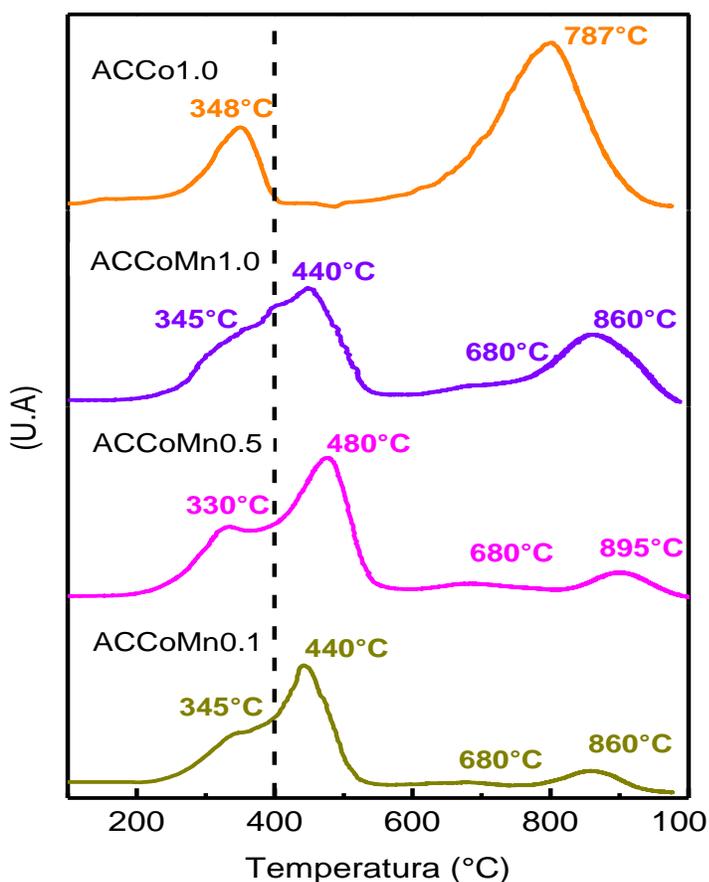
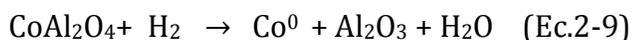
Análisis a temperatura programada (TPR-H₂ y TPD-O₂)

Los perfiles de TPR- H₂ para los óxidos de cobalto y cobalto-manganeso se muestran en la **Figura 2-15**. Para el ACCo1.0 se revelan dos zonas, la primera zona

comprendida entre 100°C y 500°C comúnmente atribuida al proceso de reducción del óxido de cobalto hasta cobalto metálico:



Y la segunda zona de altas temperaturas (> 500°C) que se asocia a la presencia de especies del tipo Co-Al con mayor interacción dentro de la solución sólida [64, 65]. Chmielarz et al. [66] atribuyen esta señal a la reducción del Co presente en Co_2AlO_4 (Ec. 2-9) cuya temperatura máxima de reducción reportan en 800°C, muy cercana a la temperatura encontrada en este trabajo (795°C).



Para los óxidos mixtos Co-Mn se observan dos zonas correspondientes a los eventos de reducción que ocurren a temperaturas menores y mayores de 400°C respectivamente.

En la primera zona ($T < 400^\circ\text{C}$) se llevan a cabo los procesos de reducción del $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ hasta Mn_3O_4 junto con la reducción de Co_3O_4 hasta cobalto metálico. En la segunda zona correspondiente a temperaturas $> 400^\circ\text{C}$, las señales se asignan a la reducción de Mn_3O_4 hasta MnO ($T \sim 480^\circ\text{C}$) como también a la reducción de espinelas de manganeso o aquellas que presentan una fuerte interacción con la solución sólida ($\sim 680^\circ\text{C}$), y a la reducción de especies de Co que presentan una fuerte interacción en la matriz o a las espinelas Co-Al.

Figura 2-15. TPR- H_2 de los óxidos mixtos de Co y Co-Mn

Los consumos de hidrógeno calculados para los óxidos con diferentes relaciones Co/Mn se presentan en la **Tabla 2-5**. El ACCoMn0.5 presenta el mayor consumo de hidrógeno (1.6mmol/g) como también la menor temperatura de reducción (**Figura**

2-15) a $T < 400^{\circ}\text{C}$ sugiriendo mayor presencia de especies susceptibles a ser reducidas. Este resultado está de acuerdo con lo reportado para óxidos de Co-Mn obtenidos por el método de coprecipitación, donde el empleo de una relación de Co:Mn de 1:2 permite disminuir las temperaturas de reducción y por tanto asociarlo a un mejor desempeño catalítico [17].

Tabla 2-5. Análisis de TPR- H_2 y TPD- O_2 de los óxidos mixtos con diferentes relaciones Co/Mn

Sólido	Consumo H_2 (mmol/g) ± 0.1		Desorción de O_2 ($\mu\text{mol/g}$)	
	Total	$< 400^{\circ}\text{C}$	$T < 400^{\circ}\text{C}$	Total
ACCo1.0	6.4	1.3	1.3	150
ACCoMn1.0	6.0	1.2	1.8	195
ACCoMn0.5	5.3	1.6	3.6	146
ACCoMn0.1	6.2	1.4	3.8	166

Las curvas de TPD- O_2 de los óxidos mixtos de Co-Mn son mostradas en la **Figura 2-16** donde se revela la presencia de especies α y β en los materiales. Asimismo, se observa que las temperaturas de desorción encontradas a bajas temperaturas son afectadas por la presencia de Co. Para ACCoMn1.0 se aprecia un desplazamiento a mayores temperaturas de la desorción para las especies α respecto a los sólidos ACCoMn0.5 y ACCoMn0.1, probablemente por la mayor cantidad de cobalto en este material.

En la **Figura 2-16** también se comparan las curvas de desorción de los óxidos de Co-Mn con la del óxido con sólo Mn como especie activa, ACMnFO0.56 y con sólo Co ACCo1.0. Las curvas muestran la presencia de oxígenos superficiales y de red en todos los óxidos, sin embargo, se evidencia por las diferentes señales presentes a altas temperaturas ($T > 400^{\circ}\text{C}$) la existencia de distintos tipos de oxígenos de red en la estructura de los materiales. El perfil de ACMnFO0.56 sugiere la presencia de más especies de oxígeno de red móviles (relacionada con la mayor área de la señal en el rango comprendido entre 400 a 650°C). A temperaturas superiores de 650°C , los óxidos con las diferentes relaciones Co/Mn presentan mayor área, sugiriendo la presencia mayoritaria de especies de oxígeno con menor movilidad. La señal que se encuentra a $\sim 800^{\circ}\text{C}$ puede ser atribuida al cambio de fase del Mn_2O_3 hasta Mn_3O_4 [45] o a especies de oxígeno con elevada fortaleza de enlace.

De acuerdo a la cantidad de oxígeno desorbido (**Tabla 2-5**) se aprecia que pequeñas cantidades de Co (Co/Mn= 0.1 y 0.5) pueden aumentar la concentración de especies de oxígeno superficiales, mientras que una carga alta de cobalto (Co/Mn= 1.0) disminuye considerablemente la concentración de especies superficiales ($T < 400^{\circ}\text{C}$) pero aumenta la cantidad los oxígenos en la masa ($T > 400^{\circ}\text{C}$).

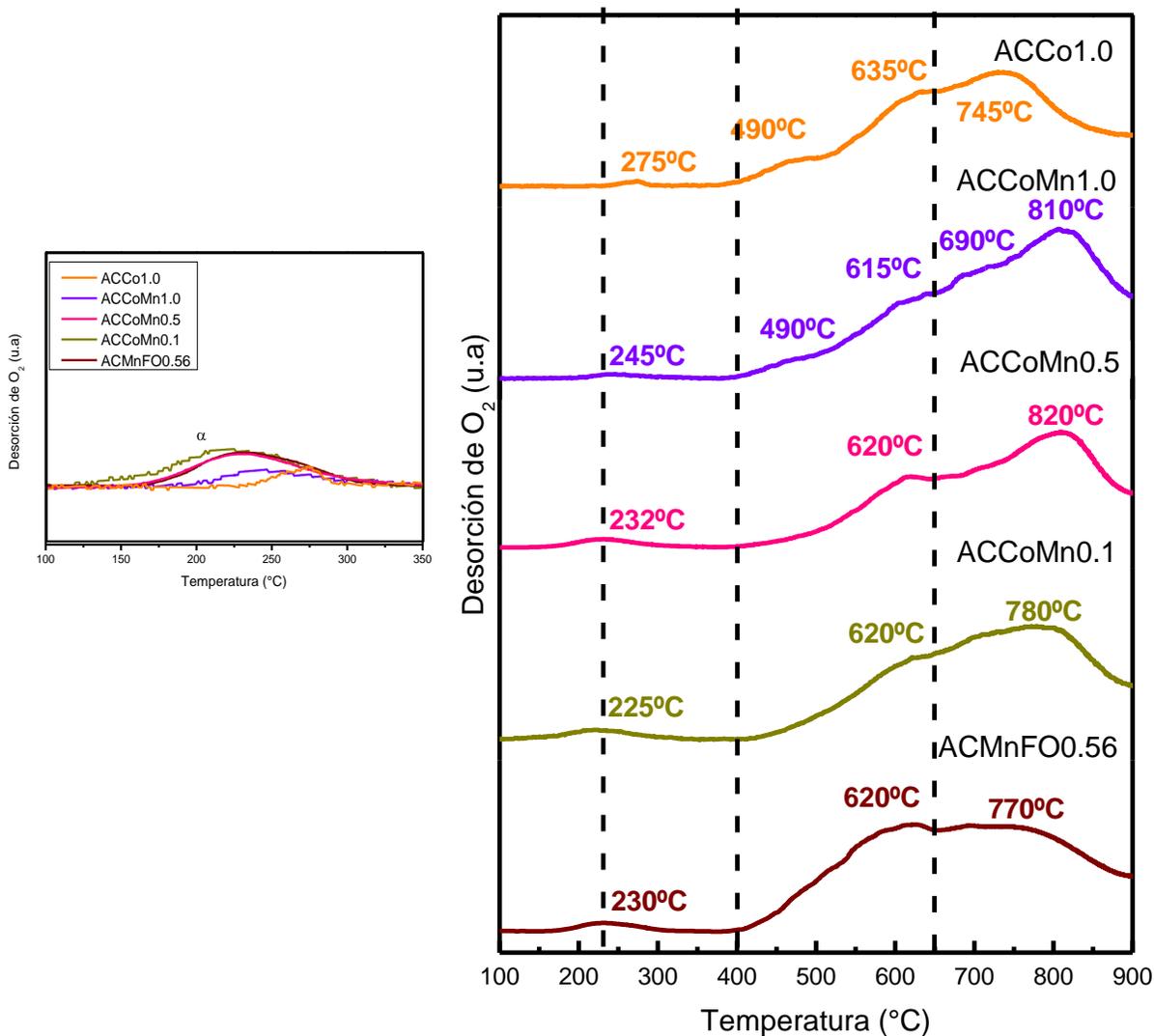


Figura 2-16. Perfiles de TPD-O₂ de los óxidos de Co y Co-Mn con diferentes relaciones Co/Mn

Desempeño catalítico de los óxidos mixtos de Co-Mn

La actividad catalítica de los óxidos de cobalto es atribuida a la presencia de oxígeno móvil en la estructura del Co_3O_4 y al enlace Co-O débil, que permite una fácil interacción del oxígeno de red con los reactantes [67, 68]. En catalizadores basados en Co_3O_4 , es aceptado que los oxígenos coordinados octaédricamente alrededor de los iones Co^{3+} y los iones Co^{2+} en posiciones tetraédricas son las especies activas en la oxidación [10, 69].

Aunque el óxido de cobalto es reconocido por ser un buen catalizador en reacciones de oxidación, dentro de los óxidos mixtos evaluados en esta investigación, el óxido mixto con presencia de solo Co como especie activa es el que presenta el menor

desempeño catalítico (**Figura 2-17**), siendo los óxidos de mezclas de Co-Mn los que presentan mayor actividad, sin superar al óxido mixto con solo presencia de Mn ACMnFO0.56.

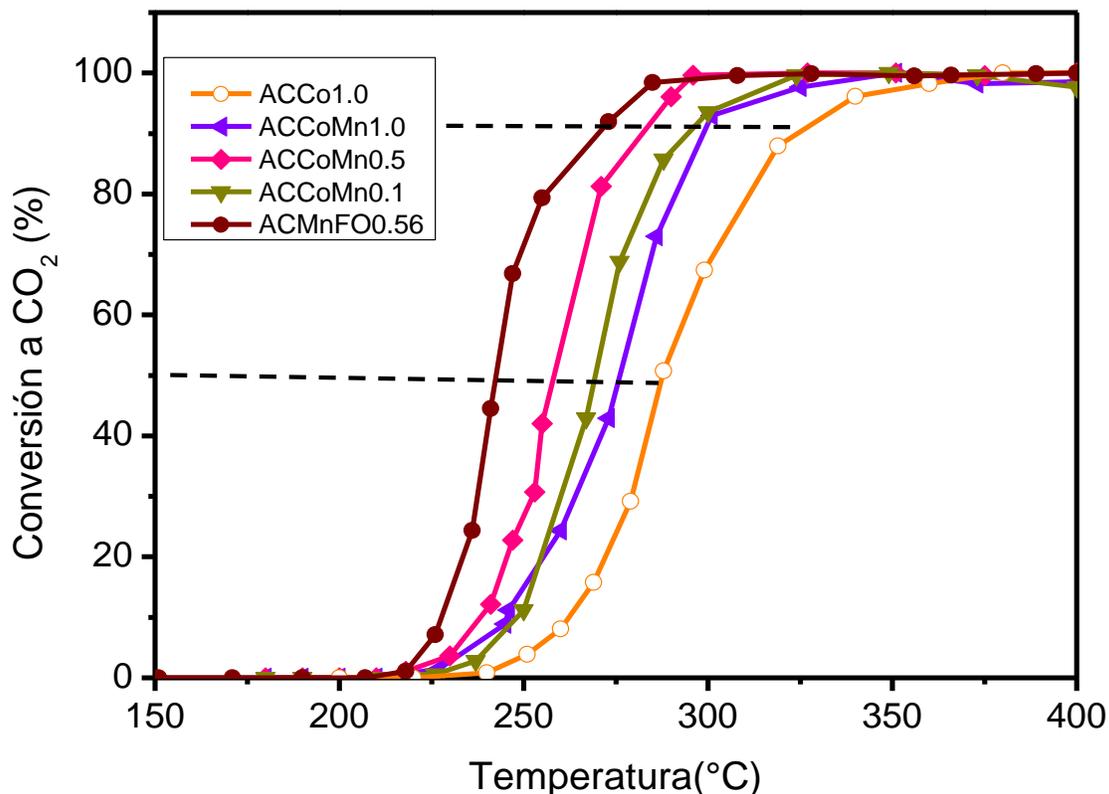


Figura 2-17. Desempeño catalítico de los óxidos de mixtos Co-Mn

Dentro del conjunto de óxidos de Co-Mn, el catalizador ACCoMn0.5 presentó el mejor desempeño catalítico (curva sigmoidea inclinada a menores temperaturas de reacción) lo cual se relaciona con su mejor reducibilidad (**Tabla 2-5**) y con la presencia de especies de oxígeno en superficie. La temperatura necesaria para alcanzar el 90 % de conversión hacia CO₂ y H₂O se logra a 280°C, 292°C y 298°C para los óxidos ACCoMn0.5, ACCoMn0.1 y ACCoMn1.0 respectivamente. Asimismo, la temperatura de conversión cuando se alcanza el 50% de conversión a CO₂ sigue el orden 258°C, 270°C y 276°C con ACCoMn0.5, ACCoMn0.1 y ACCoMn1.0 respectivamente demostrando el desempeño catalítico más importante en la oxidación de tolueno sobre el óxido ACCoMn0.5.

Es evidente que los óxidos mixtos de Mn, Co y Co-Mn presentan una correlación entre el desempeño catalítico en reacciones de combustión total de COVs y las propiedades redox.

2.3.3 Óxidos de manganeso promovidos

En razón a la importante capacidad de almacenamiento de oxígeno que posee el óxido de cerio, éste material ha sido empleado como un componente importante en los catalizadores de tres vías, así como en reacciones de oxidación catalítica [70]. Cuando el óxido de cerio forma mezclas con óxidos de metales de transición, constituye un grupo de catalizadores muy eficientes en la oxidación de COVs [69, 71-73]. El éxito de la mezcla de tales óxidos se debe fundamentalmente a un efecto sinérgico entre los óxidos metálicos, ya que el óxido de cerio evita el crecimiento de los cristales, aumenta el área específica y mejora las propiedades redox de los materiales [74, 75].

A través de los resultados obtenidos en esta investigación, es evidente que de los óxidos mixtos de Mn, Co y Co-Mn, el óxido mixto de manganeso con las relaciones Mn/Mg=1.0 y C/O=0.56 presenta el mejor desempeño catalítico, por lo que el estudio del empleo de diferentes cargas de promotor (Ce) fue evaluado sobre dicho óxido (ACMnFO0.56).

Análisis químico, estructural y textural

El análisis químico muestra que las relaciones Mn/Mg=1, $M^{2+}/M^{3+}=3$ se conservan tras la incorporación del Ce (**Tabla 2-6**), sin embargo, las cantidades de Ce en el óxido final son menores a las establecidas para la síntesis.

Tabla 2-6. Composición química y tamaños de partícula para los óxidos promovidos

Análisis Químico				DRX
Sólido	(Mn ²⁺ +Mg ²⁺)/Al ³⁺	Mn ²⁺ /Mg ²⁺	%Ce	d (nm) ^a ±3nm
ACMnCe1	2.6	1.1	0.92	5
ACMnCe3	3.0	1.4	2.2	8
ACMnCe5	2.7	1.1	3.2	6

^a Calculado con el ángulo $36.2^\circ 2\theta$ correspondiente al plano 211 de la hausmanita

Los difractogramas de los óxidos de manganeso promovidos con diferentes cargas de Ce (1%, 3% y 5%) son mostrados en la **Figura 2-18**. Los patrones revelan las señales propias de los óxidos de manganeso Mn₃O₄, Mn₂MgO₄, Mg₂MnO₄, MnAl₂O₄, MgMn_{1.75}Al_{0.25}O₄ y la formación de la fase fluorita CeO₂ ($28.8^\circ 2\theta$) (JCPDS 034-0394) cuando la carga nominal de Ce es del 5%.

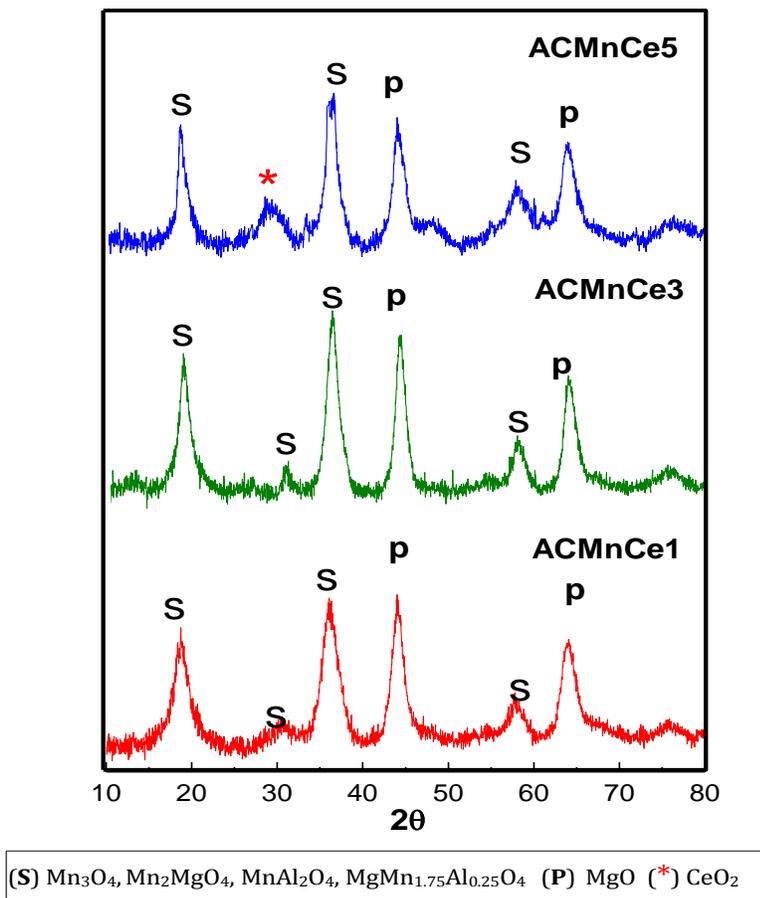


Figura 2-18. Patrones de DRX de los óxidos de manganeso promovidos con Ce

Los tamaños de partícula calculados a partir del plano 211 (hausmanita) se registran en la **Tabla 2-6** donde el promedio es de 6nm, indicando que la incorporación del promotor, no afecta el tamaño de partícula (el óxido sin promover ACMnFO0.56 tiene un tamaño de 7nm).

Las isothermas de adsorción-desorción de los óxidos promovidos se presentan en la **Figura 2-19**. Todos los óxidos presentan isothermas con características de tipo II y IV (como el óxido ACMnFO0.56) sin evidenciarse un efecto dramático de las características texturales por la adición del promotor. Aunque es conocido que el aumento de la cantidad de promotor puede provocar un detrimento del área específica por la formación de agregados de óxidos de Ce que pueden causar bloqueos [76, 77], los valores de área superficial determinados (**Figura 2-19**) muestran que la adición de Ce no afecta dicho parámetro (el óxido ACMnFO0.56 tiene un área de $71\text{m}^2/\text{g}$). Este comportamiento puede ser explicado por la porosidad de los materiales obtenidos por autocombustión con una relación C/O de 0.56, en donde óxidos mesoporosos y principalmente macroporosos son formados, y sin que las especies de Ce incorporadas puedan bloquearlo.

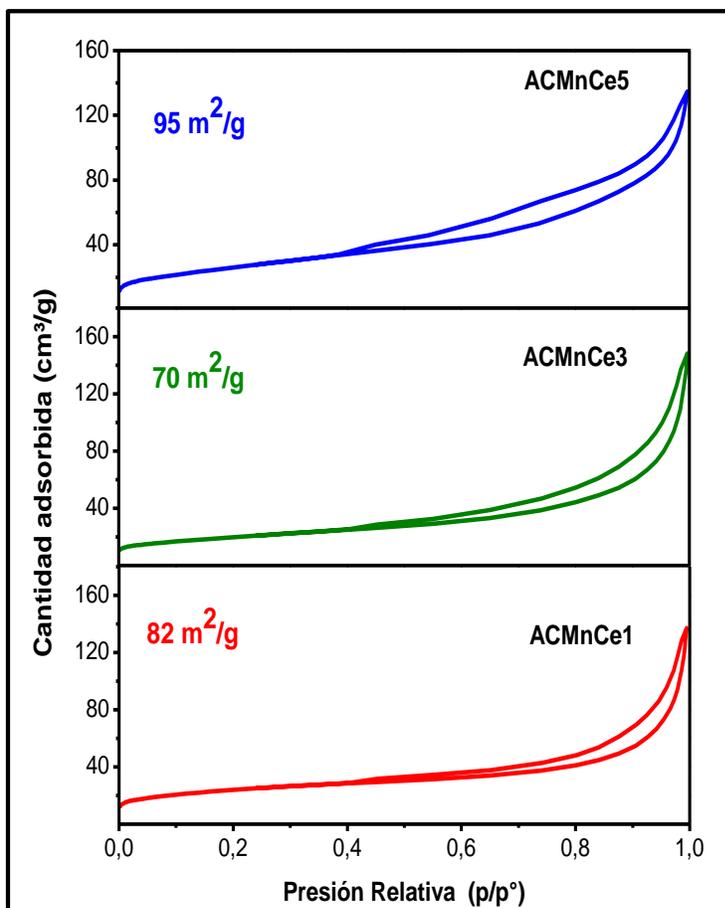


Figura 2-19. Análisis textural de los óxidos mixtos de Mn con diferentes cargas de Ce

Análisis a temperatura programada (TPR-H₂ y TPD-O₂)

Los perfiles de reducción de los óxidos mixtos promovidos (**Figura 2-20**) exhiben los mismos eventos de reducción que los óxidos de manganeso en donde, en el rango de temperaturas menores a 400°C ocurre la reducción de las especies MnO₂/Mn₂O₃; alrededor de 470°C la reducción de Mn₃O₄ hasta MnO y a temperaturas de 690°C la reducción de espinelas de Mn o especies de manganeso con fuertes interacciones con la solución sólida [17, 78]. Los procesos de reducción correspondientes al óxido de cerio superficial y en el volumen, reportados a 526°C y 756°C respectivamente, no se observan en los perfiles de reducción posiblemente, debido a las pequeñas cantidades de Ce presente en los sólidos sintetizados [76]. De igual forma, no se aprecia un cambio considerable en las temperaturas de reducción ni en los consumos de hidrógeno respecto al óxido ACMnFO0.56 de partida (**Tabla 2-7**).

La **Figura 2-21** muestra las curvas de desorción de oxígeno de los óxidos de manganeso promovidos los cuales exhiben especies α y β con máximos centrados en las temperaturas reportadas en la figura.

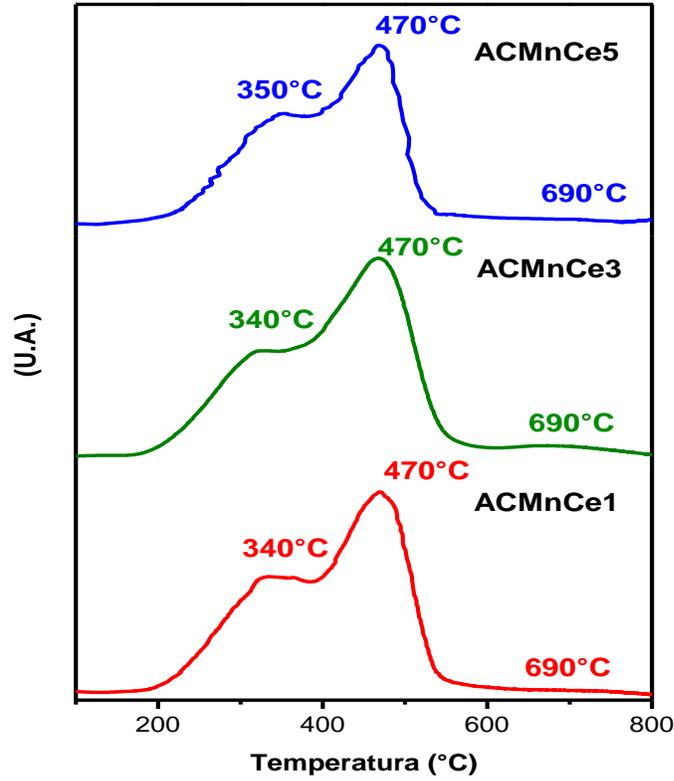


Figura 2-20. Perfiles de TPR-H₂ de los óxidos de Mn promovidos

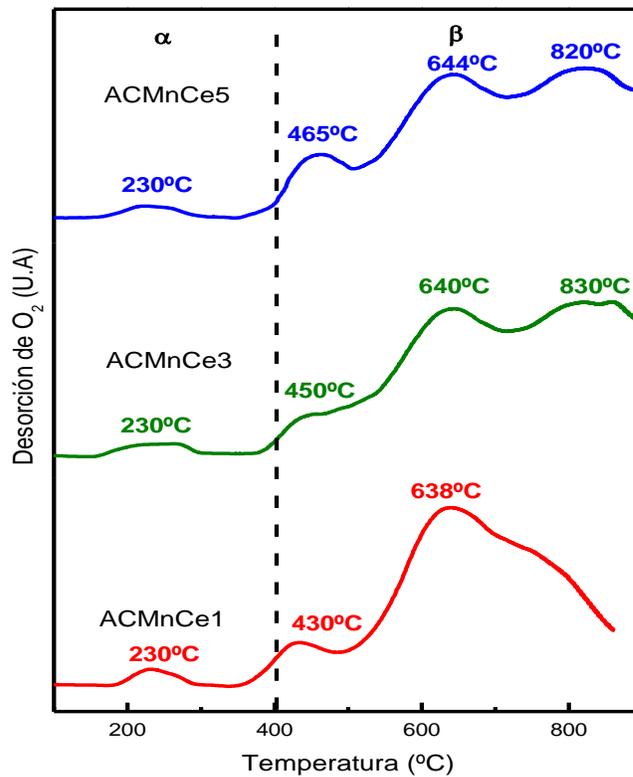


Figura 2-21. Perfiles de TPD-O₂ de los óxidos mixtos de manganeso promovido

Todos los óxidos promovidos presentan la misma temperatura de desorción de las especies α que el óxido ACMnFO0.56 (230°C) atribuidas a oxígenos adsorbidos sobre la superficie, mientras que a altas temperaturas, los óxidos promovidos presentan diferentes señales que corresponden a las especies de oxígeno de red con diferente fortaleza de enlace. La señal entre 400 y 500°C que no se aprecia en el óxido de manganeso sin promover, posiblemente resulta de la promoción de especies de oxígeno con menor fortaleza de enlace y con mejor movilidad debido a la incorporación del Ce en el material. Sin embargo, es evidente que la presencia de Ce en cantidades mayores al 1% también promueve la formación de especies de oxígeno con una menor movilidad como lo indica la señal alrededor de 825°C presente en los óxidos ACMnCe3 y ACMnCe5.

Tabla 2-7. Propiedades redox de los óxidos de manganeso con Ce

Sólido	Consumo H ₂ (mmol/g)±0.1		Desorción de O ₂ (μmol/g) T < 400°C
	Total	< 400°C	
ACMnCe1	4.0	1-6	3.4
ACMnCe3	4.3	1.7	3.5
ACMnCe5	4.0	1.7	3.1

Actividad catalítica

El desempeño catalítico en la oxidación de tolueno sobre los óxidos de manganeso promovidos con Ce es mostrado en la **Figura 2-22**. El 100% de conversión de tolueno se alcanza en el rango de 290°C a 300°C. Los valores de T₉₀ y T₅₀ de conversión a CO₂ alcanzados son 274°C, 284 °C, 280°C y 240 °C, 254°C y 250°C para ACMnCe1, ACMnCe3 y ACMnce5 respectivamente, por lo que la secuencia de actividad de los óxidos promovidos es ACMnCe1 > ACMnCe3 ≅ ACMnce5. El óxido ACMnCe1 presenta un comportamiento catalítico muy similar al óxido ACMnFO0.56 de partida (sin promover).

La diferencia del comportamiento catalítico entre los óxidos promovidos puede explicarse en términos de los resultados de TPD-O₂, en donde ACMnCe3 y ACMnCe5 presentan una señal a elevadas temperaturas ausente en ACMnCe1, indicando la presencia de especies de oxígeno con gran fortaleza en el enlace M-O lo que evidentemente refleja una disminución en la movilidad del oxígeno y por tanto, en la actividad catalítica de estos óxidos.

Es evidente que las propiedades del óxido ACMnFO0.56 no se afectan por la presencia del promotor, ya que la porosidad (formación de meso y macroporos), los tamaños de partícula pequeños (medida de dispersión) y la buena distribución de las fases activas no son mejoradas por la incorporación de Ce.

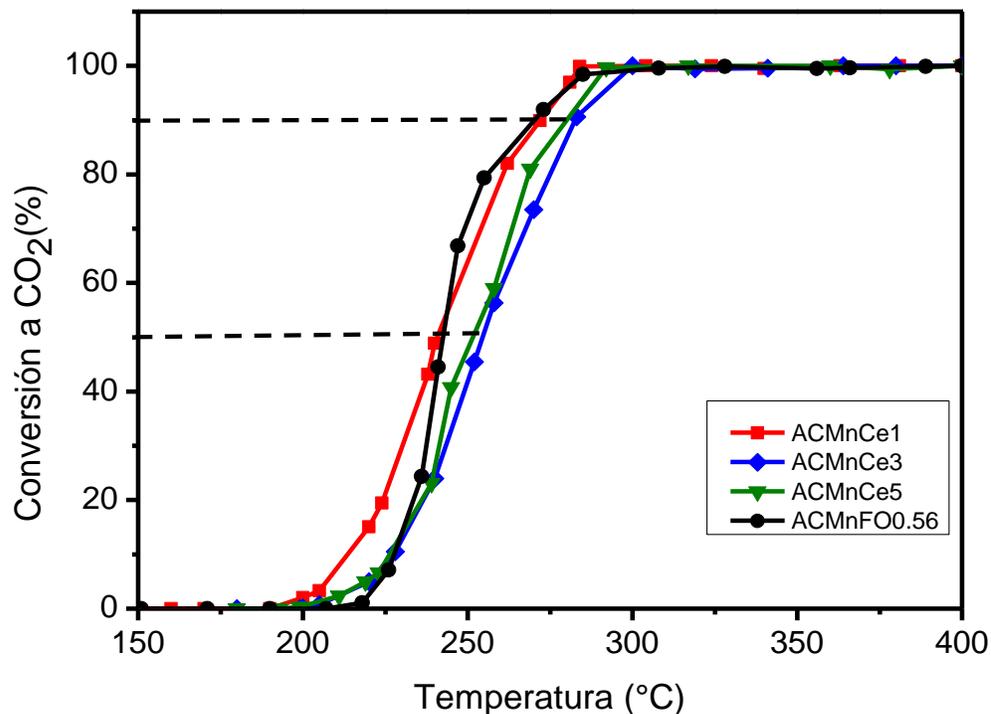


Figura 2-22. Oxidación de tolueno hacia CO₂ sobre los óxidos promovidos

De todos los resultados señalados en el presente capítulo y considerando las tendencias en actividad que presentan los catalizadores en la oxidación del tolueno es posible correlacionar el desempeño catalítico con la reducibilidad de los óxidos, la movilidad del oxígeno y la presencia de especies de oxígeno superficiales ya que, la participación conjunta de las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie (O_2^- y O^-) y los oxígenos de red (O^{2-}), son los que en últimas, definen el comportamiento catalítico de los materiales.

Estos resultados están en completa correspondencia con algunos trabajos reportados en literatura en donde para catalizadores de $CuO-CeO_2/Al_2O_3$ en la oxidación de tolueno se define un mecanismo redox Mars van Krevelen, con la participación de oxígeno adsorbido en presencia de oxígeno molecular en la corriente de reacción [8]. En sistemas de CoCe, el desempeño catalítico en la oxidación de tolueno está relacionado con los oxígenos superficiales y los oxígenos de red, en donde se reporta que a menor temperatura de reducción, mayor actividad [69].

Finalmente, la **Tabla 2-8** resume el desempeño catalítico de todos los catalizadores evaluados en este capítulo, evidenciando el potencial de los óxidos obtenidos por el método de autocombustión para la oxidación de tolueno.

Tabla 2-8. Desempeño catalítico de los óxidos en la conversión de tolueno a CO₂

Sólido	T ₉₀ (±2°C)	T ₅₀ (±5°C)	Sólido	T ₉₀ (±2°C)	T ₅₀ (±5°C)
ACMgAl	NA	NA	ACCo1.0	322	286
ACMn0.1	338	295	ACCoMn1.0	298	276
ACMn0.36	324	294	ACCoMn0.5	280	258
ACMn0.5	315	284	ACCoMn0.1	292	270
ACMnFO1.0	290	258	ACMnCe 1	274	245
ACMnFO0.56	273	248	ACMnCe 3	282	254
ACMnFO0.2	300	274	ACMnCe5	278	250

NA : La máxima conversión alcanzada para este óxido es cerca del 20 % a 400°C

La **Figura 2-23** resume los sólidos seleccionados siguiendo el esquema metodológico planteado para la selección de los mejores catalizadores resultantes del estudio de cada parámetro, los cuales serán caracterizados con otras técnicas en capítulos posteriores. Evidentemente, el catalizador que presenta el mejor desempeño catalítico corresponde al óxido de manganeso preparado por autocombustión manteniendo las relaciones Mn/Mg de 1 y C/O de 0.56 (ACMnFO0.56).

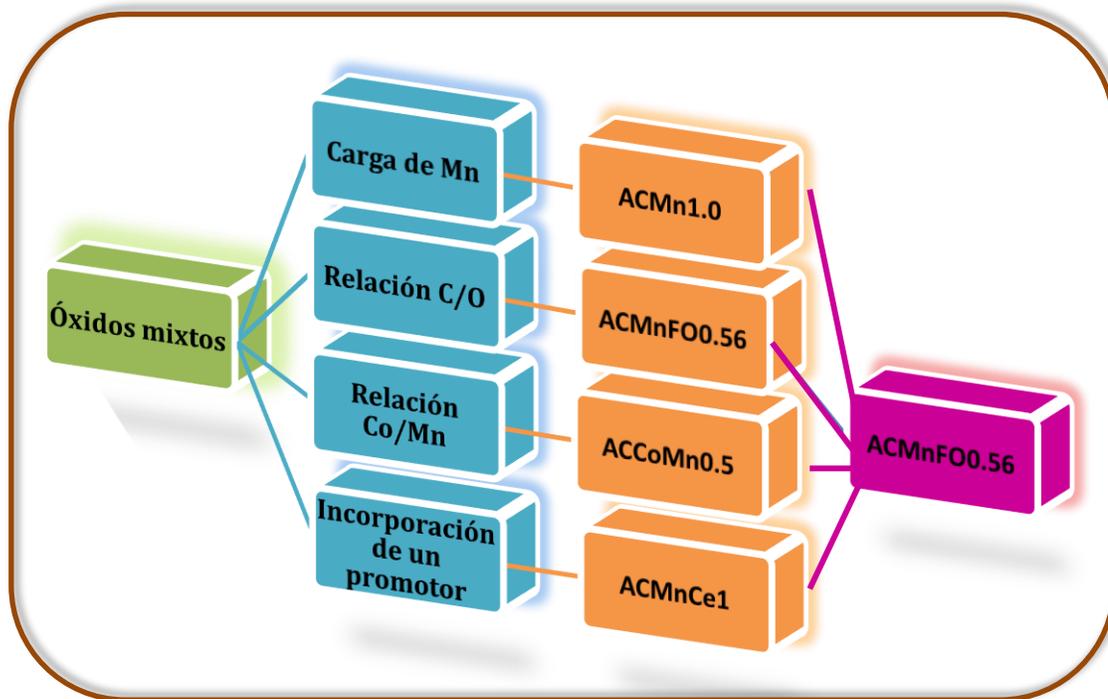


Figura 2-23. Catalizadores seleccionados en cada uno de los parámetros evaluados

2.4 Conclusiones

La autocombustión es un método de síntesis versátil que permite en tiempos cortos, la generación de óxidos mixtos que son excelentes catalizadores en la oxidación catalítica de tolueno.

El aumento del contenido de manganeso en el óxido mixto no tiene un efecto negativo sobre el tamaño de partícula, las propiedades texturales ni las propiedades redox de los óxidos, debido principalmente, a la generación de productos gaseosos durante la síntesis que inhiben el crecimiento de las partículas.

El empleo de una relación molar $Mn^{2+}/Mg^{2+}=1.0$ y una relación estequiométrica de combustible/oxidante =0.56 en la obtención de óxidos de manganeso por la metodología de autocombustión, promueve las propiedades óxido-reductoras del sólido y la movilidad de oxígeno, propiedades que determinan el desempeño catalítico del sólido en la oxidación de tolueno.

Los óxidos mixtos de manganeso contienen el metal en diferentes estados de oxidación y revelan la presencia de una gran cantidad de especies reducibles con buena movilidad de oxígeno, lo que redundará positivamente en el desempeño catalítico de los óxidos.

Los óxidos binarios de Co-Mn son catalizadores activos en la oxidación de tolueno, siendo el óxido con una relación Co/Mn de 0.5, el que presenta el mejor desempeño catalítico, sin superar la actividad del óxido mixto de sólo manganeso.

La presencia del promotor (Ce) no evidenció cambios significativos en las propiedades estructurales, texturales, redox, ni catalíticas del óxido de manganeso.

La correlación entre la actividad catalítica, las propiedades redox, la movilidad de oxígeno y la presencia de especies de oxígeno adsorbidas demostraron que la contribución conjunta de los oxígenos adsorbidos en la superficie junto con los oxígenos de red, son los responsables de la oxidación catalítica del tolueno.

2.5 Referencias

1. T.Gtareto, I. Legorburu, and M. Montes, in *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. 2008, CYTED: Madrid, España.
2. Wu, L., J.C. Yu, L. Zhang, X. Wang, and S. Li, *Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(10): p. 3666-3674.
3. Lamonier, J.-F., A.-B. Boutoundou, C. Gennequin, M. Pérez-Zurita, S. Siffert, and A. Aboukais, *Catalytic Removal of Toluene in Air over Co-Mn-Al Nano-oxides Synthesized by Hydrotalcite Route*. Catalysis Letters, 2007. **118**(3-4): p. 165-172.

4. Liotta, L.F., *Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **100**(3-4): p. 403-412.
5. Li, W.B., W.B. Chu, M. Zhuang, and J. Hua, *Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions*. Catalysis Today, 2004. **93-95**(0): p. 205-209.
6. Andersson, S.L.T., *Reaction networks in the catalytic vapor-phase oxidation of toluene and xylenes*. Journal of Catalysis, 1986. **98**(1): p. 138-149.
7. Boikov, E.V., M.V. Vishnetskaya, A.N. Emel'yanov, I.S. Tomskii, and N.V. Shcherbakov, *The selective catalytic oxidation of toluene*. Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry, 2008. **82**(13): p. 2233-2237.
8. Menon, U., V.V. Galvita, and G.B. Marin, *Reaction network for the total oxidation of toluene over CuO-CeO₂/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 2011. **283**(1): p. 1-9.
9. Kim, S.C. and W.G. Shim, *Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **98**(3-4): p. 180-185.
10. Liotta, L.F., H. Wu, G. Pantaleo, and A.M. Venezia, *Co₃O₄ nanocrystals and Co₃O₄-MO_x binary oxides for CO, CH₄ and VOC oxidation at low temperatures: a review*. Catalysis Science & Technology, 2013. **3**(12): p. 3085-3102.
11. Dissanayake, D.P., *Applications of Metal Oxides for Volatile Organic Compound Combustion*, in *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, J.L.G. Fierro, Editor. 2005. p. 543.
12. Mukasyan, A. and P. Dinka, *Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials*. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007. **16**(1): p. 23-35.
13. Avgouropoulos, G., T. Ioannides, and H. Matralis, *Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **56**(1-2): p. 87-93.
14. Patil, K.C., M.S. Hegde, T. Rattan, and S.T. Aruna, *Chemistry of Combustion Synthesis, Properties and Applications Nanocrystalline*. 2008: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
15. Civera, A., M. Pavese, G. Saracco, and V. Specchia, *Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion*. Catalysis Today, 2003. **83**(1-4): p. 199-211.
16. Pérez, F.A., *Tesis Doctoral. Diseño de catalizadores de metales de transición a partir de materiales con estructura laminar, promovidos con tierras raras para la oxidación de COVs*, in *Departamento de Química*. 2011, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
17. Aguilera, D.A., A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, *Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs*. Appl. Catal., B, 2011. **104**(1-2): p. 144-150.
18. Agüero, F.N., A. Scian, B.P. Barbero, and L.E. Cadús, *Combustion of volatile organic compounds over supported manganese oxide: Influence of the support, the precursor and the manganese loading*. Catalysis Today, 2008. **133-135**(0): p. 493-501.
19. Ribeiro, N.F.P., R.C.R. Neto, S.F. Moya, M.M.V.M. Souza, and M. Schmal, *Synthesis of NiAl₂O₄ with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(21): p. 11725-11732.
20. Paulis, M., N. Burgos, M. Montes, C. López-Cartes, J.M. Gatica, and J.J. Calvino, *Chlorine mobility in Pt/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃/Al complete oxidation catalysts*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. p. 413-420.
21. Golodets, G.I., *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, ed. Elsevier. 1983, Amsterdam.

22. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
23. Takehira, K., T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, and K. Takaki, *Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay*. Journal of Catalysis, 2004. **221**(1): p. 43-54.
24. Dávila, V., E. Lima, S. Bulbulian, and P. Bosch, *Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **107**(3): p. 240-246.
25. Velu, S., N. Shah, T.M. Jyothi, and S. Sivasanker, *Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg–Al layered double hydroxides*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **33**(1–3): p. 61-75.
26. Olanrewaju, J., B.L. Newalkar, C. Mancino, and S. Komarneni, *Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide*. Materials Letters, 2000. **45**(6): p. 307-310.
27. Aramendi, amp, x, M. a, A. a, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, and F.J. Urbano, *Comparative Study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained by Coprecipitation and the Sol–Gel Method*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **168**(1): p. 156-161.
28. Toniolo, J.C., A.S. Takimi, and C.P. Bergmann, *Nanostructured cobalt oxides (Co₃O₄ and CoO) and metallic Co powders synthesized by the solution combustion method*. Materials Research Bulletin, 2010. **45**(6): p. 672-676.
29. Manukyan, K.V., A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, E.E. Wolf, and A.S. Mukasyan, *Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(46): p. 24417-24427.
30. Palneedi, H., V. Mangam, S. Das, and K. Das, *Effect of fuel-to-nitrate ratio on the powder characteristics of nanosized CeO₂ synthesized by mixed fuel combustion method*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(41): p. 9912-9918.
31. Hwang, C.-C. and T.-Y. Wu, *Combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and glycine as reactants—influence of reactant composition*. Journal of Materials Science, 2004. **39**: p. 6111.
32. Leofanti, G., M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, *Surface area and pore texture of catalysts*. Catal. Today, 1998. **41**(1-3): p. 207-219.
33. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, surface area and porosity*. London: Academic Press. ed. 1982, London.
34. Daza, C.E., S. Moreno, and R. Molina, *Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane*. Catalysis Communications, 2010. **12**(3): p. 173-179.
35. Vaccari, A., *Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays*. Catalysis Today, 1998. **41**(1–3): p. 53-71.
36. Purohit, R.D., B.P. Sharma, K.T. Pillai, and A.K. Tyagi, *Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(15): p. 2711-2721.
37. Toniolo, J.C., M.D. Lima, A.S. Takimi, and C.P. Bergmann, *Synthesis of alumina powders by the glycine–nitrate combustion process*. Materials Research Bulletin, 2005. **40**(3): p. 561-571.
38. Allen, T., *Particle Size Measurement*. 5th ed. Vol. 2. 1997
39. Fierro, J.L.G., ed., *Metal Oxides, Chemistry and Applications*. CRC Press: New York., 2006.

40. Craciun, R., B. Nentwick, K. Hadjiivanov, and H. Knözinger, *Structure and redox properties of MnOx/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH4 oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2003. **243**(1): p. 67-79.
41. Döbber, D., D. Kießling, W. Schmitz, and G. Wendt, *MnOx/ZrO2 catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane*. Appl. Catal., B, 2004. **52**(2): p. 135-143.
42. Stobbe, E.R., B.A. de Boer, and J.W. Geus, *The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides*. Catal. Today, 1999. **47**(1-4): p. 161-167.
43. Li, Q., M. Meng, H. Xian, N. Tsubaki, X. Li, Y. Xie, T. Hu, and J. Zhang, *Hydrotalcite-Derived Mn_xMg_{3-x}AlO Catalysts Used for Soot Combustion, NO_x Storage and Simultaneous Soot-NO_x Removal*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(12): p. 4747-4752.
44. Tsyrlunikov, P.G., S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, A.I. Boronin, S.V. Koscheev, T.G. Starostina, A.V. Bubnov, and E.N. Kudrya, *Phase transformations in the thermoactivated MnOx-Al₂O₃ catalytic system*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002. **179**(1-2): p. 213-220.
45. Trawczyński, J., B. Bielak, and W. Miśta, *Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts—effect of the carrier*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **55**(4): p. 277-285.
46. Santos, V., M. Pereira, J. Órfão, and J. Figueiredo, *Synthesis and Characterization of Manganese Oxide Catalysts for the Total Oxidation of Ethyl Acetate*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(5): p. 470-481.
47. Morales, M.R., B.P. Barbero, and L.E. Cadús, *Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content*. Fuel, 2008. **87**(7): p. 1177-1186.
48. Torres, J.Q., J.-M. Giraudon, and J.-F. Lamonier, *Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnOx catalysts*. Catalysis Today, 2011. **176**(1): p. 277-280.
49. Pérez, H., P. Navarro, G. Torres, O. Sanz, and M. Montes, *Evaluation of manganese OMS-like cryptomelane supported on SBA-15 in the oxidation of ethyl acetate*. Catalysis Today, 2013. **212**(0): p. 149-156.
50. Pérez, H., P. Navarro, J.J. Delgado, and M. Montes, *Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: Influence of the manganese precursor*. Applied Catalysis A: General, 2011. **400**(1-2): p. 238-248.
51. Genuino, H.C., S. Dharmarathna, E.C. Njagi, M.C. Mei, and S.L. Suib, *Gas-Phase Total Oxidation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes Using Shape-Selective Manganese Oxide and Copper Manganese Oxide Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(22): p. 12066-12078.
52. Brown, K.B.S.a.C.A., *Air Pollution Control Technology Handbook*. CRC 2002.
53. Zhang, J., X. Weng, Z. Wu, Y. Liu, and H. Wang, *Facile synthesis of highly active LaCoO₃/MgO composite perovskite via simultaneous co-precipitation in supercritical water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **126**(0): p. 231-238.
54. Yamazoe, N. and Y. Teraoka, *Oxidation catalysis of perovskites --- relationships to bulk structure and composition (valency, defect, etc.)*. Catalysis Today, 1990. **8**(2): p. 175-199.
55. Morales, M.R., B.P. Barbero, and L.E. Cadús, *Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **74**(1-2): p. 1-10.

56. Voorhoeve, R.J.H., J.P. Remeika, and D.W. Johnson Jr, *Rare-earth manganites: Catalysts with low ammonia yield in the reduction of nitrogen oxides*. *Science*, 1973. **180**(4081): p. 62-64.
57. Rossetti, I. and L. Forni, *Catalytic flameless combustion of methane over perovskites prepared by flame-hydrolysis*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001. **33**(4): p. 345-352.
58. Royer, S., F. Bérubé, and S. Kaliaguine, *Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of LaCo_{1-x}FexO₃*. *Applied Catalysis A: General*, 2005. **282**(1-2): p. 273-284.
59. Levasseur, B. and S. Kaliaguine, *Effect of the rare earth in the perovskite-type mixed oxides AMnO₃ (A=Y, La, Pr, Sm, Dy) as catalysts in methanol oxidation*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008. **181**(11): p. 2953-2963.
60. Sun, H., S. Chen, P. Wang, and X. Quan, *Catalytic oxidation of toluene over manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) synthesized by different methods*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **178**(0): p. 191-196.
61. Saqer, S.M., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **103**(3-4): p. 275-286.
62. He, L., H. Berntsen, E. Ochoa-Fernández, J. Walmsley, E. Blekkan, and D. Chen, *Co-Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming*. *Top. Catal.*, 2009. **52**(3): p. 206-217.
63. Gennequin, C., S. Siffert, R. Cousin, and A. Aboukaïs, *Co-Mg-Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds*. *Topics in Catalysis*, 2009. **52**(5): p. 482-491.
64. Pérez, A., J.-F. Lamonier, J.-M. Giraudon, R. Molina, and S. Moreno, *Catalytic activity of Co-Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis*. *Catal. Today*. **176**(1): p. 286-291.
65. Coq, B., D. Tichit, and S. Ribet, *Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile*. *Journal of Catalysis*, 2000. **189**(1): p. 117-128.
66. Chmielarz, L., Z. Piwowarska, M. Rutkowska, M. Wojciechowska, B. Dudek, S. Witkowski, and M. Michalik, *Total oxidation of selected mono-carbon VOCs over hydrotalcite originated metal oxide catalysts*. *Catalysis Communications*, 2012. **17**(0): p. 118-125.
67. Haneda, M., Y. Kintaichi, N. Bion, and H. Hamada, *Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **46**(3): p. 473-482.
68. Yu, Y., T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, and M. Haruta, *Pretreatments of Co₃O₄ at moderate temperature for CO oxidation at -80°C*. *Journal of Catalysis*, 2009. **267**(2): p. 121-128.
69. Liotta, L.F., M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, and A. Giroir-Fendler, *Catalytic Removal of Toluene over Co₃O₄-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃*. *Catalysis Letters*, 2009. **127**(3-4): p. 270-276.
70. Trovarelli, A., *Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials*. *Catalysis Reviews*, 1996. **38**(4): p. 439-520.
71. Liotta, L.F., M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marci, L. Retailleau, and A. Giroir-Fendler, *Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO₂*

- mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity.* Applied Catalysis A: General, 2008. **347**(1): p. 81-88.
72. Picasso, G., M. Gutiérrez, M.P. Pina, and J. Herguido, *Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors.* Chemical Engineering Journal, 2007. **126**(2-3): p. 119-130.
73. Delimaris, D. and T. Ioannides, *VOC oxidation over MnOx-CeO2 catalysts prepared by a combustion method.* Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(1-2): p. 303-312.
74. Wu, X., F. Lin, H. Xu, and D. Weng, *Effects of adsorbed and gaseous NOx species on catalytic oxidation of diesel soot with MnOx-CeO2 mixed oxides.* Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **96**(1-2): p. 101-109.
75. Liu, G., R. Yue, Y. Jia, Y. Ni, J. Yang, H. Liu, Z. Wang, X. Wu, and Y. Chen, *Catalytic oxidation of benzene over Ce-Mn oxides synthesized by flame spray pyrolysis.* Particuology, 2013. **11**(4): p. 454-459.
76. Zuo, S., Q. Huang, J. Li, and R. Zhou, *Promoting effect of Ce added to metal oxide supported on Al pillared clays for deep benzene oxidation.* Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **91**(1-2): p. 204-209.
77. Daza, C.E., J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, and R. Molina, *High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane.* Fuel, 2010. **89**(3): p. 592-603.
78. Kapteijn, F., L. Singoredjo, A. Andreini, and J.A. Moulijn, *Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia.* Applied Catalysis B: Environmental, 1994. **3**(2-3): p. 173-189.

Capítulo 3

HIDROTALCITAS DE Mn y Co COMO PRECURSORES DE ÓXIDOS MIXTOS

El presente capítulo describe la metodología de síntesis de hidrotalcitas de Mn-Mg-Al, Co-Mg-Al y Co-Mn-Mg-Al como precursores de óxidos mixtos. Se presenta la caracterización estructural, textural, morfológica y redox de los sólidos obtenidos mediante las técnicas de Análisis Químico (FRX), DRX, adsorción de N₂, SEM, TPR-H₂ y TPD-O₂, así como la evaluación de su desempeño catalítico en la oxidación de tolueno. Se realiza una comparación de los resultados obtenidos con los óxidos mixtos de Mn y Co sintetizados por las metodologías de coprecipitación y la de autocombustión.

3.1 Introducción

Las hidrotalcitas (HT) también conocidas como hidróxidos de doble capa (LDH), son arcillas aniónicas en las que los cationes divalentes en las láminas tipo brucita son sustituidos por cationes trivalentes, generando un exceso de carga positiva que es compensada por aniones y moléculas de agua en el espaciado interlaminaar [1]. Estos materiales han atraído la atención en los últimos años debido a su empleo como intercambiadores de aniones, adsorbentes y catalizadores en la industria, la medicina y la síntesis orgánica [2, 3]. Sin embargo, una de las mayores aplicaciones de las hidrotalcitas es como precursor de catalizadores debido a que los materiales formados por su descomposición térmica, poseen gran área superficial, alta interdispersión de los metales constituyentes, homogeneidad y elevada estabilidad térmica[3-5].

La metodología de coprecipitación simultánea es la técnica de síntesis más utilizada para la obtención de hidrotalcitas; sin embargo, existen diversas metodologías tales como la hidrólisis de urea, ruta sol-gel, tratamientos con microondas, ultrasonido y otras [1], que conllevan a la formación de materiales con propiedades interesantes desde el punto de vista catalítico.

El interés en las estructuras laminares tipo hidrotalcita ha aumentado en los últimos años en razón a que permiten control de la cristalinidad y textura, así como la manipulación de las propiedades acido-base y redox a través de los métodos de síntesis o por variar parámetros como los iones M^{2+} y M^{3+} , su proporción o los aniones interlaminares presentes. Existen diversos trabajos en donde se emplean hidrotalcitas de manganeso y cobalto como precursoras de óxidos en los que se evalúan efectos como la carga [6-10], el método de síntesis [11, 12], la incorporación de metales nobles [13, 14], la mezcla con otros metales [15, 16] y la adición de promotores[17] útiles en reacciones particulares.

En el presente capítulo, se ilustra la obtención de óxidos de Mn y Co derivados de precursores tipo hidrotalcita generados por la metodología de coprecipitación simultánea. La selección de las relaciones molares de los metales corresponde a las determinadas en el capítulo II para los óxidos metálicos obtenidos por autocombustión y que presentaron el mejor desempeño catalítico en la oxidación de tolueno. Los materiales fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis químico elemental, DRX, SEM, adsorción de N_2 , TPR- H_2 y TPD- O_2 con el fin de comparar sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y redox con los óxidos mixtos obtenidos por la metodología de autocombustión.

3.2 Metodología

3.2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores fueron: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98,0% pureza), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 95,0% pureza), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5% pureza), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98,5% pureza), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98,5% pureza), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (Tritiplex II, Aldrich, 98,0% pureza) y NaOH (Merck, reactivo grado analítico).

3.2.2 Síntesis de óxidos mixtos

3.2.2.1 Síntesis de los óxidos mixtos de Mn y Co a partir de precursores hidrotalcita

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo II (óxidos mixtos sintetizados por autocombustión), se emplearon las condiciones que permitieron obtener los catalizadores con las mejores propiedades catalíticas y fisicoquímicas de cada parámetro evaluado. Así, se obtuvieron óxidos mixtos de Mn, Co y la mezcla Co-Mn a través de la descomposición térmica de precursores hidrotalcita por el método de coprecipitación simultánea, en donde se emplearon las soluciones de los nitratos respectivos y se conservaron en todos los casos las relaciones $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=3.0$, $\text{M}^{2+}/\text{Mg}^{2+}=1.0$ (donde $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} o $\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{2+}$), y para el óxido de Mn y Co se mantuvo la relación $\text{Co}^{2+} / \text{Mn}^{2+}=0.5$.

Para la síntesis, los nitratos de Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} y/o Co^{2+} fueron mezclados y adicionados gota a gota a una solución 0.2 M de K_2CO_3 con agitación constante, manteniendo el pH entre 9.5 y 10.5 (adición de una solución de NaOH 1M). El precipitado obtenido fue envejecido por 18 h sin agitación. Posteriormente, los sólidos obtenidos se lavaron y secaron a 60°C en aire por 18 h para obtener los respectivos precursores tipo hidrotalcita denotados como **HT**.

Posteriormente, las hidrotalcitas fueron calcinadas a 500°C por 16 h para generar los respectivos óxidos mixtos denominados **CPMn1.0**, **CPCo1.0** y **CPCoMn0.5** (donde la sigla CP indica coprecipitación).

3.2.2.2 Síntesis del óxido de manganeso promovido

Se evalúa el efecto de la incorporación de Ce (1%) en el óxido mixto obtenido por coprecipitación. Para esto, al óxido mixto se le adiciona una solución del complejo Ce-EDTA manteniendo agitación constante. La agitación se mantuvo durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente, el sólido se lavó y se secó a 80°C . El óxido mixto final denotado como **CPMnCe1** se obtuvo por calcinación a 500°C durante 16 horas.

3.2.2.3 Síntesis del óxido de manganeso por autocombustión-impregnación

El óxido mixto de Mg-Al fue obtenido por la metodología de autocombustión descrita en el capítulo II, y empleando una relación $M^{2+}/M^{3+}=3.0$ y de combustible/oxidante $=0.56$. Este óxido mixto se adiciona sobre una solución de metal-EDTA que previamente ha sido preparada adicionando por goteo una solución del metal ($\sim 37\%$ de Mn^{2+} , porcentaje que cumple con la relación $M^{2+}/Mg^{2+}=1$ de los óxidos obtenidos por autocombustión) sobre una solución de la sal tetrasódica de EDTA (relación molar 1:1), conservando el pH en un valor de 10.5. La agitación se mantiene durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente, el sólido se lava y se seca a $80^{\circ}C$. El óxido mixto de manganeso obtenido por impregnación del metal denominado **RCMn**, se genera por calcinación a $500^{\circ}C$ durante 16 h.

3.2.2.4 Síntesis del óxido de manganeso por coprecipitación-autocombustión

Se preparó el óxido mixto de Mg-Al por descomposición térmica de la hidrotalcita **HTMgAl** a $500^{\circ}C$ por 16h. Posteriormente, se adicionó este óxido mixto sobre una solución de Mn-glicina ($\sim 37\%$ de Mn^{2+}) y se siguió el procedimiento descrito en el capítulo II sección 2.2.2 para obtener el óxido mixto nombrado como **AC-CPMn**.

3.2.3 Técnicas de caracterización

Los óxidos mixtos fueron evaluados por las técnicas de caracterización de análisis químico, DRX, TPR- H_2 , adsorción de N_2 , SEM, TPD- O_2 cuyas condiciones y equipos empleados fueron descritos en el capítulo II.

Asimismo, el comportamiento catalítico de los sólidos fue evaluado en la oxidación catalítica del tolueno cuyas condiciones de reacción fueron igualmente descritas en el capítulo II.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos

La estructura básica de las láminas en los hidróxidos de doble capa (LDH) se basa en la brucita $Mg(OH)_2$, en donde el magnesio se encuentra rodeado en coordinación octaédrica a seis grupos hidroxilo, conformando unidades octaédricas que comparten sus vértices de manera que se forman capas infinitas. Estas láminas se apilan una sobre otra constituyendo una estructura tridimensional. Dependiendo de la forma como se apilen las láminas, los hidróxidos de doble capa pueden presentar dos simetrías diferentes, romboédrica (R) o hexagonal (H), las cuales pueden diferenciarse mediante análisis por DRX. Si la estructura posee tres capas brucíticas

por celda unitaria tendrá una simetría R mientras que si presenta dos capas por celda unitaria la simetría será H.

La hidrotalcita (HT) cristaliza con una simetría romboédrica 3R siendo los parámetros de la celda unidad $a = 2d_{(110)}$ y $c = 3d_{(003)}$ [18, 19].

Los patrones de difracción de las hidrotalcitas de manganeso y cobalto, HTMn1.0, HCo1.0 y HCoMn0.5, son presentados en la **Figura 3-1** en donde se comparan con el difractograma típico de una hidrotalcita de Mg-Al (HTMgAl).

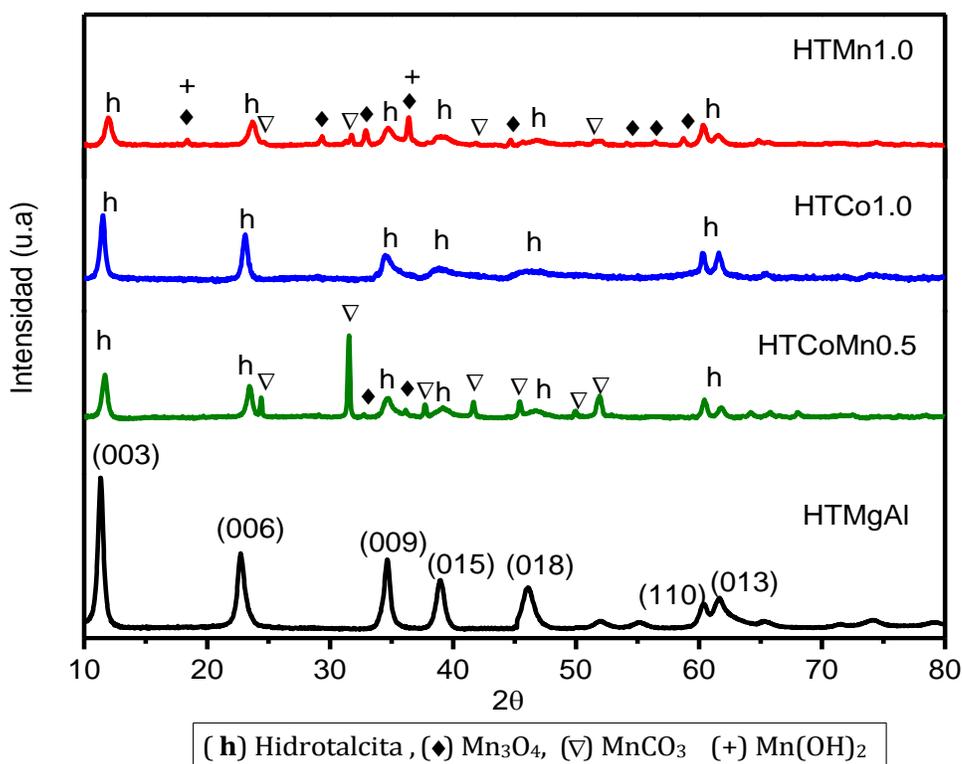


Figura 3-1. Perfiles de DRX de los precursores de óxidos mixtos

La presencia de las señales intensas en 11.3, 22.6 y 34.4 °2θ en los patrones de DRX indican la formación de una estructura laminar bien cristalizada con simetría 3R en todos los casos [20]. Para HCo1.0 la única fase identificada corresponde a la fase hidrotalcita (JCPDS 70-2151) sin que se observen otras fases asociadas al cobalto, lo que sugiere su incorporación homogénea en la estructura hidrotalcita.

HTMn1.0 revela las señales propias de la hidrotalcita de referencia (HTMgAl) y señales atribuidas a la fase hausmanita Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734), la rodocrosita $MnCO_3$ (JCPDS 44-1472) y la posible formación de la fase pirocroíta $Mn(OH)_2$ (JCPDS 73-1604) que presenta señales similares a la fase Mn_3O_4 .

La formación de Mn_3O_4 se debe probablemente a que parte del Mn^{2+} se oxida hasta Mn^{3+} en medio básico (condiciones de síntesis empleadas) como lo demuestran los potenciales de reducción, donde en medio básico, la oxidación de Mn^{2+} hasta Mn^{3+} es favorecida [$pH=14, E^0(Mn(OH)_3/Mn(OH)_2)=0.10V$] mientras que en medio ácido, la oxidación es desfavorecida [$pH=0, E^0(Mn^{3+}/Mn^{2+})=1.51V$] [21, 22]. Adicionalmente, Hansen y Taylor [23] encuentran que en la síntesis por coprecipitación de la desautelsita (un hidroxicarbonato de $Mg(+2)$ y $Mn(+3)$) a $25^\circ C$ y $pH=9$, coexisten las fases $MnCO_3$ y Mn_3O_4 , resultados que demuestran la formación de estas fases bajo las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo.

Igualmente, la presencia de las fases $Mn(OH)_2$ y $MnCO_3$ ha sido reportada en hidrotalcitas de Mn con fórmula $Mn_xMg_{3-x}AlO$ (x varía en el rango de 0 a 3), en donde con el incremento del contenido de Mn ($x \geq 1.5$), aparecen señales correspondientes a $Mn(OH)_2$ y $MnCO_3$ junto con las señales de la estructura LDH, sugiriendo que menos del 37.5% de los iones de Mg y Al pueden ser isomórficamente sustituidos por el Mn en la hidrotalcita [9, 10].

Para $HTCoMn0.5$ se evidencian las señales propias de la hidrotalcita junto con la fase de $MnCO_3$ y en menor proporción la fase Mn_3O_4 . Se observa un mayor número de señales y más intensas para la fase de $MnCO_3$ debido a la presencia de Co dentro de la estructura laminar. Este resultado puede ser explicado en términos de los radios iónicos del Co, Mn y el Mg donde el Co^{2+} y el Mg^{2+} presentan radios iónicos similares (0.65Å y 0.72Å respectivamente) comparado con el del Mn^{2+} (0.83Å) lo que permite que el Co^{2+} se incorpore más fácilmente dentro de la estructura y deje más especies Mn^{2+} disponibles para reaccionar con los carbonatos y producir más $MnCO_3$ [3, 24].

Los parámetros cristalográficos a y c de las estructuras laminares que corresponden a la distancia entre dos cationes y al espesor de tres láminas brucita junto con su espaciado interlaminar respectivamente, se calcularon a partir de las reflexiones (110) y (003) de los perfiles, donde $a = 2d_{(110)}$ y $c = 3d_{(003)}$ [11, 18]. Los valores son indicados en la **Tabla 3-1**.

Tabla 3-1. Análisis estructural de las hidrotalcitas de manganeso y/o cobalto

Sólido	Parámetros cristalográficos		DRX
	a (nm)	c (nm)	d (nm) ^a ±3nm
HTMn1.0	0.307	2.26	17
HTCo1.0	0.307	2.31	22
HTCoMn0.5	0.306	2.27	16
HTMgAl	0.307	2.34	35

^a valores calculados con la ecuación de Scherrer empleando la señal de $11^\circ 2\theta$ correspondiente al plano (003) de la hidrotalcita

El parámetro a presenta el mismo valor en todas las hidrotalcitas sugiriendo que la presencia de los cationes Mn, Co y Co-Mn no perturba dicha distancia. Sin embargo, se observa una disminución del parámetro c en las hidrotalcitas de Mn y/o Co comparado con la HTMgAl siendo más importante en los materiales que contienen manganeso. Este resultado es atribuido a un incremento de las fuerzas electrostáticas entre las láminas y las interláminas de la estructura, efecto que sólo es posible si se encuentran los iones Mn^{3+} presentes en las láminas brucíticas [10]. La presencia de estos iones dentro de la estructura laminar explicaría igualmente porque el Mn no afecta el parámetro a de la hidrotalcita HTMn. Estos resultados están en correspondencia con los análisis por DRX en donde se evidencia la presencia del Mn^{3+} como fase hausmanita.

Para el caso del cobalto, el parámetro c no cambia considerablemente respecto al de HTMgAl evidenciando una introducción exitosa del Co dentro de la estructura laminar debido principalmente a la proximidad de los radios iónicos [3, 25].

De otro lado, se observa en los patrones de DRX que la presencia de manganeso y cobalto disminuye significativamente la intensidad de las señales propias de la fase hidrotalcita, indicando una disminución de la cristalinidad o del tamaño de partícula del agregado [6, 9]. Este resultado es confirmado por los tamaños de partícula determinados para las hidrotalcitas cuyo valor es registrado en la **Tabla 3-1**, en donde las hidrotalcitas de Mn y cobalto presentan los menores valores, siendo más importante este efecto en los materiales que contienen manganeso.

La morfología de las hidrotalcitas HTMn1.0, HCo1.0 y HCoMn0.5 fue evaluada por SEM y las micrografías son presentadas en la **Figura 3-2**. Las fotografías evidencian la presencia de agregados de partículas tipo plato típicas de estructuras laminares confirmando la formación de compuestos tipo hidrotalcita en todos los casos [26, 27].

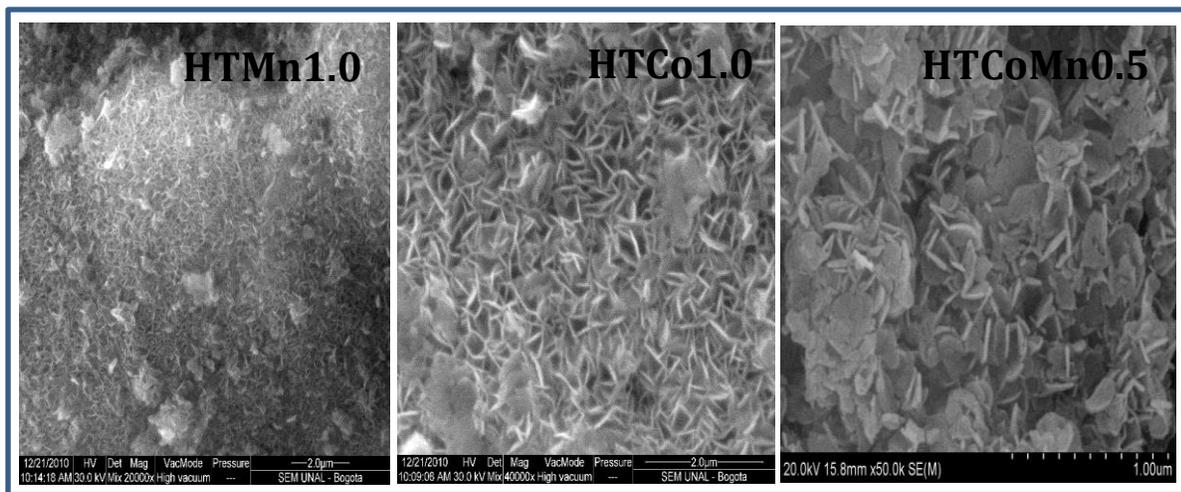


Figura 3-2. Micrografías SEM de los precursores tipo hidrotalcita

3.3.2 Óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación

Debido a que en las reacciones de oxidación las fases activas de los catalizadores son los óxidos metálicos, es necesario llevar a cabo un proceso térmico sobre las hidrotalcitas que permita la eliminación de agua y de los carbonatos presentes en la estructura, y conduzca a la formación de los correspondientes óxidos de los metales constituyentes de la misma. Los óxidos mixtos obtenidos de la descomposición térmica a 500°C de las hidrotalcitas HTMn1.0, HCo1.0 y HCoMn0.5 se denotarán en adelante como CPMn1.0, CCo1.0 y CCoMn0.5.

3.3.2.1 Análisis químico y estructural

La composición química de los óxidos mixtos es registrada en la **Tabla 3-2**. Los resultados reflejan la efectividad de la metodología empleada ya que las relaciones molares de los materiales sintetizados son muy similares a las nominales. Para el óxido de manganeso promovido se observa la exitosa incorporación de cerio (1%) sin que se modifiquen las relaciones molares M^{2+}/Al^{3+} y Mn^{2+}/Mg^{2+} , lo que permite concluir que no se formaron complejos metálicos con el EDTA que puedan ser removidos del óxido CPMn1.0.

Tabla 3-2. Composición química y tamaño de partícula de los óxidos

Análisis Químico					DRX
Sólido	M^{2+}/Al^{3+} (M= Mg, Mn y/o Co)	M^{2+}/Mg^{2+} (M=Mn y/o Co)	Co^{2+}/Mn^{2+}	%Ce	d (nm) ^a ±3nm
CPMn1.0	2.9	1.2	-----	-----	34
CCo1.0	2.7	1.2	-----	-----	9
CCoMn0.5	2.9	1.3	0.6	-----	20
CPMnCe1	2.8	1.3	-----	1.0	25

^a valores calculados por la ecuación de Scherrer empleando la señal más intensa en los óxidos correspondiente a $\sim 36^\circ 2\theta$

Se encuentra ampliamente reportado que la descomposición térmica de hidrotalcitas de Mg-Al inicia con la pérdida de moléculas de agua de las interláminas a 150°-200°C, seguido por el colapso de las capas de hidróxido en el rango de temperatura de 300°C-400°C y, finalmente, la pérdida completa de la estructura laminar después de 500°C [28]. En la **Figura 3-3** se presentan los patrones de difracción de los óxidos de manganeso, cobalto y manganeso-cobalto generados tras la descomposición térmica de los correspondientes precursores tipo hidrotalcita a 500°C durante 16h. Los perfiles no revelan señales asociadas a la fase hidrotalcita, confirmando la

destrucción total de la estructura laminar y la formación de los óxidos mixtos correspondientes.

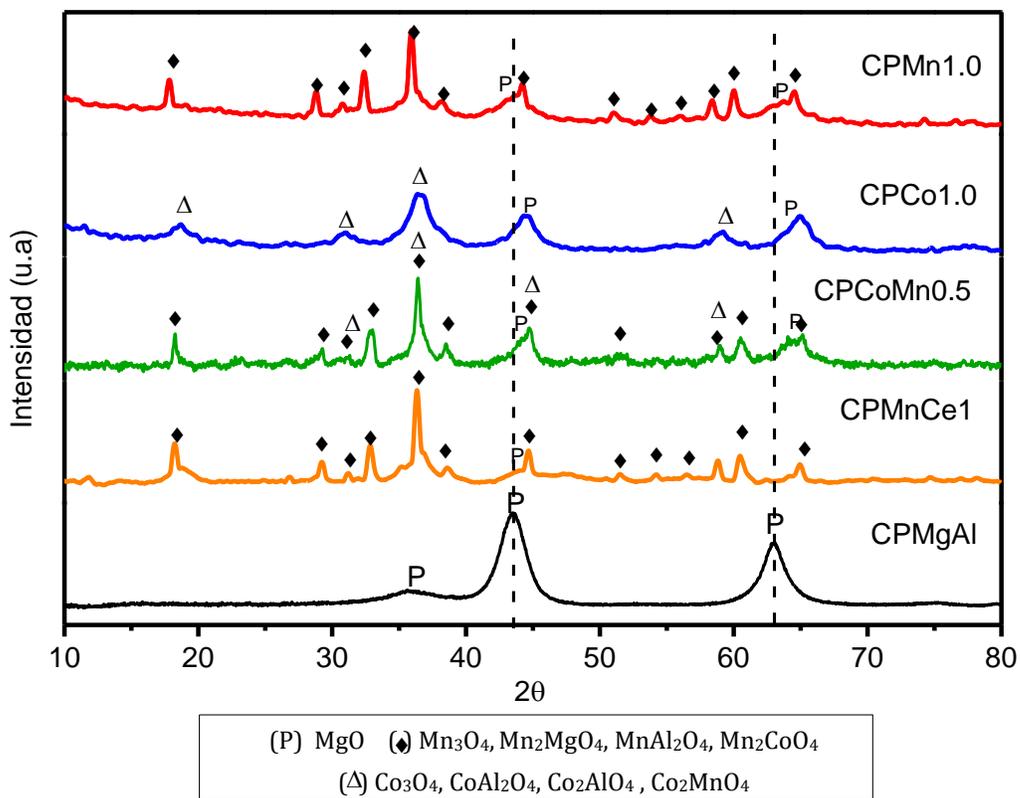


Figura 3-3. Patrones de difracción de los óxidos mixtos obtenidos a 500°C

El óxido formado por la descomposición térmica de HTMgAl revela las señales propias de la periclasa (MgO) cuyos máximos se encuentran en 35.9° 43.5° y 62.9° 2θ, sin evidenciarse señales asociadas al Al₂O₃ o al Mg₂AlO₄.

Con la adición de Mn (CPMn1.0) aparecen las señales de MgO junto con picos atribuidos a la presencia de espinelas de manganeso como la hausmanita Mn₃O₄ (JCPDS 70-2151), MnAl₂O₄ (JCPDS 029-0880) y Mg₂MnO₄ (JCPDS 19-0773). Debido a la amplitud de las señales y a la complejidad de los picos en el difractograma resulta imposible asignar las señales a una fase específica.

Li et al. [9] estudiaron mediante las técnicas de EXAFS y XPS las fases presentes en óxidos de manganeso obtenidos a partir de precursores tipo hidrotalcita. Los autores reportan que MnAl₂O₄ y Mg₂MnO₄ son las fases predominantes en el óxido descrito como Mn_{1.5}Mg_{1.5}AlO, el cual corresponde con la composición química del óxido de Mn, CPMn1.0, evaluado en este trabajo. Velu et al [10] encontraron que las principales fases para óxidos de MnMgAl con relaciones Mg:Mn:Al entre 2.2:0.0:1 y 0:3:1 corresponden a Mn₃O₄ y MnAl₂O₄ cuando estos son calcinados a 500°C.

Estos trabajos soportan la propuesta acerca de la presencia de diferentes fases en el óxido mixto CPMn1.0

Tras la descomposición térmica de la hidrotalcita HCo1.0 se afecta el ambiente químico del Co causando su migración y por tanto la segregación de fases adicionales a la periclase (MgO). Para CCo1.0 pueden encontrarse estructuras espinela del tipo CoAl_2O_4 , Co_2AlO_4 y Co_3O_4 cuyas señales no pueden distinguirse debido a la similitud de sus estructuras. La baja estabilidad del Co^{2+} bajo calentamiento permite la oxidación parcial hasta Co^{3+} llevando a la formación de Co_3O_4 o espinelas con Mg/Al incluso, a temperaturas cercanas a los 500°C [17].

El parámetro de red a calculado para CCo1.0 con la señal a $2\theta = 36.85^\circ$ asignado al plano (311), corresponde a 0.809nm, el cual se encuentra dentro del rango reportado para estas tres fases ($a_{\text{CoAl}_2\text{O}_4} = 0.8104\text{nm}$, $a_{\text{Co}_2\text{AlO}_4} = 0.8086$ y $a_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 0.8083$) sin que sea posible entonces aseverar cuál de ellas es la que está presente[8].

Los óxidos Co_3O_4 y Mn_3O_4 son reconocidos por presentar una estructura tipo espinela normal $\text{A[B]}_2\text{O}_4$ en donde los iones M^{2+} ocupan los sitios tetraédricos (A) mientras los iones M^{3+} ocupan las posiciones octaédricas(B). El Co_3O_4 cristaliza en un sistema cúbico (grupo espacial $Fd-3m$), mientras que la estructura cristalina de la hausmanita Mn_3O_4 presenta una distorsión tetragonal (grupo espacial $I41/amd$) debido a la presencia de los iones Mn^{3+} y al efecto cooperativo Jahn Teller [29]. Para que se lleve a cabo la distorsión en la estructura tipo espinela del manganeso, la concentración crítica de iones Mn^{3+} debe ser cercana al 55% [30].

Considerando la similitud de la disposición de los cationes y los estados de oxidación de los metales en estos dos sistemas, la técnica de difracción de rayos X no permite diferenciar fácilmente la presencia de estos óxidos, sin embargo, se realizaron algunas apreciaciones para identificar las fases presentes en el óxido mixto de Co y Mn CCoMn0.5.

Es conocido que cuando el cobalto y el manganeso están presentes en solución, la precipitación simultánea de Co_3O_4 y Mn_3O_4 puede ocurrir [21]. Sin embargo, Sinha et al. [31]encontraron que el Co^{2+} puede sustituir aleatoriamente al Mn^{2+} o al Mn^{3+} de los sitios tetraédricos u octaédricos respectivamente, debido a su afinidad por ambos sitios, conformando soluciones sólidas entre al Mn y al Co. Trabajos reportados en literatura han demostrado la formación de soluciones sólidas del tipo $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ (para $x = 0-3$) [30, 32-34].

Teniendo en cuenta que para la síntesis de CCoMn0.5 se empleó una relación Co/Mn=0.5 en donde el Mn se encuentra en mayor proporción, es de esperar la posible formación de la fase hausmanita (Mn_3O_4) con la sustitución isomorfica de Mn por Co dentro de la estructura para formar una solución sólida del tipo $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$, donde los iones Mn^{3+} superan la concentración crítica para que ocurra la distorsión tetragonal y lo que explicaría la similitud de los perfiles de difracción del CCoMn0.5 y de CPMn1.0. No obstante y debido a la complejidad del sistema evaluado (Mn-Co-Mg-Al), no es posible descartar la presencia de otras fases.

En cuanto al óxido de manganeso promovido CPMnCe1, éste presenta las mismas señales que el óxido de manganeso sin promover CPMn1.0 las cuales corresponden a la fase Mn_3O_4 junto con espinelas de Mn y Al. No se aprecia la formación del CeO_2 debido probablemente a la baja cantidad de Ce presente en el sólido.

Los tamaños promedio de partícula de los óxidos mixtos fueron calculados empleando la ecuación de Scherrer y son registrados en la **Tabla 3-2**. El óxido CPMn1.0 presenta el valor más importante. La incorporación de Co y Ce en el óxido de manganeso disminuye el tamaño de partícula.

3.3.2.2 Análisis textural y morfológico

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y las distribuciones de tamaño de poro de los óxidos mixtos son mostradas en la **Figura 3-4**. Todos los óxidos revelan isothermas tipo II característica de materiales macroporosos. La presencia de un bucle de histéresis H1 evidencia la presencia de poros con tamaños y formas uniformes en los materiales.

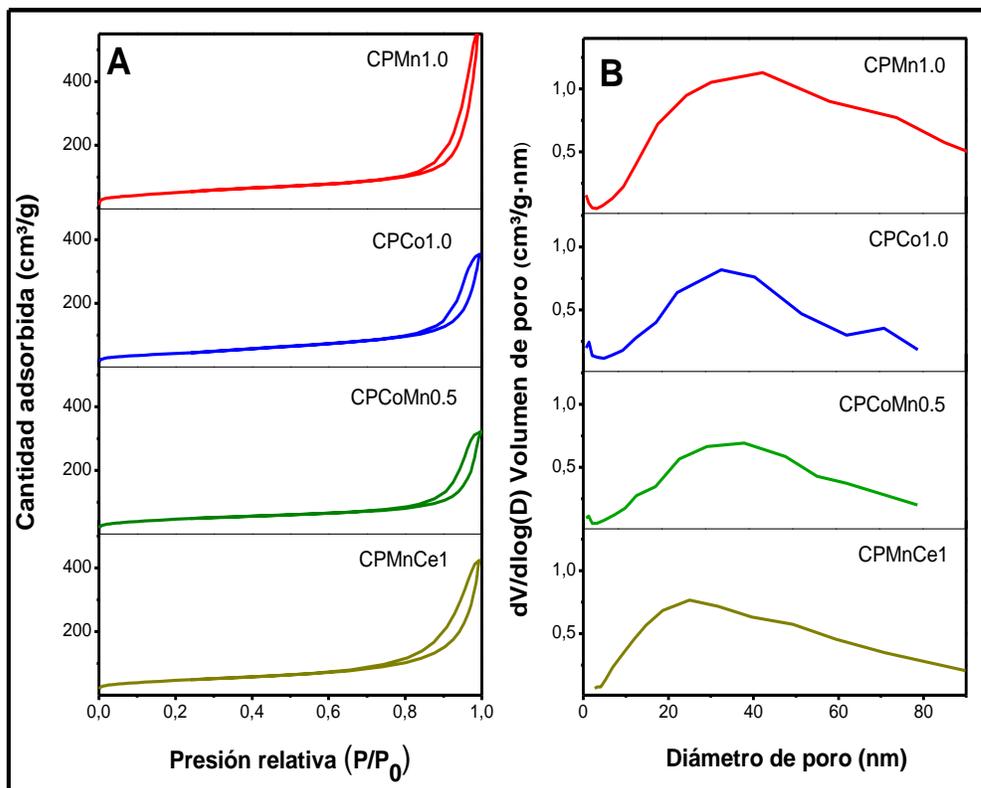


Figura 3-4. A) Isothermas de adsorción-desorción y B) distribución de tamaño de poro de los óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación

El área de los óxidos es atribuida a la formación de poros resultantes de la destrucción de los espacios laminares de la hidrotalcita después de la calcinación (pérdida de agua y carbonatos) [35]. El área específica determinada a través del modelo BET (**Tabla 3-3**) presenta valores en el rango de 160-187m²/g donde el óxido CPMn1.0 exhibe el valor más importante. La valor más pequeño de área de los sólidos CPCo1.0 y CPCoMn0.5 puede atribuirse a la formación de las espinelas con el aluminio, tal y como lo revelaron los análisis por DRX las cuales, disminuyen las propiedades texturales [17, 36]. Adicionalmente, tal y como lo ha reportado Solsona et al. [37] un aumento de la carga de cobalto de un 5% a un 50% tiene un efecto dramático sobre el área del catalizador pasando de un valor de 292 m² g⁻¹ a 71m² g⁻¹ respectivamente. Sin embargo, en este trabajo el área específica de los óxidos de Mn y Co no disminuye considerablemente respecto al valor del óxido, con solo Mg CPMgAl.

Tabla 3-3. Área superficial, volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (D_p) de los óxidos mixtos

Sólido	A BET (±10m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _p (nm)
CPMgAl	187	0.47	9.3
CPMn1.0	186	0.82	21.1
CPCo1.0	154	0.53	13.3
CPCoMn0.5	162	0.66	17.5
CPMnCe1	162	0.64	16.5

La distribución de tamaño de poro de los óxidos es presentada en la **Figura 3-4B**, en donde se observa un amplio rango de tamaño de poros que va desde los 5nm hasta los 90nm aproximadamente en todos los óxidos, confirmando el carácter meso y macroporoso de estos materiales. Considerando que para CPMgAl la distribución del tamaño de poro se encuentra en el rango de 5nm a 20nm (no mostrada), es posible afirmar que la incorporación de Mn y Co afecta la porosidad de los materiales finales. Asimismo, se registran los valores de volumen y diámetro de poro de los materiales (**Tabla 3-3**) donde es claro que aumentan por la incorporación de Mn y Co, lo que se traduce en una mejora de la mesoporosidad. De otro lado, los valores de V_p y D_p para el óxido mixto con Mn y Co, CPCoMn0.5, corresponden aproximadamente al promedio de los valores de los óxidos mixtos con sólo Mn o Co, CPMn1.0 y CPCo1.0, lo que indicaría un probable efecto cooperativo entre los mismos.

En cuanto al óxido mixto de manganeso promovido con Ce, CPMnCe1, este muestra una disminución del área BET respecto a la del óxido sin promover CPMn1.0, lo cual

puede ser debido a la formación de óxidos de Ce en el interior de los poros lo que provoca un bloqueo y por tanto, una disminución del área específica, del volumen de poro y del diámetro de poro del material.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue empleada para estudiar los tamaños de agregado y la morfología de los óxidos mixtos (**Figura 3-5**).

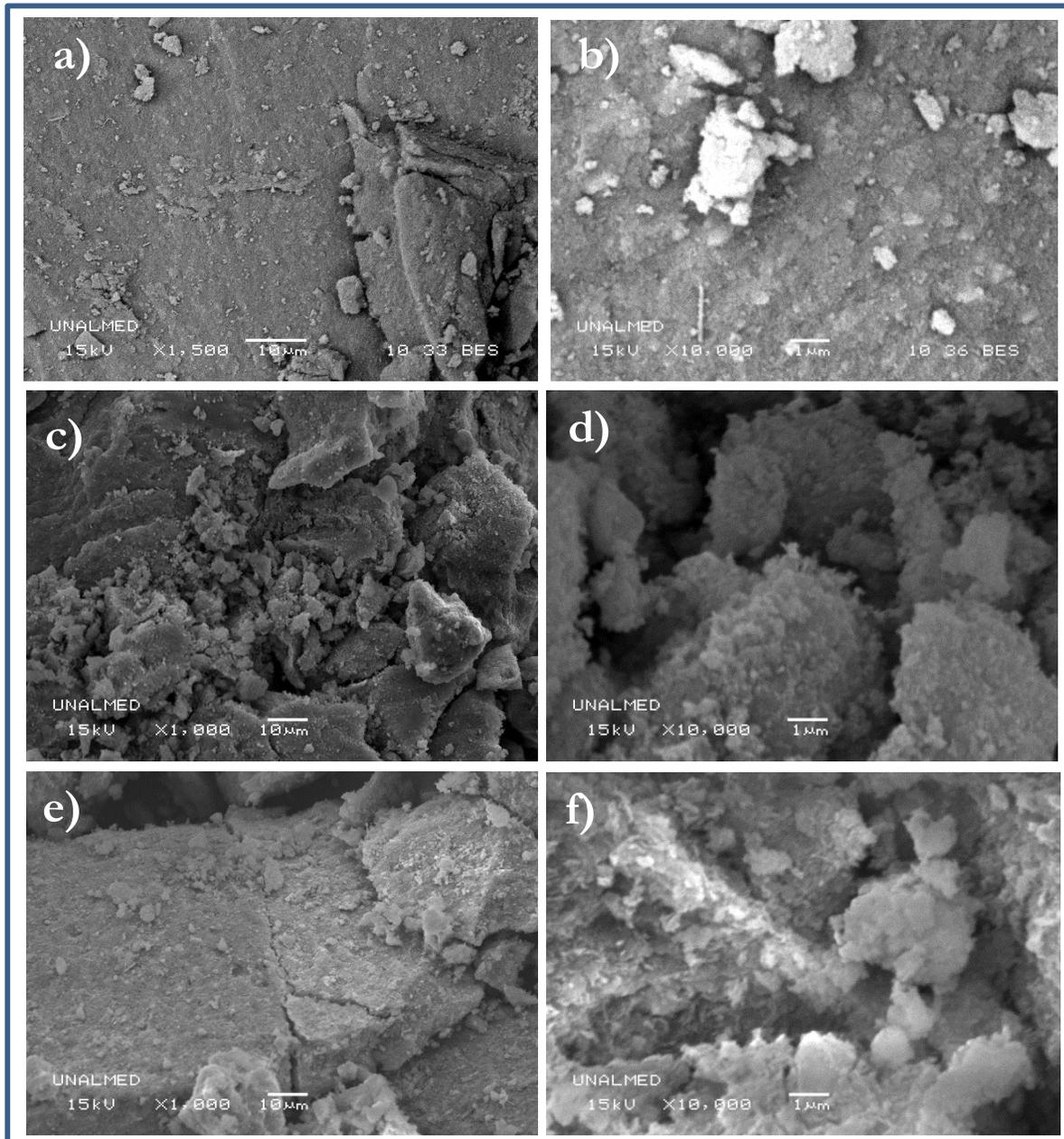


Figura 3-5. Imágenes SEM de los óxidos mixtos. a -b) CPMn1.0, c -d) CPCo1.0 y e-f) CPCoMn0.5

Las micrografías muestran que todos los óxidos están formados por aglomerados de partículas. El óxido CPMn1.0 presenta erosiones en la superficie resultantes de las exfoliaciones y múltiples fracturas que llevan a formas irregulares del material. Estos cambios son producto de las pérdidas de agua y carbonatos que al salir del sólido, generan porosidad y amorficidad en la estructura. El óxido CPCo1.0 exhibe la formación de cristales con formas irregulares de gran heterogeneidad en los tamaños de los agregados. Finalmente, el óxido CPCoMn0.5 está compuesto de aglomerados compactos con esquinas definidas y sin una morfología particular. Al igual que el óxido mixto de cobalto CPCo1.0, se evidencian diferentes tamaños de los agregados, revelando en general, una importante heterogeneidad en los materiales.

3.3.2.3 Propiedades redox y movilidad de oxígeno (TPR-H₂ y TPD-O₂)

El comportamiento redox de los óxidos mixtos es evaluado mediante la técnica de reducción a temperatura programada de hidrógeno y los perfiles se presentan en la **Figura 3-6**. Los óxidos de magnesio y aluminio no se reducen en el rango de temperaturas evaluado por lo que los procesos reductivos observados, corresponden a los óxidos de Mn y Co presentes en la estructura.

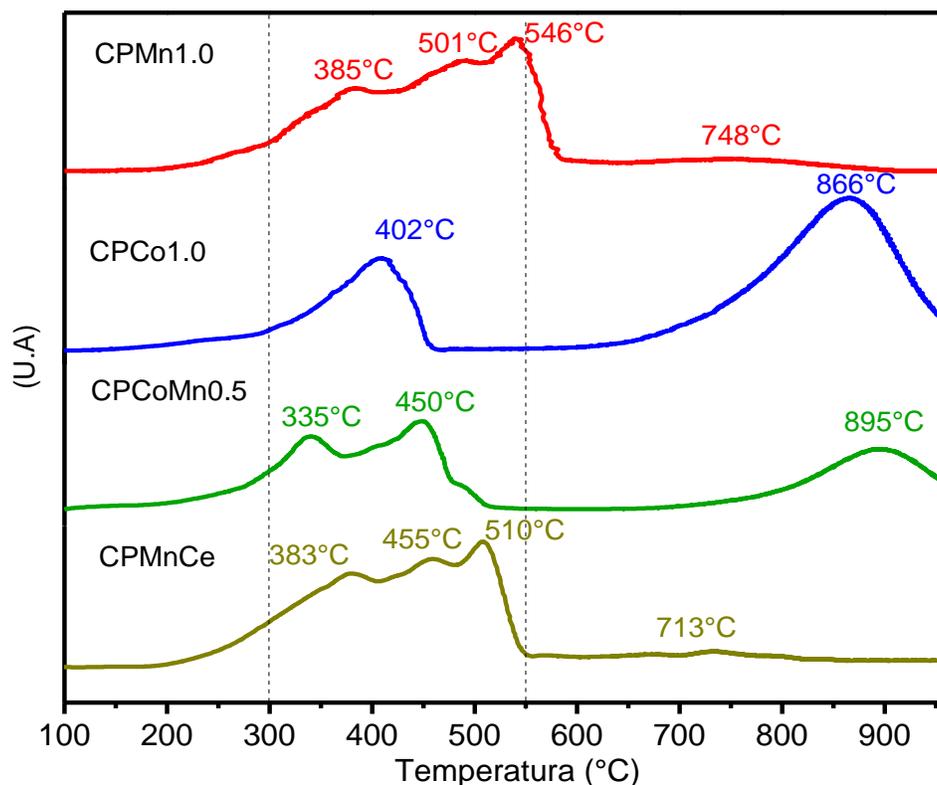


Figura 3-6. Perfiles de reducción de los óxidos mixtos

En el óxido CPMn1.0 se evidencian tres rangos de temperatura: a baja (< 300°C), intermedia (300°C-550°C) y alta temperatura (> 550°C). La primera zona que presenta señales anchas y poco definidas se atribuye a la reducción de especies MnOx (mezcla de óxidos de Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺) bien dispersas con diferentes tamaños y reactividades [38]. La segunda zona se asigna a la reducción de MnO₂/Mn₂O₃ hasta Mn₃O₄ y a la reducción de Mn₃O₄ hasta MnO [39, 40]. Finalmente, la señal en el rango de altas temperaturas se asigna a especies oxídicas del manganeso que se encuentran dentro de la solución sólida, o a la reducción de especies de Mn en espinelas como MnAl₂O₄ [9]. El estado de oxidación promedio (AOS) fue calculado a partir del área bajo la curva del perfil y la composición de manganeso presente, encontrándose un valor de 3.2 lo que indica la presencia de iones Mn²⁺, Mn³⁺ y probablemente, Mn⁴⁺ en este sólido.

El perfil de reducción del óxido mixto de cobalto CPCo1.0, revela dos zonas principalmente. La primera zona entre 100-500°C que se atribuye a la reducción de Co₃O₄ hasta Co metálico, y la señal a altas temperaturas (>500°C) que corresponde a la reducción de entidades Co³⁺/Co²⁺ de las fases espinélicas o aquellas que presentan una fuerte interacción con la solución sólida [17, 37, 41]. La difícil reducción de las espinelas de cobalto Co_xAl_yO₄ se explica por la polarización de los enlaces Co-O generada por los iones Al³⁺ y por el bajo acceso del hidrógeno a las especies de Co contenidas en estas espinelas [8, 42].

Comparando el área bajo la curva de los óxidos de manganeso y cobalto a temperaturas menores de 400°C, el área del CPMn1.0 corresponde al 41% del área total mientras que para CPCo1.0, el área corresponde al 22% lo que indica que en el óxido de manganeso existen más especies reducibles capaces de sufrir ciclos redox a bajas temperaturas comparado con las presentes en el óxido de cobalto. Adicionalmente, CPCo1.0 presenta temperaturas de máxima reducción a mayores valores que CPMn1.0, por lo que se espera un mejor comportamiento catalítico en la oxidación de COVs con éste último catalizador [43, 44].

En el óxido mixto de Co y Mn, CPCoMn0.5, se evidencia el efecto cooperativo entre los metales debido a que la señal de reducción a T < 400°C se desplaza a menores valores. Las señales a temperaturas menores de 400°C son asignadas a la reducción de especies de Mn⁴⁺/Mn³⁺ y Co³⁺/Co²⁺ hasta CoO y a temperaturas superiores de 400°C, ocurren los eventos de reducción del Mn³⁺/Mn²⁺ hasta el MnO y la reducción de las espinelas de cobalto con el aluminio [27]. La presencia de la señal a 895°C es evidencia de la formación de otras especies diferentes a las fases Mn₃O₄, Co₃O₄ y Mn_{3-x}Co_xO₄ encontradas por DRX para este sólido.

De otro lado, la incorporación de Ce al óxido de manganeso ocasiona el desplazamiento de las señales de reducción comprendidas en el rango de 400°C a 900°C que corresponden a los eventos de reducción de las especie Mn⁴⁺/Mn³⁺ hasta MnO. La disminución en las temperaturas de reducción evidencia el efecto promotor

del Ce que mejora las propiedades redox de las especies de manganeso y por tanto, la movilidad de oxígeno para el óxido de manganeso. Estos resultados están en correspondencia con los encontrados por Chen et al. [45] y Liu et al. [46] quienes evaluaron el efecto de la incorporación de Ce en óxidos de manganeso empleando las metodologías de coprecipitación y “flame spray pyrolysis” respectivamente indicando que la reducción de las especies de manganeso es más fácil con la adición de Ce debido principalmente a la interacción entre las especies de Mn y Ce que incrementa la movilidad de oxígeno del sistema. Liu, G. et al. [46] ilustran la interacción entre el Ce y el Mn (**Figura 3-7**) en donde la habilidad del Ce para establecer ciclos redox Ce^{4+}/Ce^{3+} permite el almacenamiento y la liberación de especies de oxígeno que mejoran la movilidad de oxígeno y por tanto, facilitan la oxidación de la molécula orgánica.

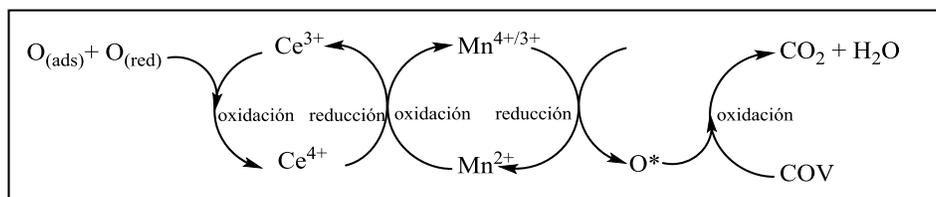


Figura 3-7. Ilustración de la interacción entre el Mn y el Ce [46]

La cantidad de hidrógeno consumido en todo el rango de temperaturas y el consumido a temperaturas menores de 400°C es registrado en la **Tabla 3-4**. De acuerdo a los resultados obtenidos, el sólido que posee el mejor comportamiento redox es el CPMn0.5 el cual presenta el mayor consumo de hidrógeno a temperaturas menores de 400°C y las menores temperaturas de reducción. El consumo de hidrógeno superior refleja una mejor movilidad electrónica y movilidad de oxígeno para este óxido, confirmando nuevamente el efecto cooperativo que existe entre el Co y el Mn cuando se sintetiza por el método de coprecipitación.

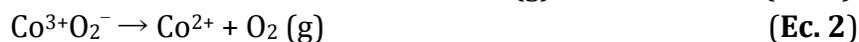
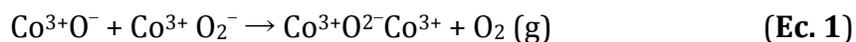
Tabla 3-4. Consumos de hidrógeno y desorción de oxígeno de los óxidos mixtos

Sólido	Consumo H ₂ (mmol/g)±0.1		Desorción de O ₂ (µmol/g)	
	Total	< 400°C	<400°C	Total
CPMn1.0	3.7	1.5	2.7	238
CPCo1.0	6.3	1.4	0.9	277
CPCoMn0.5	5.1	1.9	0.5	263
CPMnCe1	3.7	1.6	2.4	249

Los análisis por TPD-O₂ se llevaron a cabo para estudiar las especies de oxígeno involucradas en las reacciones de oxidación. La desorción de especies de oxígeno en función de la temperatura se lleva a cabo a través del siguiente proceso: O_{2(ad)} → O_{2⁻(ad)} → O⁻(ad) → O²⁻(red), en donde las señales de desorción a temperaturas menores de 400°C son adscritas a especies de oxígeno como O_{2⁻} y O⁻ que se encuentran enlazadas débilmente a la superficie, mientras que las señales que aparecen a temperaturas superiores de 400°C se asignan a oxígenos de red que se encuentran en diversos ambientes químicos [47, 48].

Los perfiles de TPD-O₂ de los óxidos mixtos CPMn1.0, CPCo1.0, CPCoMn0.5 y CPMnCe1 son presentados en la **Figura 3-8**. CPMn1.0 presenta un pico de desorción centrado en 250°C (especies α) mostrando que este óxido tiene una concentración importante de especies de oxígeno superficiales. La señal a 244°C ha sido atribuida a la desorción de especies de oxígeno de la fase Mn₃O₄ [49], temperatura muy cercana a la encontrada en CPMn1.0 indicando la presencia de la hausmanita en este óxido tal y como se evidenció por DRX. Adicionalmente, este sólido presenta diferentes señales de desorción a T > 400°C las cuales corresponden a oxígenos de red (especies β) que se encuentran en diferentes ambientes químicos o poseen diferente movilidad de oxígeno [50].

En el perfil de CPCo1.0 se observan diferentes señales en el rango de temperatura de 400-900°C. Las especies O_{2⁻} y O⁻ son generalmente adscritas a la aparición de señales a T < 400°C, sin embargo, en peroskitas de Co se ha reportado que la posición de este pico puede desplazarse a temperaturas mayores conforme se incrementa la temperatura de calcinación, así, para muestras calcinadas a temperaturas bajas (200-300°C), la señal de desorción de este oxígeno aparece a temperaturas menores de 400°C mientras que para muestras calcinadas a temperaturas mayores (400-600°C), pueden aparecer señales en el rango de 400° hasta 600°C. El proceso de desorción de estas especies de oxígeno puede involucrar dos reacciones [51]:



En donde se lleva a cabo la interacción de iones O_{2⁻} adsorbidos con sitios Co³⁺O⁻ (**Ec. 1**) y la reducción parcial de algunos iones Co³⁺ hasta Co²⁺ (**Ec. 2**). Teniendo en cuenta tales estudios, es posible asignar el pico que aparece a 485°C a la desorción de especies de oxígeno que surgen como resultado de las reacciones descritas en las ecuaciones 1 y 2.

Las señales a temperaturas mayores de 500°C pueden ser asignadas a especies de oxígenos del volumen con diferente fortaleza de enlace o movilidad de oxígeno. La señal sobre 700°C también puede ser atribuida a la descomposición térmica del Co₃O₄ hasta CoO [47].

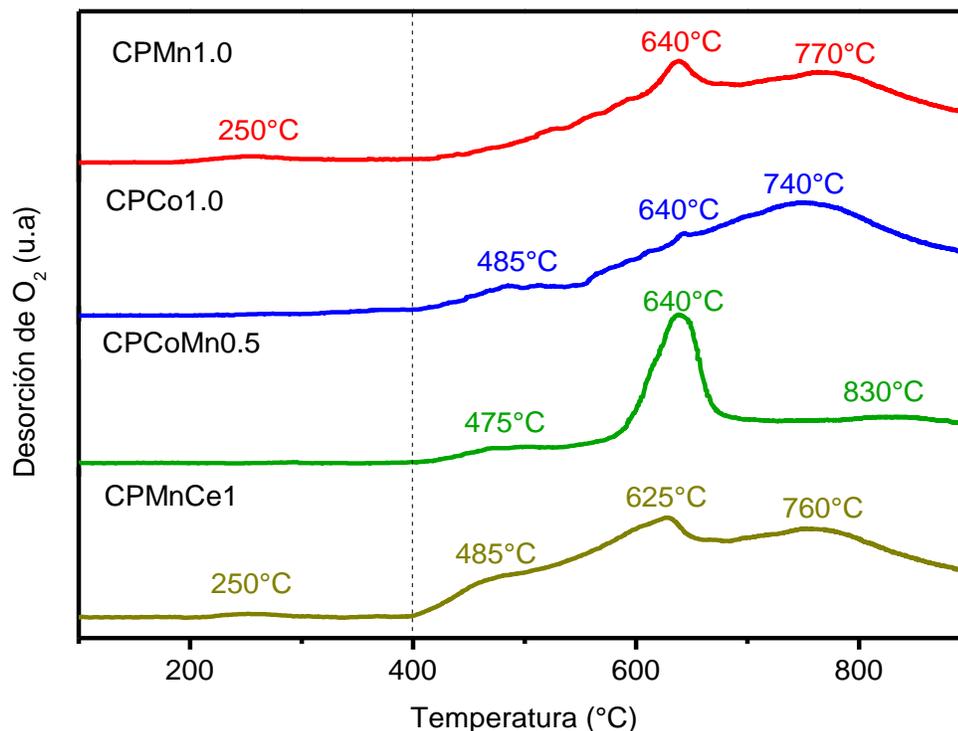


Figura 3-8.Perfiles de TPD-O₂ de los óxidos mixtos de manganeso y cobalto

El óxido mixto con Co y Mn, CPCoMn0.5, presenta señales a temperaturas mayores de 400°C muy similares a las encontradas en CPMn1.0 y CPCo1.0. La ausencia en este óxido de la señal a ~ 250°C característica de la fase Mn₃O₄ [49] puede ser un indicativo de la sustitución del Co en la estructura de la hausmanita. La señal a 475°C puede atribuirse a especies O₂⁻ y O⁻ como en el caso de CPCo1.0, y la señal a 640°C puede asociarse a los oxígenos de red de la estructura como en el caso de CPMn1.0 y CPCo1.0. Sin embargo, y teniendo en cuenta la gran intensidad de esta señal (muy superior a la del óxido de Mn), se puede asegurar que las propiedades de adsorción de oxígeno del óxido mixto de manganeso se incrementan con la incorporación de Co y por tanto, el aumento de la intensidad de este pico se debe a especies de oxígeno que ocupan las vacancias internas creadas por la sustitución de Co por Mn [52]. Este resultado evidencia que la formación de una solución sólida de Co-Mn conduce a un efecto cooperativo entre las fases ya que se generan más sitios de adsorción de oxígeno dentro de la red (vacancias), lo que conduce a un aumento de la movilidad de oxígeno en el material.

Considerando los resultados de desorción de oxígeno registrados en la **Tabla 3-4**, es evidente que CPMn1.0 presenta más oxígenos electrofílicos o superficiales por presentar un valor superior de oxígeno desorbido a temperaturas menores de 400°C si es comparado con CPCo1.0 y CPCoMn0.5. Por el contrario, estos últimos sólidos presentan una mayor desorción de oxígeno a T>400°C indicando que es el oxígeno de

la estructura cristalina el que se encuentra principalmente involucrado en la desorción en razón a la presencia de espinelas de Co, Mg y Al que estabilizan el ión O^{2-} en la matriz del CCo1.0 y el CCoMn0.5 [53].

De otro lado, CPMnCe1 exhibe en el perfil de TPD- O_2 una señal a 250°C atribuida a especies de oxígeno adsorbidas sobre las vacancias superficiales como en el caso de CPMn1.0. Sin embargo y con respecto a este óxido, se evidencia una disminución en las temperaturas de desorción a $T > 400^\circ C$ y la aparición de la señal a 485°C, demostrando nuevamente una mejora en la movilidad de oxígeno y la generación de nuevos sitios de adsorción de oxígeno sobre CPMn1.0 cuando se incorpora el Ce como promotor.

3.3.2.4 Oxidación de tolueno

La **Figura 3-9** registra las curvas de conversión total de tolueno (hacia CO_2) en función de la temperatura para los óxidos CPMn1.0, CCo1.0, CCoMn0.5 y CPMnCe1. Las temperaturas a las cuales se alcanzan el 50% y 90% de conversión hacia CO_2 (T_{50} y T_{90}) son empleadas para comparar la actividad catalítica de los óxidos mixtos. De acuerdo a los valores obtenidos, el orden descendente en actividad catalítica sería: CCoMn0.5=CPMnCe1>CPMn1.0>CCo1.0. Es evidente que CCo1.0 exhibe el desempeño catalítico más bajo, alcanzando el 100% de conversión a 360°C en comparación con CCoMn0.5 y CPMnCe1 que logran el 100 % de conversión cerca de los 320 °C y poseen los menores valores de T_{50} y T_{90}

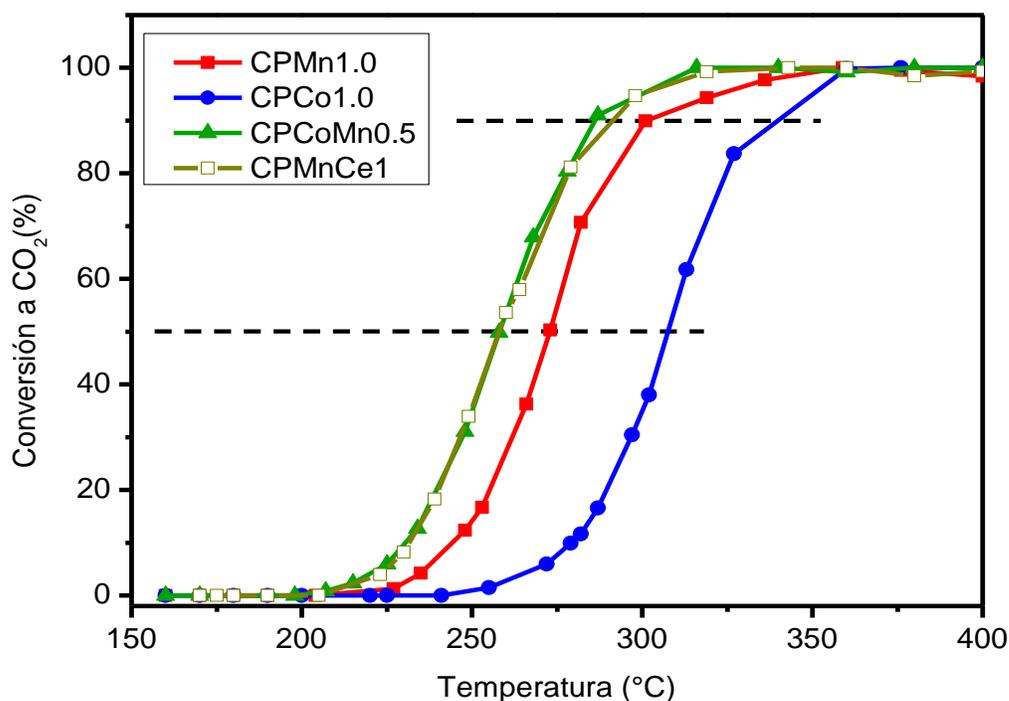


Figura 3-9. Desempeño Catalítico de los óxidos mixtos en la oxidación de tolueno

Considerando los sistemas CPMn1.0, CPCo1.0 y CPCoMn0.5 se puede establecer una relación directa entre las propiedades redox y la actividad catalítica, ya que el catalizador que presenta el mayor consumo de hidrógeno y la menor temperatura de reducción, exhibe el mejor desempeño catalítico. En el caso de CPMnCe1, no se observa un aumento en el consumo de hidrógeno comparado con CPMn1.0, pero si se evidencia una disminución en las señales de reducción en el perfil de TPR-H₂, lo que conlleva a una mejor movilidad de oxígeno y por tanto, a un desempeño catalítico superior respecto a CPMn1.0.

Adicionalmente, los resultados encontrados en TPD-O₂ revelan las especies de oxígeno que están involucradas en la reacción de oxidación del tolueno; en el caso de CPMn1.0 y CPMnCe1 las especies de oxígeno superficiales participan en la reacción, aunque las especies de oxígeno de red pueden también estar involucradas, como lo demuestra la aparición de la señal a 430°C en el óxido promovido que evidencia una mejor movilidad de oxígeno y se correlaciona con los resultados de TPR-H₂. Aunque se ha reportado que sobre óxidos de Co las especies de oxígeno superficiales y los oxígenos de la red con alta movilidad son los responsables de la oxidación de tolueno [43], para los óxidos CPCo1.0 y CPCoMn0.5 los oxígenos de red son las especies que participan mayoritariamente en la reacción de oxidación. Una mejora en la movilidad de oxígeno identificado por el aumento en la intensidad de la señal a 640°C, probablemente por la generación de vacancias en la estructura del óxido CPCoMn0.5, permite establecer una relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica de este catalizador.

3.3.3 Comparación de metodologías de síntesis

Con el objetivo de evaluar la mejor metodología de síntesis, a continuación se resume en una tabla, los principales resultados encontrados hasta el momento en el trabajo. En esta comparación se emplearon los óxidos ACMnFO0.56, ACCo1.0, ACCoMn0.5 y ACMnCe1 que resultaron los mejores catalizadores obtenidos en cada parámetro evaluado en el estudio de los óxidos sintetizados por autocombustión, junto con los óxidos mixtos obtenidos por la descomposición térmica de precursores tipo hidrotalcita evaluados en el presente capítulo.

Tabla 3-5. Cuadro comparativo de las propiedades de los óxidos mixtos de Mn-Mg-Al, Co-Mg-Al y Co-Mn-Mg-Al obtenidos por autocombustión y por coprecipitación.

Propiedad	Autocombustión	Hidrotalcitas precursoras de óxidos mixtos
Composición química	Se cumplen las relaciones $M^{2+}/M^{3+} \approx 3$ y $M^{2+}/Mg^{2+} \approx 1$ para los óxidos mixtos de manganeso y cobalto y la relación $Co^{2+}/Mn^{2+} \approx 0.5$ que corresponde a las relaciones establecidas durante la síntesis.	Los materiales obtenidos con este método de síntesis presentan relaciones cercanas a las nominales
Estructura	Los óxidos mixtos de Mn, Co y Mn-Co presentan señales anchas y poco definidas sin importar la fase activa empleada. No es posible la exacta asignación de las señales para una fase en particular. Los tamaños de partícula se encuentran en el rango de 7-13nm siendo el óxido de cobalto el que presenta el mayor valor (13nm).	Los óxidos mixtos presentan más señales y son más intensas. No se pueden asignar las señales a una fase específica. Los tamaños de partícula se encuentran en el rango de 9-34nm, siendo el óxido de cobalto el que presenta el menor valor (9nm).
Textura	Los óxidos mixtos obtenidos con una relación de glicina/nitratos =0.56 presentan áreas superficiales en el rango de 50-70 m ² /g siendo el óxido de manganeso el que presenta la mayor área específica. La distribución del tamaño de poro es bastante heterogénea	Las áreas se encuentran en el rango de 150-190 m ² /g siendo el óxido de manganeso el que presenta la mayor área específica. La distribución del tamaño de poro se encuentra dentro del intervalo de 5 a 90nm, revelando su carácter mesoporoso.
Morfología	Estructuras altamente porosas con presencia de poros en el rango de los micrómetros	Formación de materiales con una gran heterogeneidad en los tamaños de los agregados.
Redox	Las temperaturas máximas de reducción para los óxidos y el consumo de H ₂ a T < 400°C (paréntesis) corresponden a: ACMnFO056: 340°C, 468°C, 693°C (1.8mmol H ₂ /g) ACCo1.0: 396°C, 795°C (1.3mmol H ₂ /g) ACCoMn0.5: 335°C, 480°C, 680°C, 900°C (1.6mmol H ₂ /g)	Los valores de temperaturas de reducción y consumos de H ₂ a T < 400°C para los óxidos son: CPMn1.0: 385°C, 501°C 546°C, 728°C (1.5mmol H ₂ /g) CPCo1.0: 402°C, 866°C (1.4mmol H ₂ /g) CPCoMn0.5: 335°C, 450°C, 895°C (1.9 mmol H ₂ /g)

Propiedad	Autocombustión	Hidrotalcitas precursoras de óxidos mixtos
Especies de oxígeno y su movilidad	Presencia de especies de oxígeno superficiales ($T \sim 250^\circ\text{C}$) en todos los óxidos junto con oxígenos de red de diferente movilidad que seguramente contribuyen en la reacción de oxidación de COVs.	Los oxígenos de red son las principales especies presentes en estos óxidos, salvo en el CPMn1.0 en donde se aprecia la presencia de oxígenos superficiales. La movilidad de oxígeno es fundamental en este tipo de óxidos.
Efecto del promotor	La adición de 1% Ce en el óxido de manganeso ACMnFO0.56 no tiene un efecto sobre el tamaño de partícula, las propiedades texturales, redox o catalíticas. Sin embargo, se observa la aparición de nuevas especies de oxígeno (por la señal ubicada en 430°C).	La adición de 1% Ce al CPMn1.0 disminuye el tamaño de partícula, disminuye el área superficial, disminuye las señales de reducción que se encuentran en el rango de altas temperaturas, fomenta la aparición de especies de oxígeno (señal en 485°C) y mejora la actividad en la oxidación del tolueno comparado con el mismo sólido sin promover
Oxidación de tolueno	Los valores de T_{50} y T_{90} respectivamente en la conversión de tolueno hacia CO_2 son los siguientes: ACMnFO056: 248°C ; 273°C ACCo1.0: 286°C ; 322°C ACCoMn0.5: 258°C ; 280°C ACMnCe1: 245°C ; 274°C	Los valores de T_{50} y T_{90} de conversión hacia CO_2 son respectivamente: CPMn1.0: 272°C ; 298°C CPCo1.0: 308°C ; 336°C CPCoMn0.5: 258°C ; 280°C CPMnCe1: 260°C ; 282°C

Soportados en los resultados de caracterización encontrados para los óxidos mixtos de Mn, Co y Co-Mn y resumidos en la **Tabla 3-5**, es posible establecer una comparación entre los materiales obtenidos a través de las dos metodologías de síntesis empleadas. Algunas de las principales evidencias se resumen a continuación:

1. Mantener la relación $M^{2+}/M^{3+}=3.0$ en los óxidos mixtos provenientes de precursores, asegura la formación exitosa de la fase hidrotalcita sin la generación de otras fases como hidróxidos de Mg o Al. Por las dos metodologías de síntesis es posible obtener óxidos mixtos que conserven dicha relación.
2. Se puede asegurar que a través de las metodologías de autocombustión y coprecipitación, se pueden conseguir óxidos mixtos con las mismas fases. Sin embargo, la cristalinidad de los óxidos se ve afectada por el método empleado. Así, por el método de autocombustión se alcanzan óxidos más amorfos y mejor dispersos que por el método de coprecipitación, en donde se logran óxidos más cristalinos y con tamaños de partícula mucho más grandes.

Adicionalmente, las propiedades texturales de los óxidos mixtos se afectan considerablemente con el método de síntesis empleado. Las diferencias en áreas específicas puede atribuirse al tipo de poro que se forma en cada metodología de síntesis. En el caso de la coprecipitación, se favorece principalmente la formación de mesoporos o macroporos en el rango de los nanómetros mientras que para los óxidos mixtos preparados por autocombustión, se obtienen poros que van desde 4nm hasta el orden de los micrómetros.

3. De otro lado, los resultados de TPR-H₂ reflejan un efecto de la metodología de síntesis sobre las propiedades redox de los materiales. Los óxidos con sólo manganeso y cobalto obtenidos por autocombustión presentan temperaturas de reducción menores que las obtenidas para sus equivalentes preparados por coprecipitación.

Por el contrario, en los óxidos de manganeso y cobalto, CPMn0.5 y ACCoMn0.5, el óxido obtenido por coprecipitación presenta temperaturas de reducción desplazadas a menores valores evidenciando el efecto cooperativo entre el Co y el Mn cuando se emplea este método de síntesis.

Al igual que las temperaturas de reducción, los consumos de hidrógeno proporcionan información valiosa sobre las propiedades redox de los óxidos. Los óxidos de manganeso presentan a temperaturas menores de 500°C, consumos de hidrógeno superiores que los óxidos de cobalto, evidenciando la presencia de especies fácilmente reducibles en este rango de temperatura por los múltiples estados de oxidación en que se puede encontrar este metal. Sin embargo, es el óxido ACMnFO0.56 el que presenta el mayor consumo de hidrógeno superando incluso los consumos de la mezcla de óxidos de Mn y Co obtenidos por las dos metodologías. En tal sentido, estos resultados demuestran que la metodología de autocombustión potencia las propiedades redox del óxido de manganeso.

4. Las especies de oxígeno presentes en los óxidos mixtos son también afectadas por la metodología de síntesis. Para los óxidos ACMnFO0.56, ACCo1.0 y ACCoMn0.5 se observa la presencia de señales a T<400°C correspondientes a especies de oxígeno enlazadas débilmente sobre la superficie que están involucradas en las reacciones de oxidación junto con señales a T>400°C que corresponden a especies de oxígeno de la red con diferente movilidad (fortaleza de enlace). En el caso de los óxidos obtenidos por coprecipitación, todos presentan señales a T>400°C y sólo el CPMn1.0 exhibe señales a T<400°C. Sin embargo, el aumento en la intensidad de la señal a 640°C para CPMn0.5 es un indicativo de una mejor movilidad de oxígeno en este óxido como también lo señalaron los resultados de TPR-H₂ en donde se desplazaron sus temperaturas de reducción.

5. Teniendo en cuenta los valores de T_{50} y T_{90} en la conversión de tolueno hacia CO_2 como una medida del desempeño catalítico de los catalizadores, el orden descendente en actividad en los óxidos obtenidos por autocombustión puede establecerse como: $\text{ACMnFO0.56} > \text{ACCoMn0.5} > \text{ACCo1.0}$ mientras que la actividad para los óxidos obtenidos por coprecipitación sigue el orden $\text{CPCoMn0.5} > \text{CPMn1.0} > \text{CPCo1.0}$. En ambos grupos de óxidos, los óxidos de cobalto presentan las temperaturas más altas de conversión y por tanto, el menor desempeño catalítico siendo los valores de T_{50} y T_{90} iguales sin importar el método de síntesis empleado. Por el contrario, cuando se tienen óxidos de Mn y Mn-Co, el método de preparación afecta las propiedades catalíticas, siendo ACMnFO0.56 el más activo de los óxidos por autocombustión y el CPCoMn0.5 el mejor en la coprecipitación.
6. Una comparación entre las propiedades redox (consumo de hidrógeno a $T < 500^\circ\text{C}$) y el desempeño catalítico de los óxidos muestra una relación directa entre estas dos propiedades, donde los catalizadores que presentan el mayor consumo de hidrógeno son los más activos.
Es importante subrayar que los catalizadores obtenidos en este trabajo, ACMnFO0.56 , ACCo1.0 , ACCoMn0.5 , ACMnCe1 , CPMn1.0 , CPCo1.0 , CPCoMn0.5 y CPMnCe1 presentan un desempeño catalítico en la oxidación de tolueno superior a otros sistemas catalíticos reportados en la literatura para la oxidación de este COV [12, 24, 54, 55].
7. Aunque todos los óxidos mixtos obtenidos son altamente activos en la oxidación de tolueno sin importar el método de síntesis empleado, el catalizador ACMnFO0.56 es el que demuestra el mejor comportamiento catalítico (menores temperaturas de conversión T_{50} y T_{90}) y las mejores propiedades redox.
8. Es evidente que la autocombustión incrementa las propiedades redox y catalíticas de los óxidos de manganeso mientras que no tiene gran influencia sobre el óxido de cobalto que resulta equivalente al óxido preparado por coprecipitación.

Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta la función de la glicina en la reacción de autocombustión. Un buen combustible debe formar complejos con los iones metálicos para facilitar la mezcla homogénea de los cationes en solución, además de ser compatible con los nitratos metálicos para llevar a cabo el proceso de combustión de manera controlada y suave [56]. Si la fortaleza del complejo metal-glicina es muy alta, los electrones del ligando estarán más involucrados en la formación del complejo con el metal, disminuyendo el poder reductor del combustible durante el proceso redox

que se lleva a cabo durante la autocombustión [57]. Teniendo en cuenta las constantes de formación del complejo metal-glicina para el Co, el Mn y el Mg ($\text{Log } \beta = 5.23, 3.2 \text{ y } 3.45$ respectivamente) se espera que el proceso de combustión se favorezca más en el sistema Mn-Mg que en el de Co-Mg [58, 59]. Cuando se tiene la mezcla Co-Mn-Mg, posiblemente la diferencia en la fortaleza de los complejos con la glicina, no permite una buena interacción entre el Co, el Mn y el Mg en el óxido final.

Por el contrario, la coprecipitación (CPCoMn0.5) facilita la interacción entre el Co y el Mn debido a los tiempos involucrados en la síntesis, lo que permite una mezcla íntima entre los elementos y define las propiedades estructurales y redox del óxido final convirtiéndolo en el catalizador con el mejor desempeño catalítico en el grupo de óxidos obtenidos a través de la descomposición térmica de precursores.

9. Finalmente, se aprecia que el método de síntesis influye sobre la función del Ce como promotor en los óxidos. Cuando se incorpora Ce sobre el óxido ACMnFO0.56 el tamaño de partícula, las propiedades redox y catalíticas no se afectan significativamente, por el contrario, en el óxido CPMn1.0 el Ce parece mejorar estas propiedades.

3.3.4 Ensayos de estabilidad

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta el momento, se realizaron ensayos de estabilidad del sólido ACMnFO0.56 (óxido que presenta el mejor comportamiento catalítico) como representante de los óxidos sintetizados por la metodología de autocombustión y a manera de comparación, se realizó el mismo estudio sobre CPMn1.0 como representante de los óxidos obtenidos por coprecipitación.

La evaluación de la estabilidad se realizó después de la etapa de activación durante 1h a 400°C en un flujo de aire manteniendo durante 100h la reacción de oxidación de tolueno a los respectivos T_{90} de cada material. Adicionalmente, se ensayó la reutilización de los sólidos en tres ciclos de reacción (**Figura 3-10**).

Los resultados evidenciaron que la conversión de tolueno a CO_2 se mantiene estable durante el tiempo en ambos sistemas catalíticos. Además, no se observa una desactivación de los catalizadores después de tres ciclos de reacción, por lo que se concluye que los óxidos mixtos sintetizados por las metodologías de autocombustión y coprecipitación exhiben elevada estabilidad bajo las condiciones de reacción siendo esta propiedad catalítica similar.

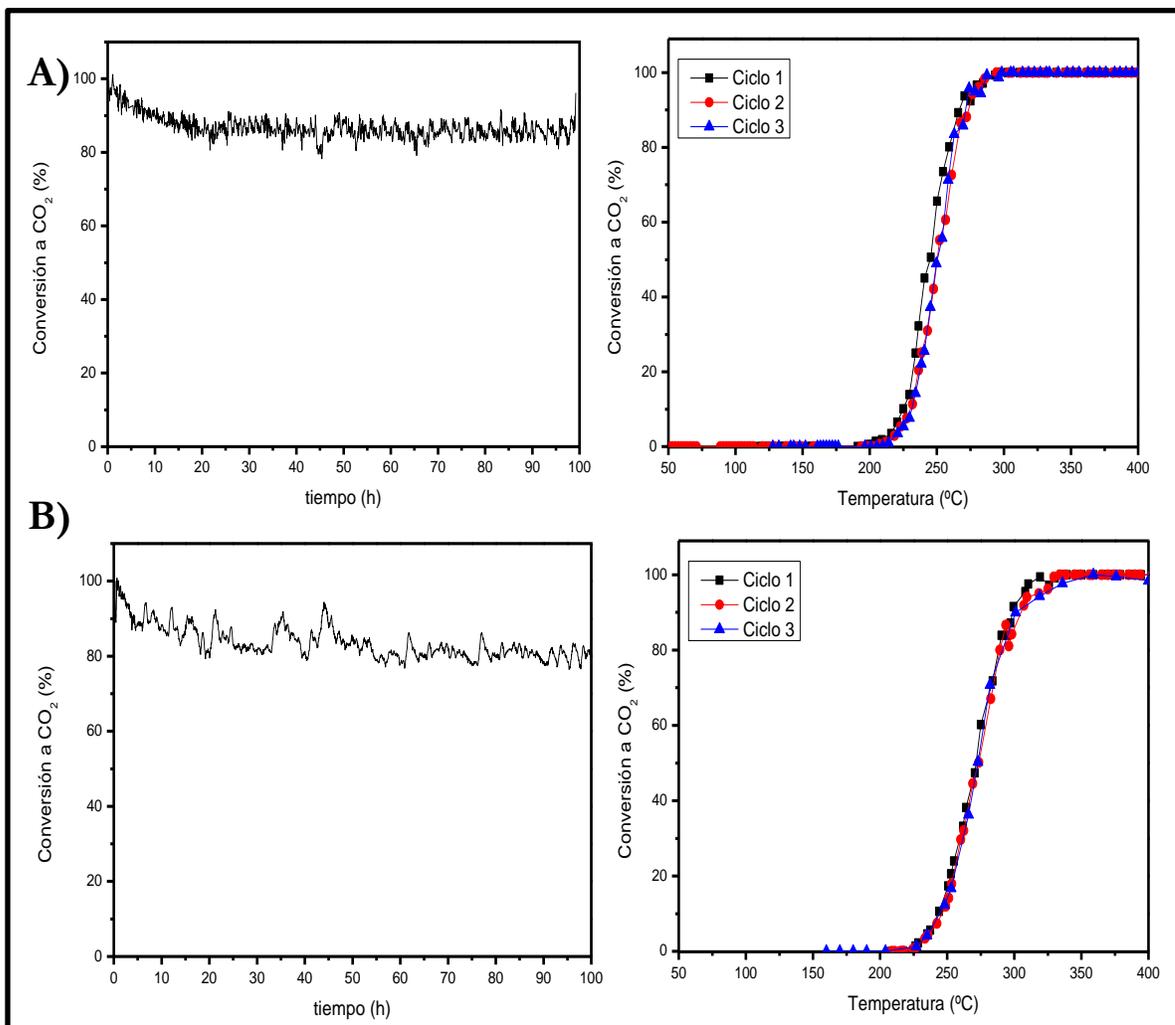


Figura 3-10. Ensayos de estabilidad de los óxidos de manganeso
A) ACMnFO0.56 B) CPMn1.0

3.3.5 Incorporación del manganeso

De otro lado y teniendo en cuenta que el óxido de manganeso obtenido por la metodología de autocombustión logra el mejor desempeño catalítico, superando a los materiales sintetizados por coprecipitación, se evaluó el efecto que tiene la manera de incorporar el manganeso sobre óxidos mixtos de Mg-Al preparados por autocombustión y coprecipitación denominados RCMn y AC-CPMn respectivamente (ver numerales 3.2.2.3 y 3.2.2.4)

La **Figura 3-11** presenta el comportamiento catalítico de los óxidos de manganeso preparados a través de estas rutas de síntesis diferentes.

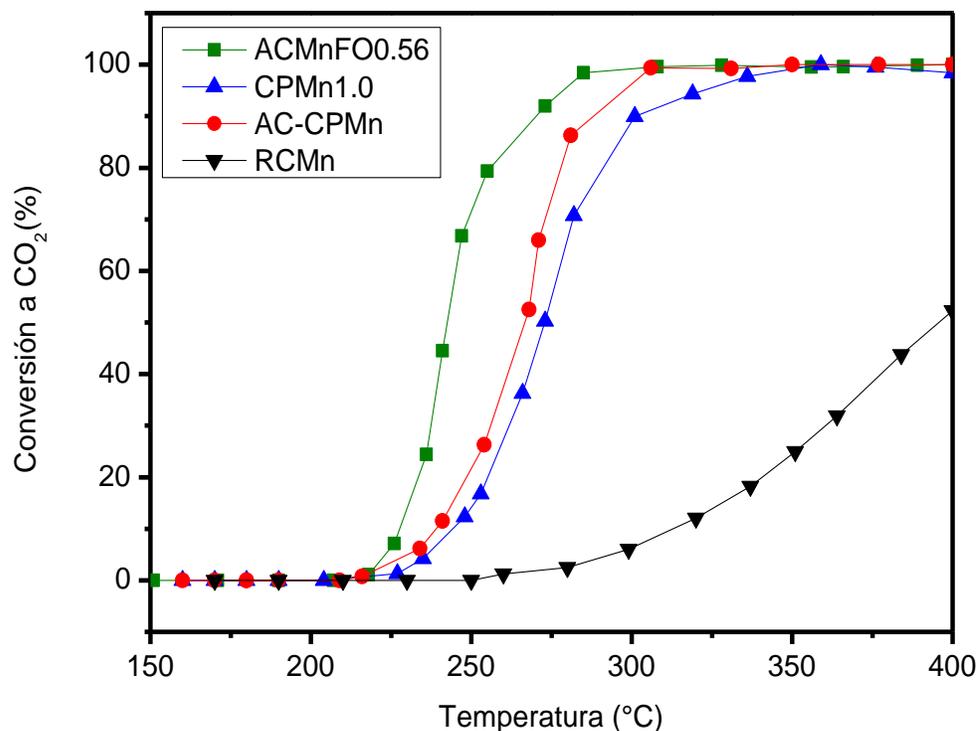


Figura 3-11. Oxidación de tolueno sobre óxidos mixtos sintetizados por diferentes metodologías

El óxido RCMn exhibe la menor actividad de todos los catalizadores alcanzando un 50% de conversión a CO₂ a temperaturas cercanas a los 400°C, lo que demuestra que la preparación de la matriz oxidica Mg-Al por autocombustión y posterior incorporación de la fase activa (Mn) por impregnación, conlleva a catalizadores poco activos que no logran el 100% de conversión de tolueno a T<400°C. Esta metodología de síntesis también fue evaluada con los óxidos de Co y Mn-Co encontrándose resultados catalíticos similares.

De otro lado, el empleo conjunto de la autocombustión y la coprecipitación (AC-CPMn) permite obtener un catalizador de manganeso activo en la reacción de oxidación que supera incluso al obtenido por coprecipitación pero que no es mejor que el óxido de manganeso obtenido por autocombustión ACMnFO0.56. Estos resultados permiten concluir que la mejor ruta de síntesis para obtener catalizadores altamente activos es la autocombustión donde desde el inicio están presentes todas las especies requeridas para la obtención del óxido final.

3.4 Conclusiones

Se sintetizaron óxidos mixtos de MnMgAl, CoMgAl y Mn-CoMgAl a partir de precursores tipo hidrotalcita mediante la metodología de coprecipitación simultánea manteniendo constante las relaciones $M^{2+}/M^{3+}=3.0$, $M^{2+}/Mg^{2+}=1.0$ y $Co^{2+}/Mn^{2+}=0.5$.

Las hidrotalcitas precursoras, en todos los casos presentan una estructura tipo 3R correspondiente a una fase carbonatada-hidroxilada compuesta por láminas brucíticas en donde el Mn^{2+} , Co^{2+} y el Al^{3+} hacen parte de la red cristalina del Mg^{2+} .

Los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por coprecipitación son materiales mesoporosos con tamaños de poro menores a 100nm y áreas BET en el rango de 150-190 m²/g.

La incorporación de Ce sobre el óxido de manganeso evidenció un efecto sobre las propiedades texturales, redox y catalíticas del material. Se observó una disminución en el tamaño de partícula, una disminución en el área BET, un desplazamiento de las señales de reducción y por tanto, un corrimiento de las temperaturas de conversión de tolueno hacia CO₂ respecto al mismo material sin promover.

Óxidos de manganeso, cobalto y la mezcla de los mismos, son catalizadores activos en la oxidación de tolueno, siendo el ACMnFO0.56 y el óxido mixto CCoMn0.5, los catalizadores con mejor desempeño catalítico dentro de cada grupo de catalizadores.

El método de síntesis tiene un efecto determinante en las propiedades redox y catalíticas de los óxidos de manganeso y en la mezcla de óxidos de cobalto y manganeso. Los óxidos de cobalto, por el contrario, tienen propiedades similares cuando se emplean las dos rutas de preparación.

Existe una relación directa entre las propiedades redox y el desempeño catalítico de los óxidos de manganeso y cobalto en donde el mejor catalizador es el que presenta las menores temperaturas de reducción y el mayor consumo de hidrógeno bajo las condiciones de reacción.

En los óxidos mixtos obtenidos por autocombustión y coprecipitación, son las especies de oxígeno superficiales y los oxígenos de red los que participan en las reacciones de oxidación. La movilidad de oxígeno y las propiedades redox parecen ser los factores determinantes de la actividad en este tipo de óxidos.

Existe un efecto cooperativo entre los óxidos de Co y Mn sintetizados por coprecipitación, debido a la formación de una solución sólida que potencia la movilidad de oxígeno y las propiedades redox del material. Este efecto no se manifiesta en el óxido mixto de Co y Mn obtenido por autocombustión.

El óxido de manganeso preparado por autocombustión ACMnFO0.56 resulta el catalizador más activo de toda la serie de catalizadores, demostrando la

potencialidad de este método de síntesis para obtener catalizadores muy activos en mucho menores tiempos de síntesis (~ 5 h), comparado con los tiempos considerables involucrados en el método de coprecipitación de precursores tipo hidrotalcita (~ 48 h).

3.5 Referencias

1. Forano, C., U. Costantino, V. Prévot, and C.T. Gueho, *Chapter 14.1 - Layered Double Hydroxides (LDH)*, in *Developments in Clay Science*, B. Faïza and L. Gerhard, Editors. 2013, Elsevier. p. 745-782.
2. Zhang, F., X. Xiang, F. Li, and X. Duan, *Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development*. *Catalysis Surveys from Asia*, 2008. **12**(4): p. 253-265.
3. Xu, Z.P., J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, and C. Zhou, *Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives*. *Applied Clay Science*, 2011. **53**(2): p. 139-150.
4. Yong, Z. and A.R.E. Rodrigues, *Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide*. *Energy Conversion and Management*, 2002. **43**(14): p. 1865-1876.
5. Di Cosimo, J.I., V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, and C.R. Apesteguía, *Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides*. *Journal of Catalysis*, 1998. **178**(2): p. 499-510.
6. Jiang, Z., J. Yu, J. Cheng, T. Xiao, M.O. Jones, Z. Hao, and P.P. Edwards, *Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co-Mg/Al ternary hydrotalcites*. *Fuel Processing Technology*, 2010. **91**(1): p. 97-102.
7. Gabrovska, M., R. Edreva-Kardjieva, K. Tenchev, P. Tzvetkov, A. Spojakina, and L. Petrov, *Effect of Co-content on the structure and activity of Co-Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation*. *Applied Catalysis A: General*, 2011. **399**(1-2): p. 242-251.
8. Gennequin, C., S. Siffert, R. Cousin, and A. Aboukaïs, *Co-Mg-Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds*. *Topics in Catalysis*, 2009. **52**(5): p. 482-491.
9. Li, Q., M. Meng, H. Xian, N. Tsubaki, X. Li, Y. Xie, T. Hu, and J. Zhang, *Hydrotalcite-Derived $Mn_xMg_{3-x}AlO$ Catalysts Used for Soot Combustion, NO_x Storage and Simultaneous Soot- NO_x Removal*. *Environmental Science & Technology*, 2010. **44**(12): p. 4747-4752.
10. Velu, S., N. Shah, T.M. Jyothi, and S. Sivasanker, *Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999. **33**(1-3): p. 61-75.
11. Pérez, A., J.-F. Lamonier, J.-M. Giraudon, R. Molina, and S. Moreno, *Catalytic activity of Co-Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis*. *Catalysis Today*, 2011. **176**(1): p. 286-291.
12. Dula, R., R. Janik, T. Machej, J. Stoch, R. Grabowski, and E.M. Serwicka, *Mn-containing catalytic materials for the total combustion of toluene: The role of Mn localisation in the structure of LDH precursor*. *Catalysis Today*, 2007. **119**(1-4): p. 327-331.
13. Li, P., C. He, J. Cheng, C.Y. Ma, B.J. Dou, and Z.P. Hao, *Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co 3 AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **101**(3-4): p. 570-579.

14. Genty, E., R. Cousin, C. Gennequin, S. Capelle, A. Aboukais, and S. Siffert, *Investigation of Au/hydrotalcite catalysts for toluene total oxidation*. Catalysis Today, 2011. **176**(1): p. 116-119.
15. He, L., H. Berntsen, E. Ochoa-Fernández, J. Walmsley, E. Blekkan, and D. Chen, *Co-Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(3): p. 206-217.
16. Chmielarz, L., Z. Piwowarska, M. Rutkowska, M. Wojciechowska, B. Dudek, S. Witkowski, and M. Michalik, *Total oxidation of selected mono-carbon VOCs over hydrotalcite originated metal oxide catalysts*. Catalysis Communications, 2012. **17**(0): p. 118-125.
17. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(24): p. 18827-18842.
18. Evans, D. and R.T. Slade, *Structural Aspects of Layered Double Hydroxides*, in *Layered Double Hydroxides*, X. Duan and D. Evans, Editors. 2006, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-87.
19. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
20. Tsyganok, A. and A. Sayari, *Incorporation of transition metals into Mg-Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(6): p. 1830-1841.
21. Hem John, D., *Redox Coprecipitation Mechanisms of Manganese Oxides*, in *Particulates in Water*. 1980, American Chemical Society. p. 45-72.
22. Fernandez, J.M., C. Barriga, M.-A. Ulibarri, F.M. Labajos, and V. Rives, *Preparation and thermal stability of manganese-containing hydrotalcite, $[Mg_{0.75}Mn^{II} 0.04Mn^{III} 0.21(OH)_2](CO_3)_{0.11} \cdot nH_2O$* . Journal of Materials Chemistry, 1994. **4**(7): p. 1117-1121.
23. Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor, *Formation of synthetic analogues of double metal-hydroxy carbonate minerals under controlled pH conditions: II. The synthesis of desautelsite* Clay Minerals, 1991. **26**: p. 507-525.
24. Lamonier, J.-F., A.-B. Boutoundou, C. Gennequin, M. Pérez-Zurita, S. Siffert, and A. Aboukais, *Catalytic Removal of Toluene in Air over Co-Mn-Al Nano-oxides Synthesized by Hydrotalcite Route*. Catalysis Letters, 2007. **118**(3-4): p. 165-172.
25. Thao, N.T. and H.H. Trung, *Selective oxidation of styrene over Mg-Co-Al hydrotalcite like-catalysts using air as oxidant*. Catalysis Communications, 2014. **45**(0): p. 153-157.
26. Kovanda, F. and K. Jirátová, *Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds*. Applied Clay Science, 2011. **53**(2): p. 305-316.
27. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Promoting effect of Ce and Pr in Co catalysts for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. Catalysis Today, 2013. **213**(0): p. 33-41.
28. Tsai, Y.-T., X. Mo, A. Campos, J.G. Goodwin Jr, and J.J. Spivey, *Hydrotalcite supported Co catalysts for CO hydrogenation*. Applied Catalysis A: General, 2011. **396**(1-2): p. 91-100.
29. Kaczmarek, J. and E. Wolska, *Cation and Vacancy Distribution in Nonstoichiometric Hausmanite*. Journal of Solid State Chemistry, 1993. **103**(2): p. 387-393.
30. Bordeneuve, H., C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard, and A. Rousset, *Structural variations and cation distributions in $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) dense ceramics using neutron diffraction data*. Solid State Sciences, 2010. **12**(3): p. 379-386.

31. Sinha, A.P.B., N.R. Sanjana, and A.B. Biswas, *On the structure of some manganites*. Acta Crystallographica, 1957. **10**(6): p. 439-440.
32. Zhang, Q., X. Liu, W. Fan, and Y. Wang, *Manganese-promoted cobalt oxide as efficient and stable non-noble metal catalyst for preferential oxidation of CO in H₂ stream*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **102**(1-2): p. 207-214.
33. Jang, Y.-I., H. Wang, and Y.-M. Chiang, *Room-temperature synthesis of monodisperse mixed spinel (CoMn_{1-x})₃O₄ powder by a coprecipitation method*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(12): p. 2761-2764.
34. Bordeneuve, H., S. Guillemet-Fritsch, A. Rousset, S. Schuurman, and V. Poulain, *Structure and electrical properties of single-phase cobalt manganese oxide spinels Mn_{3-x}Co_xO₄ sintered classically and by spark plasma sintering (SPS)*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(2): p. 396-401.
35. Aguilera, D.A., A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, *Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **104**(1-2): p. 144-150.
36. Mo, L., J. Fei, C. Huang, and X. Zheng, *Reforming of methane with oxygen and carbon dioxide to produce syngas over a novel Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **193**(1-2): p. 177-184.
37. Solsona, B., T.E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, and S.H. Taylor, *Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(1-2): p. 176-184.
38. Aguilera, D.A., A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, *Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs*. Appl. Catal., B, 2011. **104**(1-2): p. 144-150.
39. Craciun, R., B. Nentwick, K. Hadjiivanov, and H. Knözinger, *Structure and redox properties of MnO_x/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH₄ oxidation*. Appl. Catal., A, 2003. **243**(1): p. 67-79.
40. Stobbe, E.R., B.A. de Boer, and J.W. Geus, *The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides*. Catal. Today, 1999. **47**(1-4): p. 161-167.
41. Liotta, L.F., G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Di Carlo, and G. Deganello, *CoO_x catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C₃H₆ in lean conditions*. Applied Catalysis A: General, 2003. **245**(1): p. 167-177.
42. Arnoldy, P. and J.A. Moulijn, *Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 1985. **93**(1): p. 38-54.
43. Liotta, L.F., M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, and A. Giroir-Fendler, *Catalytic Removal of Toluene over Co₃O₄-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃*. Catalysis Letters, 2009. **127**(3-4): p. 270-276.
44. Morales, M.R., B.P. Barbero, and L.E. Cadús, *Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **74**(1-2): p. 1-10.
45. Chen, H., A. Sayari, A. Adnot, and F.ç. Larachi, *Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **32**(3): p. 195-204.
46. Liu, G., R. Yue, Y. Jia, Y. Ni, J. Yang, H. Liu, Z. Wang, X. Wu, and Y. Chen, *Catalytic oxidation of benzene over Ce-Mn oxides synthesized by flame spray pyrolysis*. Particuology, 2013. **11**(4): p. 454-459.

47. Liotta, L.F., M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marci, L. Retailleau, and A. Giroir-Fendler, *Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity*. Applied Catalysis A: General, 2008. **347**(1): p. 81-88.
48. Xue, L., C. Zhang, H. He, and Y. Teraoka, *Catalytic decomposition of N₂O over CeO₂ promoted Co₃O₄ spinel catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **75**(3-4): p. 167-174.
49. Arnone, S., G. Busca, L. Lisi, F. Milella, G. Russo, and M. Turco, *Catalytic combustion of methane over LaMnO₃ perovskite supported on La₂O₃ stabilized alumina. A comparative study with Mn₃O₄, Mn₃O₄-Al₂O₃ spinel oxides*. Symposium (International) on Combustion, 1998. **27**(2): p. 2293-2299.
50. Santos, V.P., M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, and J.L. Figueiredo, *Synthesis and Characterization of Manganese Oxide Catalysts for the Total Oxidation of Ethyl Acetate*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(5): p. 470-481.
51. Kaliaguine, S., A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, and R. Muzychuk, *Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part I. Preparation and characterization*. Applied Catalysis A: General, 2001. **209**(1-2): p. 345-358.
52. Merino, N.A., B.P. Barbero, P. Grange, and L.E. Cadús, *La_{1-x}CaxCoO₃ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane*. Journal of Catalysis, 2005. **231**(1): p. 232-244.
53. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(19): p. 10074-10089.
54. Hosseini, S.A., D. Salari, A. Niaei, F. Deganello, G. Pantaleo, and P. Hojati, *Chemical-physical properties of spinel CoMn₂O₄ nano-powders and catalytic activity in the 2-propanol and toluene combustion: Effect of the preparation method*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2011. **46**(3): p. 291-297.
55. Pérez, A., R. Molina, and S. Moreno, *Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors*. Applied Catalysis A: General, 2014. **477**(0): p. 109-116.
56. Patil, K.C., M.S. Hegde, T. Rattan, and S.T. Aruna, *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*, ed. W.S.P.C.P. Ltd. 2008.
57. Deganello, F., G. Marci, and G. Deganello, *Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009. **29**(3): p. 439-450.
58. Furia, T.E., *CRC Handbook of Food Additives*. 2nd ed. Chapter 6 - Sequestrants in Foods. 1972.
59. Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **370**(0): p. 167-174.

Capítulo 4

CARACTERIZACIÓN COMPLEMENTARIA DE LOS ÓXIDOS MIXTOS SELECCIONADOS

Este capítulo describe los resultados de la caracterización por espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión, capacidad de almacenamiento de oxígeno y movilidad de oxígeno de los óxidos mixtos de Mn y Co sintetizados por las metodologías de autocombustión y coprecipitación. Adicionalmente, estos sólidos son evaluados catalíticamente en la oxidación de otros COVs diferentes al tolueno, el acetato de etilo y el 2-propanol. Los resultados en su conjunto, aportan información fundamental acerca del efecto que tiene el método de síntesis en las propiedades redox y en la movilidad de oxígeno de los materiales lo que a su vez, redundará en su desempeño catalítico en la oxidación de COVs de diferente reactividad.

4.1 Introducción

Los óxidos mixtos de manganeso y cobalto son considerados materiales muy valiosos en reacciones de oxidación en razón a su capacidad de estar presentes en múltiples estados de oxidación y poseer una óptima capacidad de almacenamiento de oxígeno. Generalmente, en la oxidación de compuestos orgánicos se reconoce que ocurre un mecanismo redox en donde los oxígenos superficiales o de la red de los materiales pueden estar involucrados. En óxidos de cobalto y manganeso se ha encontrado que los oxígenos de red participan en la oxidación de propeno, CO, COVs, entre otros [1-3] demostrando la elevada movilidad de oxígeno presente en estos materiales.

En óxidos mixtos obtenidos a través del empleo de precursores tipo hidrotalcita y en óxidos preparados por el método de auto combustión, existen escasos estudios respecto a su habilidad de almacenamiento de oxígeno, capacidad de reoxidación, movilidad de oxígeno y la relación existente entre estas propiedades con su desempeño catalítico. En el presente capítulo se establecerán relaciones entre la actividad catalítica para la oxidación de COVs de diferente reactividad, con las especies de oxígeno presentes y su movilidad. Adicionalmente, se emplean técnicas de caracterización complementarias que brindan información sobre las propiedades estructurales de los óxidos de Mn y Co obtenidos por las metodologías de auto combustión y coprecipitación.

4.2 Técnicas de caracterización

4.2.1 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se registraron en un espectrómetro de dispersión Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 con un láser verde de He-Ne con 20 mW (532,1 nm), sin filtro y con una rejilla de 600 g mm⁻¹. El microscopio utiliza un objetivo de 50 con una apertura confocal de 1000 μm [4].

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Las Micrografías Electrónicas de Barrido (SEM) se tomaron empleando un equipo HITACHI S2700 equipado con un espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X Bruker Quantax 400.

4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las fotografías TEM fueron tomadas en un microscopio Philips CM 200 operando a 200Kv. Los materiales fueron dispersados en etanol por sonicación y dispuestos en una rejilla de Cu recubierta con una película de carbón [5]

4.2.4 Intercambio isotópico ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)

Los análisis de intercambio isotópico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ se realizaron en un equipo diseñado y puesto a punto en el grupo de estado sólido y catálisis ambiental (ESCA). Las muestras (0.030g con 0.100g de SiC) fueron tratadas bajo una corriente de aire (10mLmin^{-1}) a 400°C durante 1h. Después del pretratamiento se dejó enfriar la muestra hasta 200°C bajo un flujo de argón. Se realizaron pulsos de $20\mu\text{mL}$ de $^{18}\text{O}_2$ sobre las muestras a 200, 260, 330 y 400°C en presencia de una corriente de argón (10mLmin^{-1}). La composición del gas de salida fue monitoreada por espectrometría de masas (Omnistar mass spectrometer) siguiendo las señales $m/z = 36, 34$ y 32 correspondientes a $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ y $^{16}\text{O}_2$ respectivamente. Se empleó el software OriginPro 8.0 para cuantificar las áreas bajo las señales asociadas a la concentración de $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ y $^{16}\text{O}_2$.

4.2.5 Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSCC y OSC)

Los análisis se desarrollaron en un equipo construido en el grupo ESCA empleando la técnica de inyección de pulsos de H_2/O_2 [6]. Se realizaron dos medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno: *i*) capacidad de almacenamiento de oxígeno total (OSCC) y *ii*) capacidad de almacenamiento oxígeno en condiciones dinámicas (OSC).

Antes de realizar las dos medidas, las muestras (0.015g en 0.100g de SiC) fueron pre-oxidadas bajo un flujo de aire de 10mLmin^{-1} (21% O_2) a 400°C durante 40min y purgadas posteriormente con argón hasta que la señal de $^{32}\text{O}_2$ no fuera detectada.

Para los análisis de OSCC, se mantuvo la temperatura a 400°C y el flujo de Ar a 10mLmin^{-1} y se inyectaron pulsos sucesivos de $50\mu\text{L}$ de H_2 (99.99%) hasta saturación de las muestras, seguido por pulsos sucesivos de $50\mu\text{L}$ de O_2 (15.2% en He) para re-oxidar el sólido hasta que no se observara consumo de O_2 .

En las medidas de OSC después del pretratamiento, las muestras fueron enfriadas hasta 200°C bajo un flujo de argón (10mLmin^{-1}) y se realizaron pulsos alternos de H_2 - O_2 de $50\mu\text{L}$ cada uno hasta completar dos ciclos. Con el fin de conocer la cantidad de oxígeno más disponible de los sólidos en un rango de temperaturas, se empleó este mismo procedimiento a temperaturas cercanas a 275, 345 y 400°C .

Las concentraciones de los gases de salida H_2 , O_2 , H_2O , Ar, y He fueron monitoreadas por espectrometría de masas (Omnistar mass spectrometer) siguiendo las señales $m/z = 2, 32, 18, 40$ y 4 respectivamente.

La OSCC y OSC fueron calculadas en base a la cantidad de oxígeno consumido durante la etapa de re-oxidación después de realizados los pulsos de H_2 , y se expresaron en términos de $\mu\text{molO}_2\text{ g}^{-1}$ de catalizador. Se empleó el software OriginPro 8.0 para cuantificar las áreas de cada uno de los pulsos asociadas a la señal del O_2 .

4.3 Reacción de oxidación de otros COVs

4.3.1 Oxidación de acetato de etilo

La oxidación de acetato de etilo se llevó a cabo empleando el equipo descrito en el capítulo II **Figura 2-4** para la oxidación de tolueno. En la evaluación catalítica se empleó un reactor de lecho fijo a presión atmosférica en el rango de temperatura de 400 a 100°C. Las muestras (0.200g tamizado <250µm) fueron pretratadas en un flujo de aire (21% O₂) a 400°C durante 1 hora. Las curvas de conversión se obtuvieron por enfriamiento a 1.5°C/min desde 400 hasta 100°C manteniendo un flujo total de 280mL/min de aire con 1000ppm de acetato de etilo.

Los reactivos y productos de la reacción fueron analizados en línea con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A, y la producción de CO₂, por un analizador de CO₂ Bacharach Modelo 3150 equipado con un detector IR.

La conversión de acetato de etilo y la conversión (rendimiento) hacia CO₂ y acetaldehído fueron calculadas siguiendo la estequiometría de la reacción y empleando las siguientes expresiones:

$$\% \text{Conversión} = \frac{[\text{acetato de etilo}]_{\text{entrada}} - [\text{acetato de etilo}]_{\text{salida}}}{[\text{acetato de etilo}]_{\text{entrada}}}$$

$$\% \text{ Conversión a CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{salida}}}{4 * [\text{acetato de etilo}]_{\text{entrada}}} * 100$$

$$\% \text{ Conversión acetaldehído} = \frac{[\text{acetaldehído}]_{\text{salida}}}{2 * [\text{acetato de etilo}]_{\text{entrada}}} * 100$$

4.3.2 Oxidación de 2-propanol

La oxidación de 2-propanol se llevó a cabo empleando el equipo descrito en la **Figura 4-1** en un reactor de lecho fijo que opera en flujo continuo a presión atmosférica, empleando un caudal total de 280mL/min, 0.200g de catalizador (tamizado <250µm) y una concentración de 2-propanol de 1000 ppm.

Los catalizadores fueron pre-tratados en un flujo de aire He/O₂ al 21% en O₂ a 400°C durante 1h. La curva de ignición fue obtenida por enfriamiento a 1.5°C/min desde 400 hasta 50°C.

La reacción de oxidación del 2-propanol fue monitoreada por espectrometría de masas (Balzers Omnistar mass spectrometer) siguiendo las señales m/z 45,43, 41,18 y 44, asignadas al 2-propanol y a los principales productos de reacción: 2-propanol, acetona, propeno, agua y dióxido de carbono respectivamente. La conversión del COV fue calculada a partir de la desaparición de 2-propanol y la producción de CO_2 fue monitoreada por un detector IR en línea (Sensotrans IR).

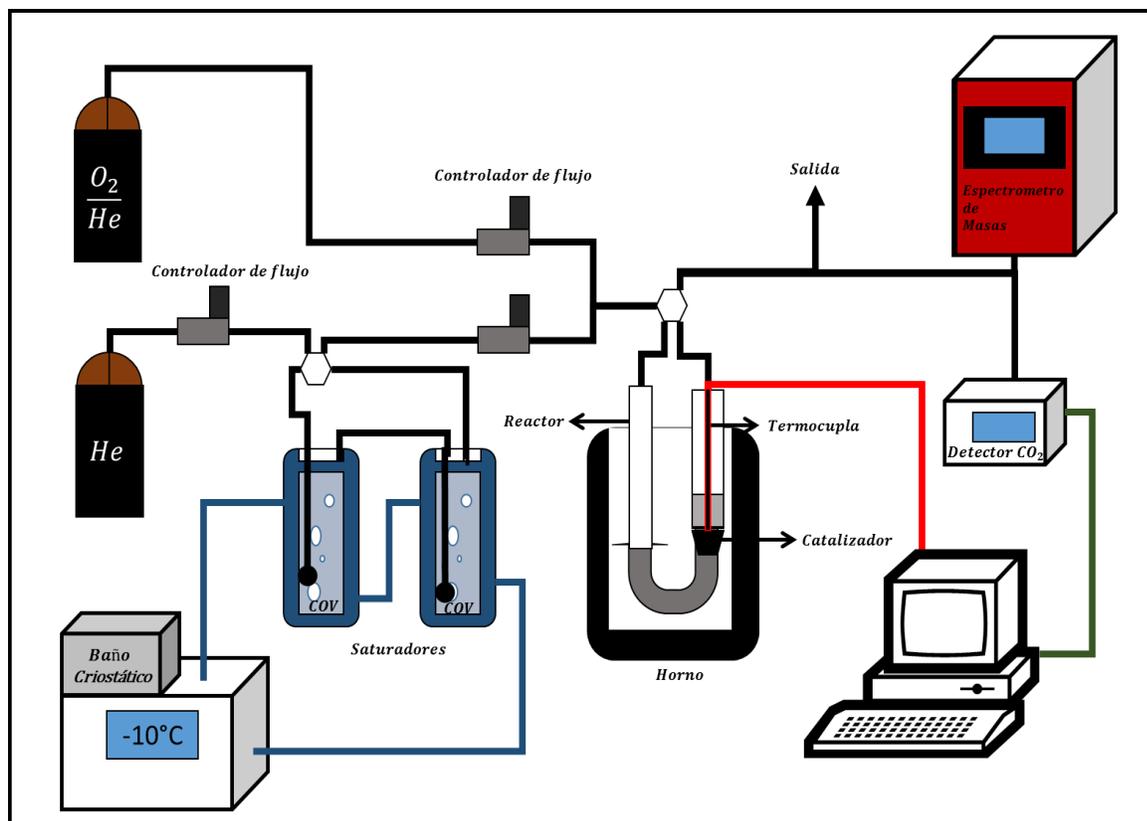


Figura 4-1. Esquema del sistema catalítico empleado en la oxidación del 2-propanol [7]

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Caracterización estructural

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman revela información útil sobre las estructuras de los materiales. En esta técnica, el material se irradia con un láser de luz monocromática visible o del infrarrojo cercano, lo que ocasiona que los niveles energéticos

vibracionales de una molécula pasen a un estado de alta energía de corta duración para luego regresar al estado de menor energía, lo que requiere la emisión de un fotón. Normalmente, el fotón tiene una frecuencia más baja que la luz del láser (scattering de Stokes), y la diferencia entre la frecuencia del láser y la del fotón dispersado se denomina desplazamiento Raman. El desplazamiento Raman es el equivalente a la frecuencia de la banda fundamental de absorción en IR. A pesar de que ambas técnicas se basan en las vibraciones moleculares, ellas no proporcionan exactamente la misma información; mientras que la espectroscopia IR detecta las vibraciones durante cambios en el momento dipolar eléctrico, la espectroscopía Raman se basa en la detección de las vibraciones generadas por cambios en la polarizabilidad eléctrica [8].

En este trabajo se empleó la espectroscopia Raman como una técnica complementaria para identificar las fases presentes en los óxidos mixtos. La **Figura 4-2** muestra los espectros Raman de los óxidos mixtos de manganeso y/o cobalto preparados por autocombustión y coprecipitación. Es importante resaltar que los modos vibracionales se asocian únicamente a los óxidos de manganeso y cobalto ya que los correspondientes al MgO y al Al₂O₃ no se encuentran presentes en el rango estudiado[9, 10].

Dentro de los óxidos de manganeso la hausmanita (Mn₃O₄) es la fase más sensible en la espectroscopía raman, con un pico intenso característico alrededor de los 658cm⁻¹ con simetría A_{1g} correspondiente a la vibración Mn-O de los Mn²⁺ en coordinación tetraédrica. Adicionalmente, la fase Mn₃O₄ presenta una señal débil a 485 cm⁻¹ y dos señales con intensidad media alrededor de 318 cm⁻¹ (E_g) y 372cm⁻¹(T_{2g}).

Aunque el MnO₂ y el Mn₂O₃ son menos activos, presentan señales alrededor de 531, 662 cm⁻¹ y 198, 311, 644 y 699 cm⁻¹ respectivamente [10-13]. De acuerdo a Buciuman et al. [14] las señales a 311 cm⁻¹, 644cm⁻¹ y 662 cm⁻¹ son atribuidas a la formación de Mn₃O₄ durante el análisis, por lo que los picos a 531cm⁻¹ y 198 cm⁻¹ con 699 cm⁻¹ son considerados para la identificación del MnO₂ y del Mn₂O₃ respectivamente.

Los óxidos de manganeso ACMnFO0.56 y CPMn1.0 evidencian la formación de la fase hausmanita con la presencia de una señal intensa en 650cm⁻¹. Sin embargo, CPMn1.0 presenta una señal en 534cm⁻¹ la cual puede ser atribuida a la presencia de la fase MnO₂ de acuerdo a los resultados de Buciuman et al [14].

En los óxidos de cobalto preparados por ambas metodologías (ACCo1.0 y CPCo1.0) se observan las señales propias del Co₃O₄. El Co₃O₄ (grupo espacial Fd3m) posee una estructura cúbica con los iones Co²⁺ y Co³⁺ localizados en las posiciones tetraédricas y octaédricas respectivamente presentando cinco modos activos en Raman (A_{1g}, E_g y 3F_{2g})[15]. La banda alrededor de 680cm⁻¹ en los dos óxidos es atribuida a la presencia de sitios octaédricos (CoO₆) con simetría A_{1g}. Las bandas con intensidad media localizadas en 480 cm⁻¹, 530 cm⁻¹ y 580 cm⁻¹ tienen simetría E_g para la primera y F_{2g} para las dos últimas respectivamente. La señal a 190 cm⁻¹ es característica de los sitios tetraédricos (CoO₄) con simetría F_{2g} la cual sólo es observada para CPCo1.0.

El óxido CPCoMn0.5 exhibe una señal intensa a 660 cm^{-1} junto con señales en 315 cm^{-1} y 370 cm^{-1} atribuidas a la presencia de la fase Mn_3O_4 . Adicionalmente, se observan señales del Co_3O_4 . Igualmente para ACCoMn0.5 se evidencia una señal a 665 cm^{-1} característica de la hausmanita junto con señales propias del Co_3O_4 . En los espectros de estos dos sólidos se observa un desplazamiento a mayores longitudes de onda en el pico asociado a la fase Mn_3O_4 , el cual puede ser atribuido al efecto de la incorporación de iones Co dentro de la estructura de la fase Mn_3O_4 . Sin embargo y de acuerdo a los resultados encontrados para estos óxidos, la co-existencia de las fases Mn_3O_4 y Co_3O_4 no puede ser descartada.

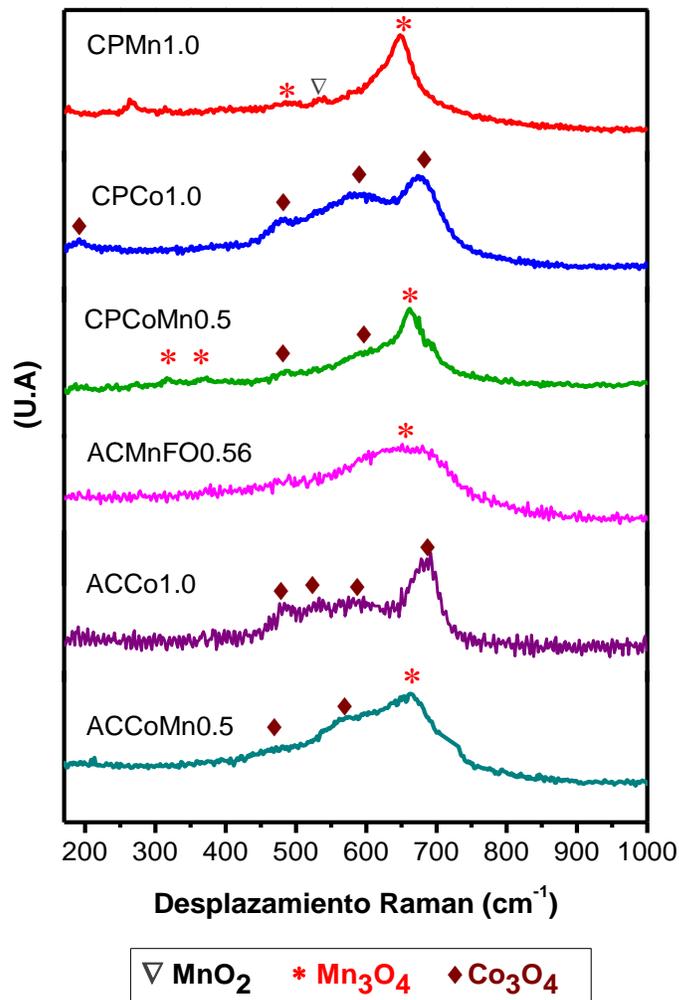


Figura 4-2. Espectros Raman de los óxidos mixtos de manganeso y/o cobalto

Las señales anchas presentes en ACMnFO0.56 y ACCoMn0.5 se atribuyen a la combinación de varios modos vibracionales como también a la naturaleza amorfa de

estos óxidos. Las señales más intensas y agudas en los óxidos obtenidos por coprecipitación demuestran una mayor cristalinidad en estos materiales[16].

De esta manera y con los resultados encontrados por espectroscopía Raman se confirman los resultados obtenidos por DRX, en donde en los óxidos con manganeso como fase activa (ACMnFO0.56, CPMn1.0, ACCoMn0.5 y CPCoMn0.5) se tiene principalmente la formación de la fase hausmanita, mientras que en los óxidos con cobalto (ACCo1.0 y CPCo1.0) la fase Co_3O_4 es la mayoritaria. De igual forma, se ratifica que el empleo de la autocombustión conduce a la formación de las mismas fases que cuando se emplea la coprecipitación como método de síntesis.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM EDX)

La técnica de mapeo químico con EDX fue empleada para estudiar la distribución en la composición química de los óxidos mixtos en zonas puntuales de los materiales. La profundidad de penetración de los rayos-X generados en la espectroscopia EDX es cercana a los $2\mu\text{m}$ por lo que la técnica no es superficial y puede considerarse como un análisis químico total del espécimen [17]. En la **Figura 4-3** se presentan las imágenes de mapeo químico para los óxidos ACCoMn0.5 y CPCoMn0.5 como materiales representativos de cada metodología de síntesis.

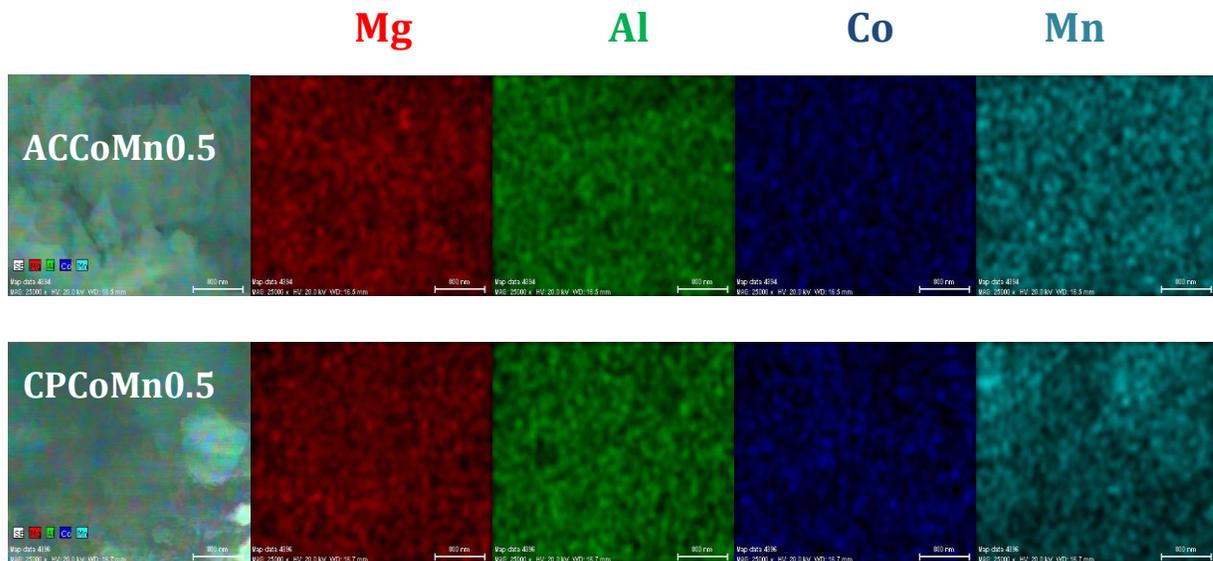


Figura 4-3. Mapeo Químico realizado por EDX para los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por autocombustión y coprecipitación

En ambos sólidos se aprecia una distribución homogénea de los elementos lo que muestra que el empleo de la autocombustión permite obtener óxidos equivalentes a los generados por coprecipitación manteniendo una distribución uniforme de los componentes aun cuando las temperaturas alcanzadas en el proceso sean muy elevadas. Este resultado respalda el hecho de que a través de la autocombustión es posible obtener óxidos mixtos equivalentes a los resultantes de la coprecipitación, pero en mucho menor tiempo de síntesis.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis por microscopía electrónica de transmisión permite obtener mayor información sobre la morfología de las partículas de menor tamaño. Se observan agregados de partículas de tamaño y morfología heterogénea en los sólidos obtenidos por autocombustión (**Figura 4-4**). Los puntos más oscuros probablemente corresponden a óxidos de manganeso o cobalto (elementos que poseen el mayor peso atómico dentro de la matriz de Mg y Al). Se observa una superficie con una distribución heterogénea en el tamaño de agregado, la cual se encuentra en el rango comprendido entre 20 y 25nm.

Para los óxidos obtenidos por coprecipitación se observan zonas oscuras que corresponden probablemente a especies oxídicas de morfología esférica con diversos tamaños (**Figura 4-5**). Los tamaños de agregado se encuentran comprendidos mayoritariamente entre 100 y 120nm.

Es claro que los óxidos obtenidos por autocombustión presentan una mejor dispersión y distribución de las fases oxídicas comparado con los óxidos obtenidos a través de precursores tipo hidrotalcita debido, probablemente, a la generación de gases durante el proceso de combustión que evita el crecimiento de las partículas y mejora la distancia entre las mismas.

Estos resultados están en concordancia con los analizados en DRX en donde los óxidos generados por autocombustión, presentan un carácter más amorfo y con señales menos intensas, características atribuidas a una buena dispersión de las fases.

En la **Figura 4-5(B)** se aprecia el inicio de la reconstrucción del óxido CPMn1.0 hacia la fase hidrotalcita. Por el contrario, el mismo óxido obtenido por autocombustión ACMnFO0.56, no presenta este fenómeno y sugiere una alta estabilidad morfológica aunque posea la misma composición química que el CPMn1.0.

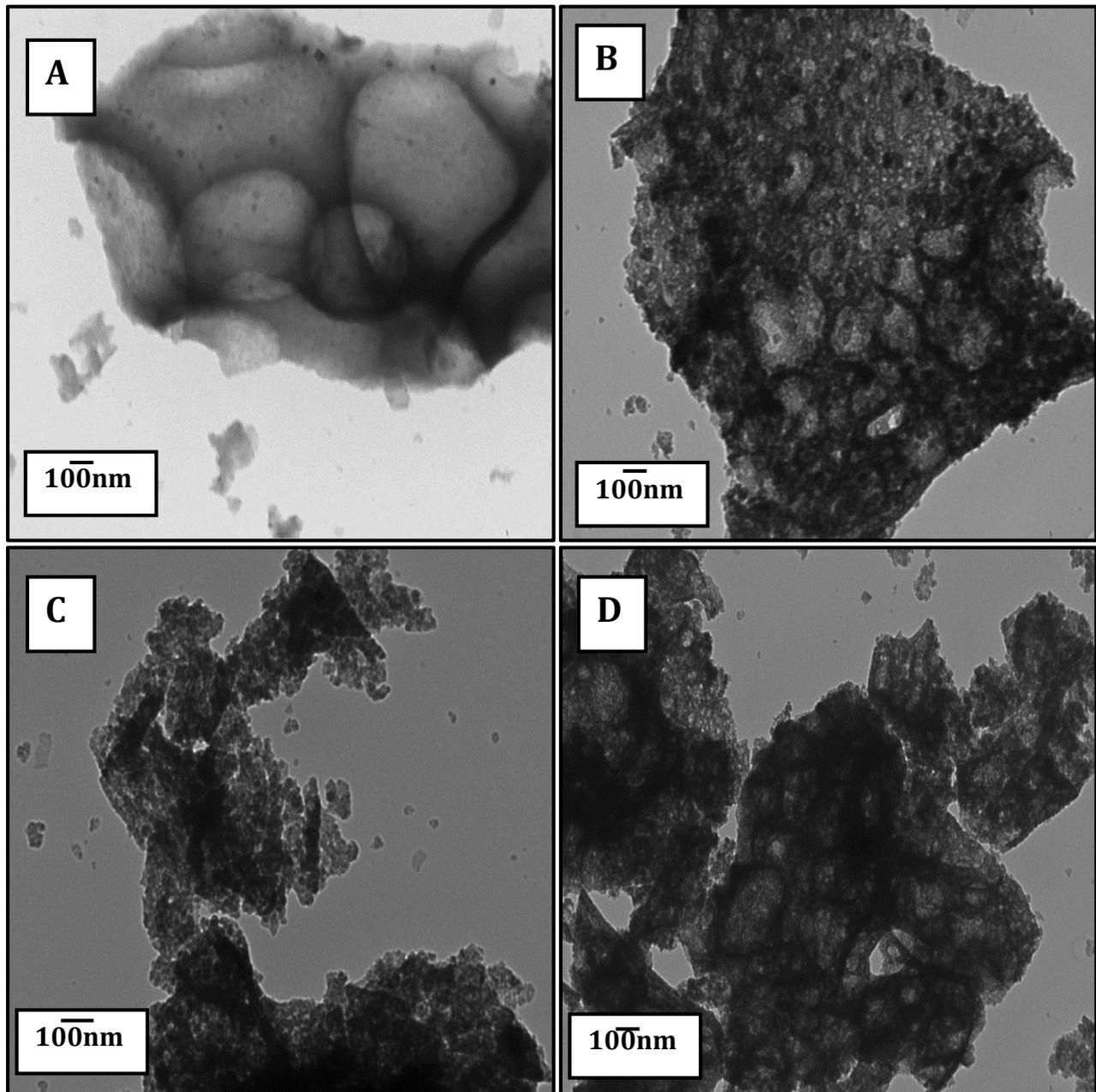


Figura 4-4. Imágenes TEM de los sólidos A-B) $\text{ACMnFO}_{0.56}$, C) $\text{ACCo}_{1.0}$ y D) $\text{ACCoMn}_{0.5}$

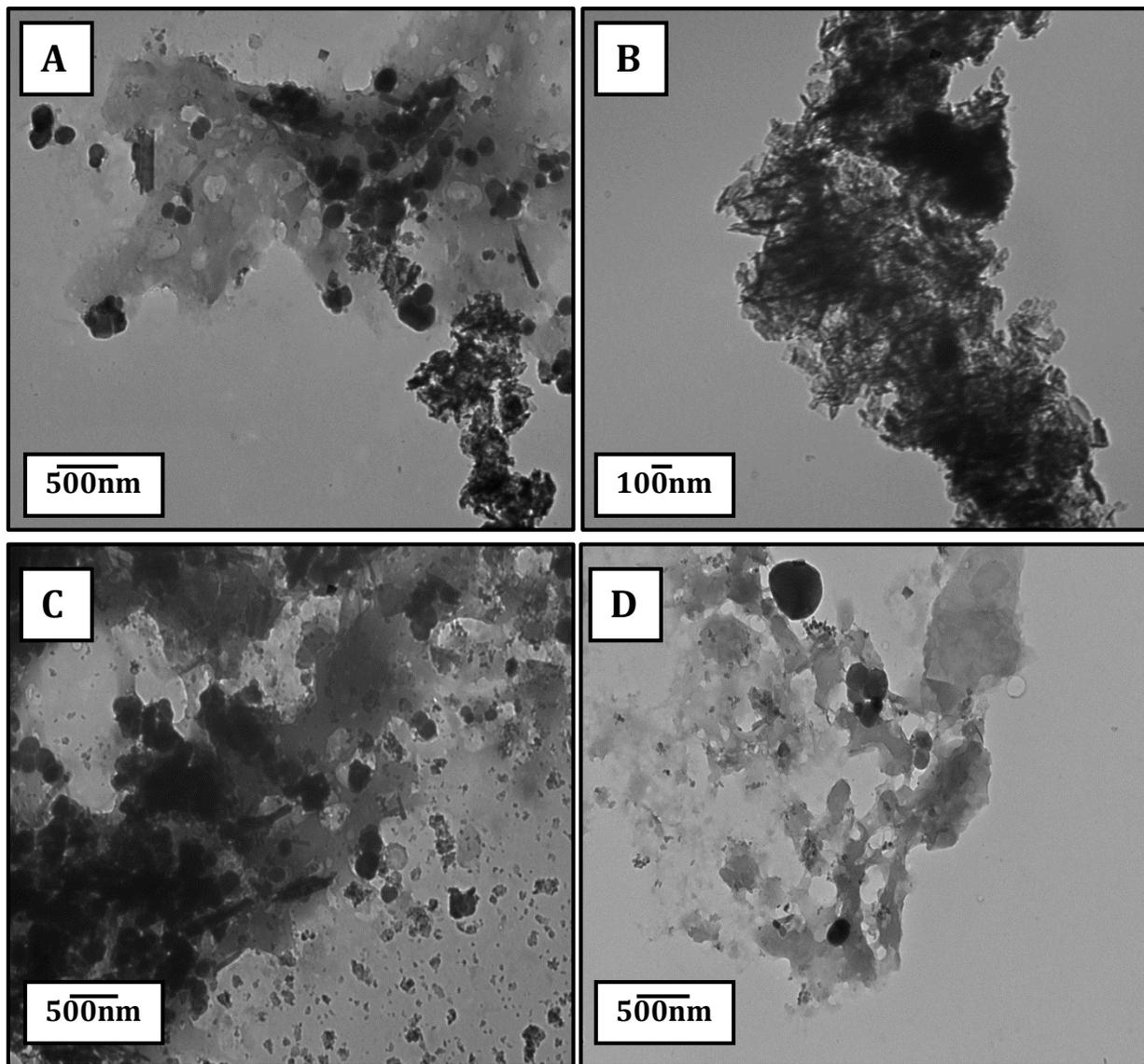


Figura 4-5. Imágenes TEM de los sólidos A-B) CPMn1.0, C) CPCo1.0 y D) CPCoMn0.5

4.4.2 Estudio de la movilidad de oxígeno y las propiedades redox

Intercambio isotópico ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)

Es reconocido que la movilidad de oxígeno en los óxidos es un factor importante en las reacciones de oxidación ya que si las especies de oxígeno presentan suficiente

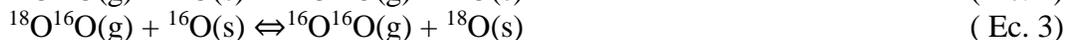
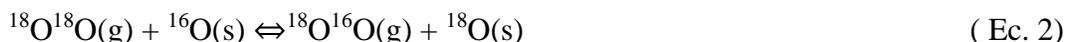
movilidad, pueden involucrarse los oxígenos de red en el proceso catalítico [18, 19]. Las técnicas de desorción a temperatura programada de oxígeno e intercambio isotópico son de las más empleadas para evaluar la movilidad de oxígeno de los sólidos principalmente porque brindan información sobre la fortaleza, la cantidad y la capacidad de intercambio de las especies de oxígeno presentes en los materiales. En el presente capítulo se muestran los resultados del intercambio isotópico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ como técnica complementaria de los análisis de TPD- O_2 cuyos resultados fueron discutidos en el capítulo III.

Existen tres rutas por las cuales puede llevarse a cabo el intercambio de $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ [20, 21] :

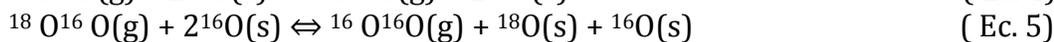
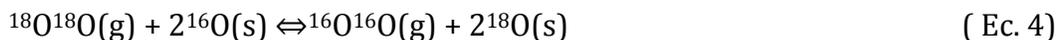
1. Intercambio Homogéneo: esta reacción no requiere la participación de los átomos de oxígeno del sólido y las concentraciones de ^{16}O y ^{18}O permanecen constantes durante el test



2. Intercambio heterogéneo simple: el cual involucra un átomo de oxígeno del óxido y un átomo del oxígeno de la fase gaseosa



3. Intercambio heterogéneo múltiple: Este mecanismo supone la participación de dos átomos del sólido en cada paso



Se realizaron experimentos de intercambio isotópico $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ en el rango de temperatura de 200°C a 400°C con el fin de evaluar la movilidad del oxígeno de los materiales en condiciones de reacción (oxidación de los COVs). Para el óxido ACMgAl (**Figura 4-6**) se observa que la temperatura no influye de manera determinante en la capacidad de intercambio de este material ya que en el rango de temperaturas evaluado, la concentración de las especies $^{18}\text{O}_2$ y $^{16}\text{O}_2$ se encuentra alrededor del 85% y el 14% respectivamente sin apreciarse un cambio significativo con la temperatura. La máxima cantidad de $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ se encuentra a 400°C y corresponde a una concentración aproximada del 3%.

De otro lado, los resultados de intercambio isotópico de los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por las dos metodologías de síntesis se muestran en la **Figura 4-7**. En general, el intercambio incrementa con el aumento de la temperatura, entendiéndose

el intercambio como la disminución en la concentración de la señal de 36 ($^{18}\text{O}_2$) y el aumento de las concentraciones de las señales 32 ($^{16}\text{O}_2$) y 34 ($^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) en la corriente de reacción. Para el óxido con Mn como especie activa ACMnFO0.56, las concentraciones de $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ a 400°C corresponden a 55%, 34% y 12% respectivamente. Sobre el óxido de Co ACCo1.0, las concentraciones fueron 6%, 75% y 20% respectivamente, a 400°C. En la mezcla Co-Mn representada por el óxido ACCoMn0.5, la producción de $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ disminuyó a 22% y 5% y la concentración de $^{18}\text{O}_2$ aumento a 73% en relación al óxido de manganeso ACMnFO0.56, sugiriendo una menor movilidad del oxígeno cuando se tiene la mezcla de fases activas.

Sobre el óxido de manganeso sintetizado por coprecipitación CPMn1.0, las concentraciones de $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ fueron 67%, 24% y 9% y para CPCo1.0 fueron 3%, 80% y 16% respectivamente, a 400°C. A diferencia del óxido sintetizado por autocombustión, en este caso, se observó un efecto benéfico en la movilidad de oxígeno al adicionar Co en el óxido de manganeso (CPCoMn0.5) ya que se verifica un incremento en las concentraciones de $^{16}\text{O}_2$ (48%) y $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (15%) y una disminución en la concentración de $^{18}\text{O}_2$ (38%) respecto a CPMn1.0 a 400°C.

Si se compara la concentración de $^{16}\text{O}_2$ ($m/z=36$) proveniente de los óxidos a una temperatura de 400°C se tienen valores de 80%, 74%, 48%, 34%, 24% y 22% correspondientes a CPCo1.0, ACCo1.0, CPCoMn0.5, ACMnFO0.56, CPMn1.0 y ACCoMn0.5 respectivamente. Estos resultados revelan una movilidad de oxígeno superior en los óxidos de Co lo cual puede ser explicado en términos de fortaleza del enlace M-O. Un estudio similar sobre varios óxidos, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y MgO , reporta que la movilidad de oxígeno aumenta con la disminución de la fortaleza del enlace M-O siendo el MgO el de mayor movilidad de oxígeno respecto al SiO_2 (fortaleza de enlace 632 kJmol^{-1} versus 6562 kJmol^{-1} respectivamente) [22]. Resulta entonces obvio que los óxidos de cobalto con un $\Delta H^\circ_{298} 40\text{-}65 \text{ Kcal/mol}$ presenten mayor movilidad de oxígeno que los óxidos de manganeso que tienen una alta estabilidad del enlace $\Delta H^\circ_{298} > 65 \text{ Kcal/mol}$ [18].

Adicionalmente el método de síntesis afecta la movilidad de oxígeno de los óxidos aunque tengan las mismas fases activas. Entre el ACMnFO0.56 y el CPMn1.0, el primero presenta una mejor movilidad de oxígeno atribuida principalmente a la formación de defectos favorecidos por la autocombustión [19, 22, 23].

El comportamiento en el intercambio isotópico de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de los óxidos con cobalto ACCo1.0 y CPCo1.0 es similar entre ellos, demostrando que el método de síntesis no influye en la movilidad de oxígeno en tales óxidos. Por el contrario, cuando se tiene la mezcla de fases activas Co y Mn, ACCoMn0.5 y CPCoMn0.5, se observa que el método de coprecipitación favorece la movilidad de oxígeno posiblemente por la disminución de la fuerza del enlace Mn-O por la incorporación de Co dentro de la estructura. En el caso de la autocombustión la movilidad de oxígeno en el sólido ACCoMn0.5 es similar al del sólido que sólo contiene Mn, sugiriendo que este óxido mantiene las

características propias del óxido de mayor proporción (Mn) sin que se dé un efecto cooperativo entre las fases.

La concentración de $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ sobre ACMnF0.56, ACCo1.0, ACCoMn0.5, CPMn1.0, CPMn1.0 y CPMn0.5 (12%, 20%, 5%, 9%, 16% y 15%) es variable y dependiente de la naturaleza del sólido, por lo que puede afirmarse que la reacción en fase gaseosa es despreciable (Ec. 1). [24] La evolución de las señales 34 y 32 ($^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ y $^{16}\text{O}_2$) sugiere la presencia de los dos mecanismos de intercambio heterogéneo, simple (Ec.2-3) y múltiple (Ec. 4-6) en todos los óxidos.

Los resultados obtenidos empleando la técnica de intercambio isotópico demuestran que el método de síntesis juega un papel fundamental en la movilidad de oxígeno de los materiales, en donde para obtener óxidos mixtos de manganeso Mn-Mg-Al con gran movilidad de oxígeno, el método de autocombustión es el más apropiado ya que puede generar defectos como vacancias de oxígeno, las cuales pueden acelerar la disociación de las moléculas de oxígeno sobre la superficie y por tanto, incrementar la movilidad de oxígeno del material. Por el contrario, los óxidos mixtos de Co y en las mezclas de Co y Mn, la coprecipitación resulta ser el método ideal para potenciar esta propiedad (se favorece la formación de soluciones sólidas).

En todos los catalizadores se verifica la participación de los oxígenos de red, lo que seguramente favorece la reacción de oxidación de los COVs a través de un ciclo redox. Sin embargo, la movilidad de oxígeno es más importante sobre los óxidos de cobalto que sobre los óxidos de manganeso y su mezcla, independientemente de la metodología de síntesis empleada.

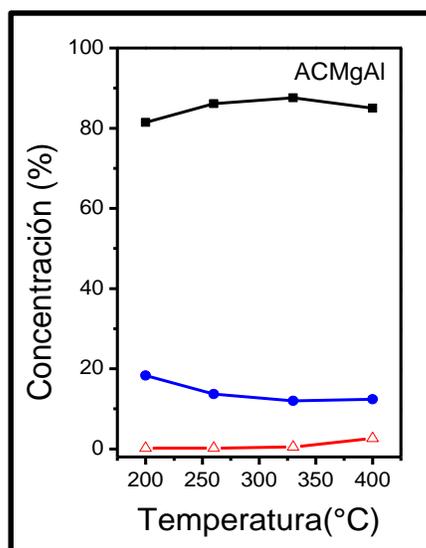


Figura 4-6 Intercambio isotópico sobre el óxido mixto de Mg y Al
(■) $^{18}\text{O}_2$ (36); (●) $^{16}\text{O}_2$ (32); (Δ) $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (34)

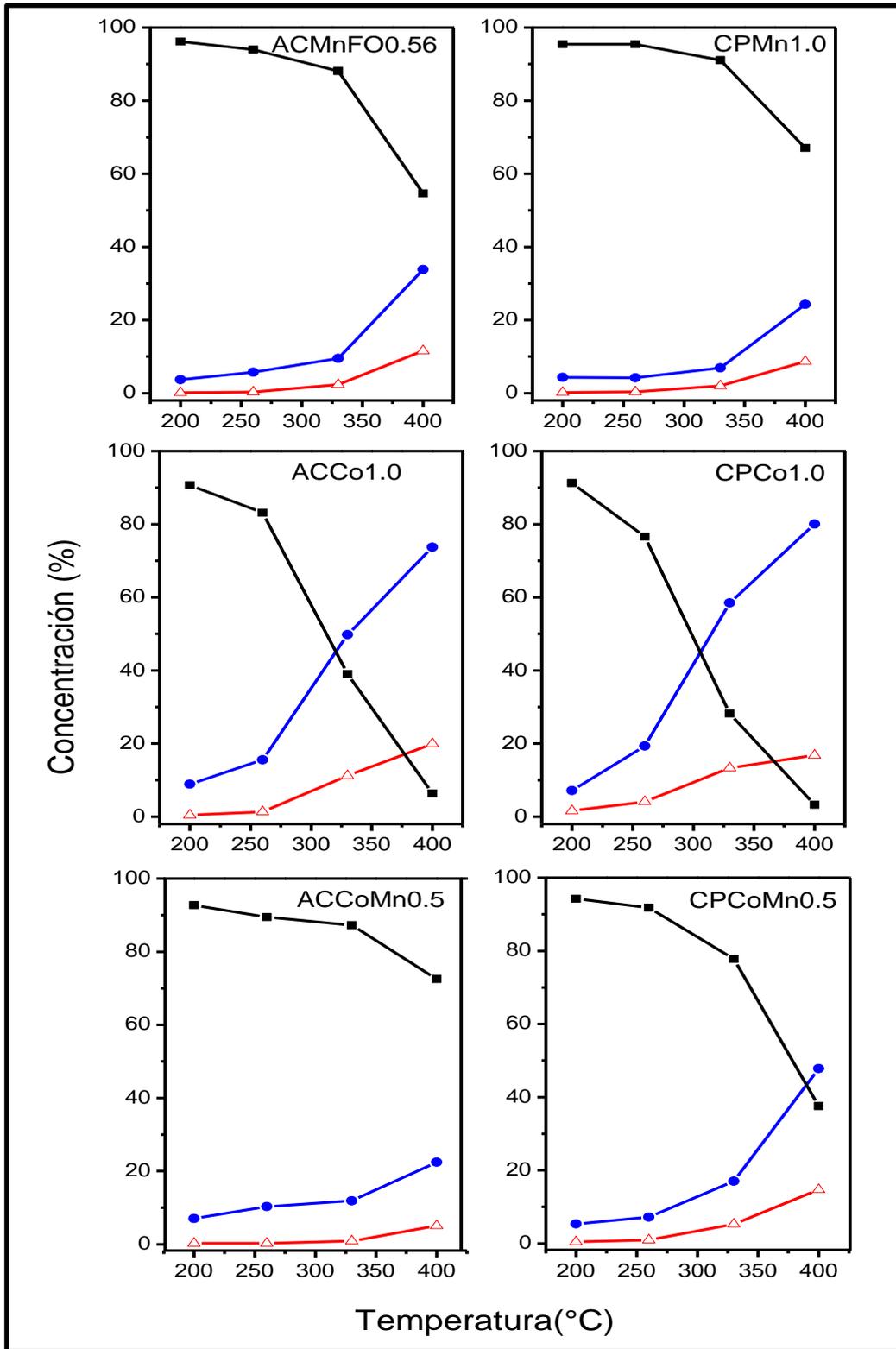
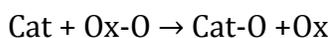
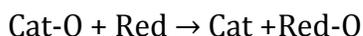


Figura 4-7. Intercambio isotópico sobre los óxidos mixtos de Mn y/o Co (\blacksquare) $^{18}\text{O}_2$ (36); (\bullet) $^{16}\text{O}_2$ (32); (\triangle) $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (34)

Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC y OSCC)

Es conocido que en la oxidación catalítica para que el catalizador promueva la reacción de oxidación debe presentar sobre su superficie un gran número de sitios que sean capaces de unirse con las moléculas de oxígeno y adicionalmente, que posean una gran habilidad para donar y aceptar electrones, lo que se traduce en tener buenas propiedades redox [25].

Sobre los óxidos mixtos el proceso redox puede describirse en términos del siguiente mecanismo general:



En donde el catalizador (Cat-O) es reducido por el sustrato (reductor) el cual es posteriormente re-oxidado por un oxidante (Ox-O) a su estado inicial. El resultado neto es la transferencia de oxígeno de una especie a otra que en el caso particular de los COVs, se lleva a cabo por la oxidación del compuesto orgánico y la reducción de la superficie del óxido por la pérdida de iones oxido superficiales y la posterior re-oxidación del catalizador [26].

El mecanismo comúnmente aceptado en reacciones de oxidación sobre óxidos es el mecanismo redox conocido como Mars Van Krevelen [27, 28]. Teniendo en mente este mecanismo, se requiere un catalizador que posea una pareja redox como es el caso de los iones de metales de transición, los cuales permiten la transferencia electrónica y por tanto la generación de ciclos redox y, adicionalmente, presentan una alta movilidad de oxígeno que asegura la re-oxidación del catalizador reducido. Los óxidos de Cr, Mn, Co, Cu, Ni y V son considerados para la oxidación completa debido a la presencia de múltiples estados de oxidación y la elevada movilidad de oxígeno dentro de su estructura, lo que permite que la reacción se lleve a cabo a través de un mecanismo redox [26, 29, 30].

Las técnicas de OSC y OSCC son empleadas para evaluar la reactividad del oxígeno superficial y del bulk, lo que se relaciona directamente con la movilidad de oxígeno y las propiedades redox. La capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) fue calculada por el O_2 consumido tras el pulso de H_2 y este valor, corresponde a las especies de oxígeno más activas y que están más disponibles en la reacción. Por su parte, la capacidad de almacenamiento de oxígeno completa (OSCC) corresponde a la cantidad total de especies de oxígeno reactivas (superficie más bulk) y fue evaluada por la cantidad total de oxígeno consumido después de una serie de pulsos de H_2 hasta reducción completa de los materiales. Adicionalmente, estos análisis brindan información acerca de la capacidad de re-oxidación del material empleando el oxígeno de la fase gaseosa, la cual es una propiedad determinante para evitar la pérdida de actividad del catalizador [4].

Con el fin de conocer la capacidad de almacenamiento de oxígeno de los catalizadores en el rango de temperatura empleado en la oxidación de los COVs (150-400°C), se evaluó la OSC de los materiales en condiciones dinámicas a diferentes temperaturas. Este estudio permitió conocer las especies de oxígenos más lábiles o reactivas que pueden participar en las reacciones de oxidación y asimismo, determina la habilidad redox de los materiales, lo que simula la transferencia de electrones en el mecanismo de oxidación de los COVs.

La **Figura 4- 8** muestra los OSC en condiciones dinámicas a diferentes temperaturas para los óxidos mixtos de Mn y Co sintetizados por las dos metodologías. Debe subrayarse que la OSC del óxido Mg-Al (ACMgAl) en el rango de temperaturas estudiado no reporta consumos de oxígeno importantes por lo que el comportamiento redox y la OSC obtenida es atribuida exclusivamente a la presencia de Mn y Co en los óxidos.

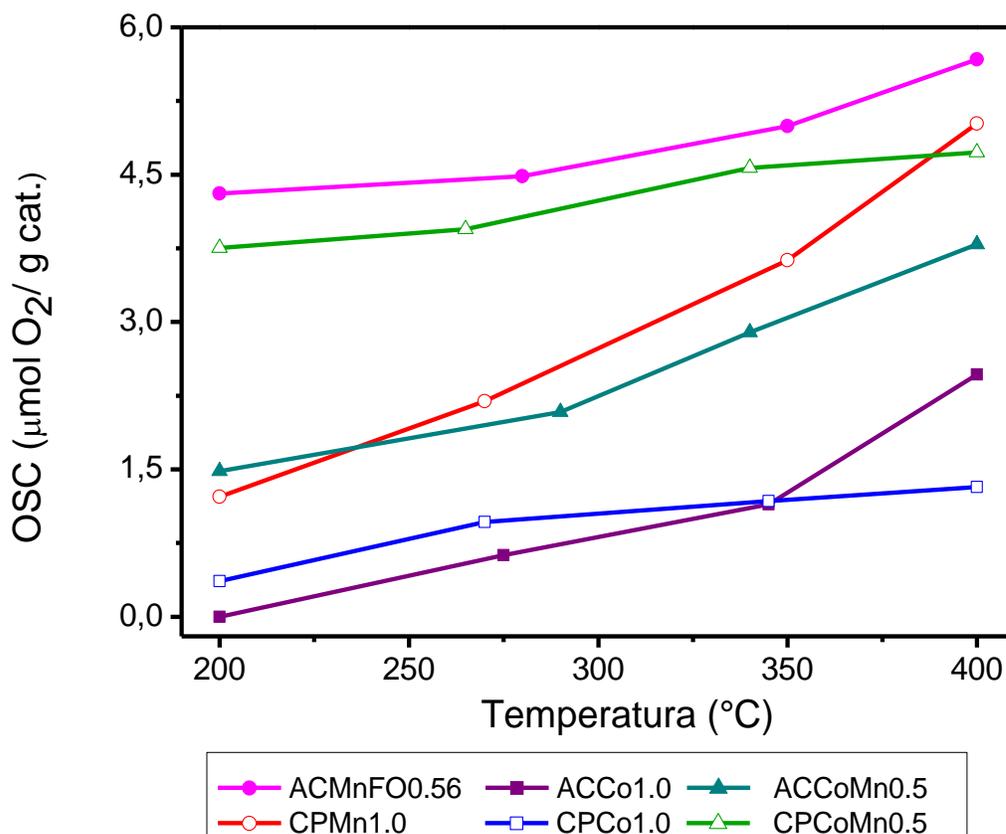


Figura 4- 8. OSC de los óxidos mixtos a diferentes temperaturas

En la **Figura 4-8** se observa que en todos los óxidos, la OSC incrementa con el aumento de la temperatura posiblemente por la participación de algunos oxígenos de red que migran y están disponibles para la reacción [31]. A temperaturas menores de 300°C los oxígenos superficiales y los oxígeno más cercanos a la superficie son las especies

que contribuyen a la OSC de los materiales, mientras que a temperaturas superiores de 300°C, la migración de los oxígenos del bulk juegan un papel importante en el desempeño de la OSC [32]. La dependencia de la OSC con la temperatura es igualmente verificada en la **Tabla 4-1** en donde se registran los valores de OSC de los óxidos mixtos después de dos ciclos de pulsos de H₂-O₂ a las diferentes temperaturas empleadas y en donde se evidencia que los consumos de oxígeno son similares en los dos ciclos en todos los materiales sugiriendo la reversibilidad en el proceso redox, lo que demuestra la exitosa transferencia electrónica por parte de los óxidos mixtos de cobalto y manganeso por la presencia de fases como Mn₃O₄ y Co₃O₄ que presentan diferentes estados de oxidación dentro de su estructura (M²⁺ y M³⁺) y actúan como componentes activos en un sistema redox.

De acuerdo a los resultados encontrados, dos efectos pueden explicar el comportamiento de la OSC en los materiales: 1) la naturaleza del óxido metálico y 2) el método de síntesis que puede promover o no un efecto cooperativo entre el Mn y el Co. De la **Figura 4-8** y la **Tabla 4-1** se puede inferir que en general, los óxidos que contienen manganeso (ACMnFO0.56, CPMn1.0, ACCoMn0.5 y CPCoMn0.5) presentan oxígenos más reactivos que aquellos óxidos que sólo contienen cobalto (ACCo1.0 y CPCo1.0) y por tanto, exhiben valores de OSC superiores en el rango de temperaturas evaluado (efecto del óxido metálico).

Como se expuso en el capítulo III, dependiendo de la metodología de síntesis empleada pueden potenciarse ciertas propiedades en los óxidos de manganeso o cobalto obtenidos. El empleo de la autocombustión incrementa las propiedades redox y catalíticas de los óxidos de manganeso mientras que ésta no tiene un efecto importante sobre los óxidos de cobalto. Sin embargo, el empleo de la coprecipitación demostró la presencia de un efecto cooperativo entre el Mn y el Co cuando se tiene la presencia de ambos en el mismo óxido y cuyo efecto es demostrado por los resultados de TPR-H₂, TPD-O₂ y la reacción de oxidación de tolueno. Es así que el estudio de las OSC en condiciones dinámicas corrobora los resultados de las caracterizaciones primarias realizadas a los óxidos.

En el caso de los óxidos ACMnFO0.56, CPMn1.0 se evidencia que el óxido de manganeso obtenido por autocombustión exhibe valores de OSC superiores a los del óxido obtenido por coprecipitación, lo cual está en total correspondencia con los análisis TPR-H₂ y TPD-O₂.

Entre ACCo1.0 y CPCo1.0 se observa que el óxido obtenido por coprecipitación presenta valores de OSC ligeramente más altos, sin embargo a 400°C este valor es superior para ACCo1.0.

Para el caso de los óxidos mixtos de Mn y Co, ACCoMn0.5 y CPCoMn0.5, se observó una OSC superior en el óxido obtenido por coprecipitación CPCoMn0.5, debido principalmente a la incorporación del Co en la estructura del óxido de manganeso (CPMn1.0) que puede incrementar la migración del oxígeno de red y la generación de

vacancias en la estructura las cuales, forman enlaces muy débiles con las especies de oxígeno [32].

Tabla 4-1. Capacidad de almacenamiento de oxígeno de los óxidos mixtos a diferentes temperaturas

Muestra	OSC ($\mu\text{molO}_2/\text{g cat}$) ciclos de dos pulsos de $\text{H}_2\text{-O}_2$							
	200°C		275°C		345°C		400°C	
ACMnFO0.56	4.04	3.92	4.37	4.62	5.08	5.02	5.67	5.75
CPMn1.0	1.34	1.61	2.30	2.42	3.73	4.21	5.11	5.31
ACCo1.0	0.00	0.00	0.64	0.71	1.26	1.04	2.57	2.22
CPCo1.0	0.40	0.37	1.00	0.89	1.16	1.05	1.20	1.26
ACCoMn0.5	1.60	1.54	2.05	1.96	3.00	2.93	3.89	3.69
CPCoMn0.5	3.96	3.74	4.04	4.19	4.66	4.50	4.73	4.82

Con el fin de establecer el catalizador que presenta la mejor capacidad de almacenamiento de oxígeno en condiciones dinámicas, los valores de OSC a 400°C fueron comparados, siguiendo un orden descendente para los óxidos obtenidos por autocombustión: ACMnFO0.56 > ACCoMn0.5 > ACCo1.0 y para los óxidos obtenidos por coprecipitación: CPCoMn0.5 > CPMn1.0 > CPCo1.0.

De todos estos análisis puede establecerse que las parejas de catalizadores ACMnFO0.56- CPCoMn0.5; ACCoMn0.5- CPMn1.0 y ACCo1.0- CPCo1.0 exhiben OSC similares entre ellas presentando la misma tendencia que la obtenida a partir de los resultados por TPR- H_2 y discutidos en el capítulo III.

Los análisis de OSC permiten establecer la habilidad redox que presentan los materiales con lo cual, se puede evaluar la concentración de especies más reactivas o lábiles en el proceso catalítico. Sin embargo, la capacidad de almacenamiento de oxígeno completa OSCC permite estudiar la cantidad total de especies de oxígeno disponibles en los óxidos (superficie más bulk) que actúan como banco de reserva y que contribuyen a la re-oxidación del catalizador para continuar con el ciclo redox aun cuando se encuentre ausente el oxígeno gaseoso en la corriente de reacción [2].

La **Figura 4-9** muestra la OSCC de los óxidos mixtos de manganeso y cobalto a 400°C junto con la del óxido ACMgAl. Contrario a los resultados obtenidos por OSC, los resultados de OSCC evidencian que los óxidos de Co, ACCo1.0 y CPCo1.0, exhiben valores más elevados, lo cual está de acuerdo con los resultados de movilidad de oxígeno evaluados a través del intercambio isotópico de $^{18}\text{O}_2$ (**Figura 4-6**).

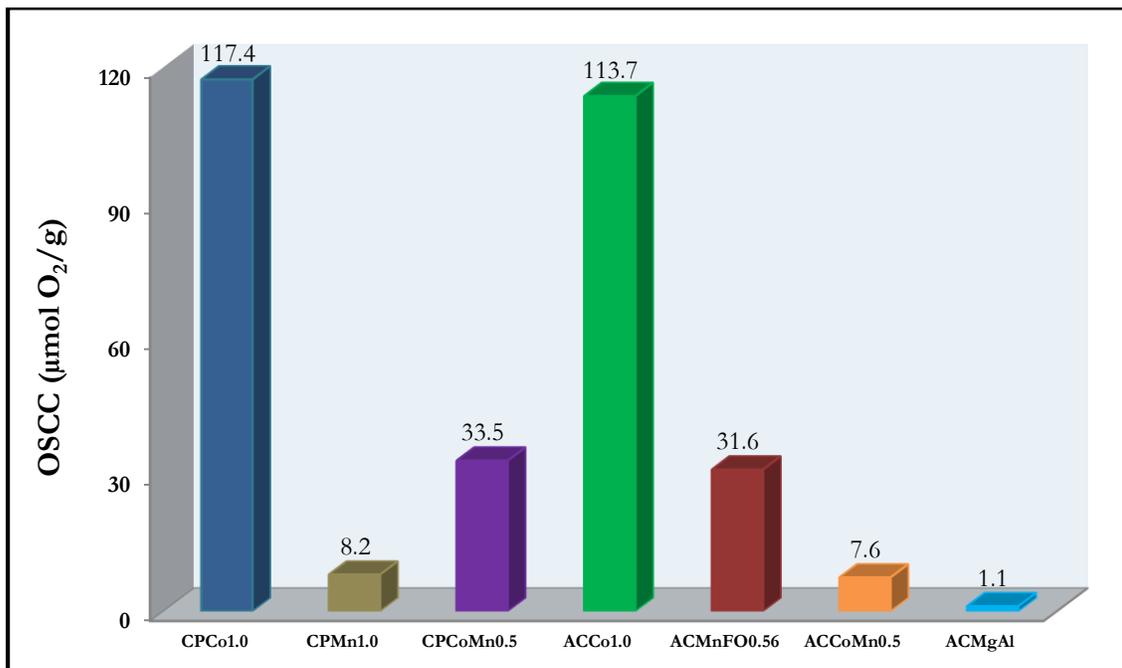


Figura 4-9. OSCC de los óxidos mixtos de Mn y Co evaluada a 400°C

Evaluando la influencia que tiene el método de síntesis sobre la OSCC, se encontraron tendencias similares a las determinadas por las demás técnicas de caracterización. De la **Figura 4-9** se observa que ACMnFO0.56 presenta un valor superior de OSCC que CPMn1.0. Aunque la cantidad de oxígeno desorbido determinada por el área bajo la curva de los perfiles de TPD-O₂ revelaron mayor cantidad de oxígenos de red (O²⁻) en los óxidos obtenidos por coprecipitación, la OSCC obtenida para CPMn1.0 sugiere que no todo este oxígeno está disponible para la reacción, ya que de ser así, este óxido presentaría un valor de OSCC superior al ACMnFO0.56. Este resultado es explicado en términos de la movilidad de oxígeno. En el intercambio isotópico de ¹⁸O₂ se determinó que ACMnFO0.56 presenta una mayor movilidad de oxígeno que su homólogo obtenido por coprecipitación y que esto es debido principalmente a la creación de defectos que permiten un mayor transporte de especies de oxígeno en la estructura y por tanto, potencian su capacidad de almacenamiento/liberación de oxígeno durante la reacción de oxidación.

En el caso de CPCo1.0 y ACCo1.0 la OSCC es similar verificando nuevamente que el método de síntesis no influye de manera importante sobre las propiedades de los materiales cuando se trata de óxidos de cobalto.

Para los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por autocombustión y coprecipitación existe una gran diferencia. CPCoMn0.5 presenta una OSCC superior debido a que presenta una mayor cantidad de oxígenos de red (resultados de TPD-O₂) los cuales están más disponibles para participar en el proceso catalítico comparado con el óxido

ACCoMn0.5 que presenta una OSCC más baja. Estos resultados verifican el efecto cooperativo existente entre el Mn y el Co cuando se emplea el método de coprecipitación, en donde la capacidad de almacenar oxígeno y por tanto, la movilidad de este, se potencia con la formación de una solución sólida entre estos dos óxidos. La OSCC sigue el orden descendente correspondiente a: $CPCo1.0 > ACCo1.0 > CPCoMn0.5 \geq ACMnFO0.56 > CPMn1.0 \geq ACCoMn0.5$.

Con el objeto de correlacionar la OSCC con el intercambio isotópico de O_2 , en la **Figura 4-10** se muestra la cantidad de $^{16}O_2$ intercambiado a $400^\circ C$ para los óxidos mixtos de Mn y Co donde se aprecia que el intercambio de oxígeno (movilidad) exhibe la misma tendencia que la OSCC ($CPCo1.0 > ACCo1.0 > CPCoMn0.5 > ACMnFO0.56 > CPMn1.0 \geq ACCoMn0.5$) siendo los óxidos de cobalto los que presentan los mayores valores. De acuerdo a los resultados se puede concluir que existe una correlación entre estos dos parámetros en donde, la capacidad de almacenamiento de oxígeno completa, proporciona una medida de la movilidad de oxígeno presente en el material (**Figura 4-11**).

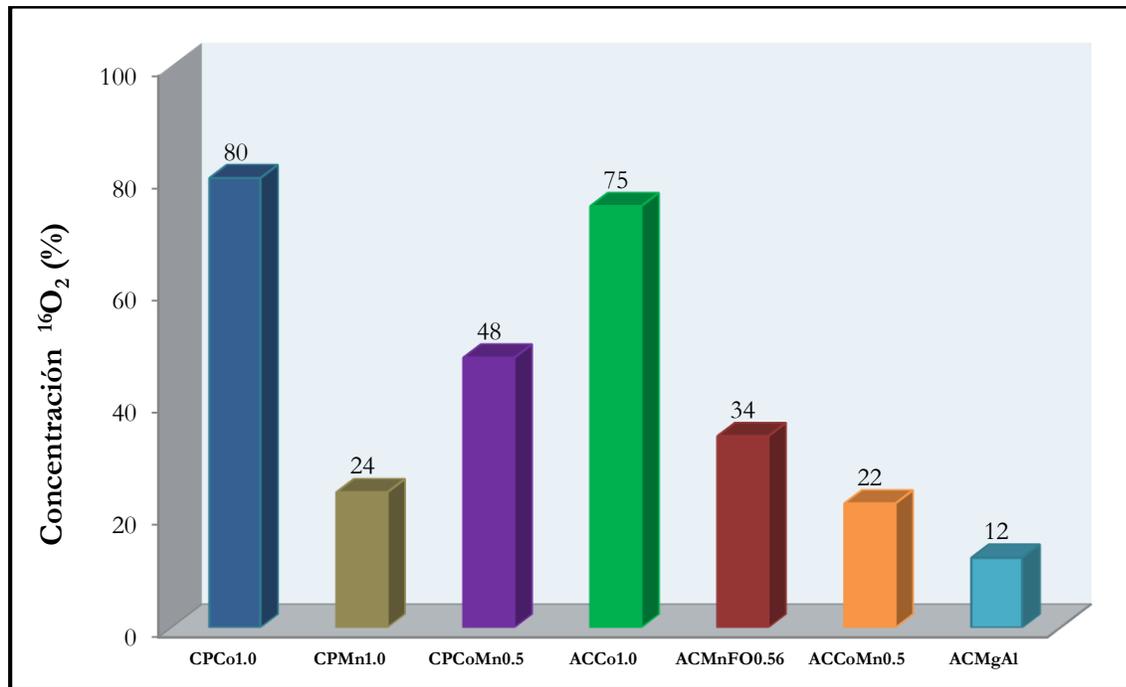


Figura 4-10. Porcentaje de $^{16}O_2$ encontrado en la corriente gaseosa después del intercambio isotópico a $400^\circ C$

Con el fin de evaluar el efecto de la presencia de Mg-Al sobre la OSCC de los óxidos mixtos, se realizó la comparación de la OSCC de los óxidos mixtos de manganeso obtenidos por autocombustión y coprecipitación (ACMnFO0.56 y CPMn1.0) con los óxidos de manganeso obtenidos por autocombustión ($ACMnO_x$) y por la

descomposición térmica del nitrato de manganeso (MnO_x) ambos con ausencia de Mg y Al. Aunque el Mg y el Al no son activos para la oxidación de COVs, su presencia puede generar materiales con altas áreas específicas, alta dispersión de las fases activas y generar estabilización de la estructura del sólido[33, 34].

Los valores de OSCC calculados para los sólidos ACMnFO0.56 y CPMn1.0 corresponden a $31.6 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ y $8.2 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ mientras que para los óxidos ACMnOx y MnOx la OSCC es de $16.6 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ y $2.7 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ respectivamente. Los resultados muestran que la incorporación de Mg y Al en los óxidos mixtos preparados por las dos metodologías de síntesis, mejora la capacidad de almacenar/liberar el oxígeno y por tanto, incrementan la movilidad del mismo en los materiales.

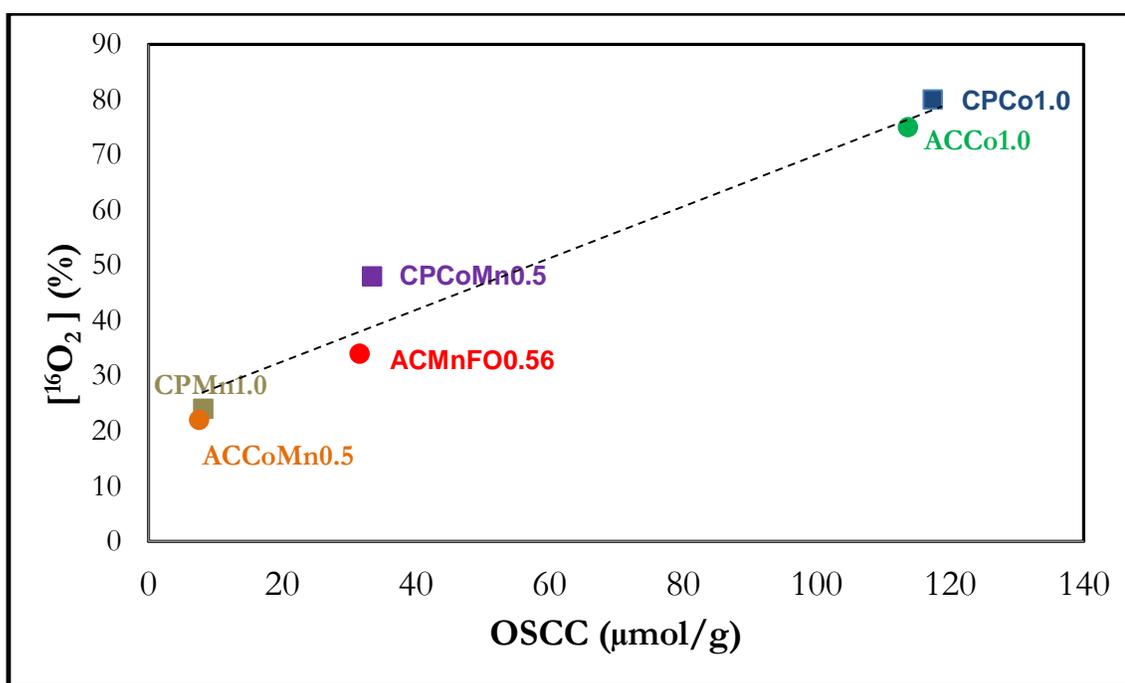


Figura 4-11. Relación entre la OSCC y el intercambio de $^{16}\text{O}_2$

4.4.3 Evaluación catalítica

Acetato de etilo

El acetato de etilo es un compuesto que se encuentra presente en la industria de pinturas, cosméticos y tinturas y es considerado como una de las moléculas más difíciles de oxidar sobre catalizadores basados en metales nobles. Como lo reporta Papaefthimiou et al. [35] en la oxidación total de benceno, butanol y acetato de etilo sobre catalizadores de Pt, Pd y Co soportados sobre Al_2O_3 , el Pt seguido del Pd son los

catalizadores más activos en la oxidación de benceno y butanol mientras que el Co es el más eficiente en la oxidación del acetato de etilo superando a los metales nobles.

J. Sawyer et al. [36] reportaron la ruta de oxidación del acetato de etilo sobre alúmina (**Figura 4-12**) en donde el ácido acético y el etanol son los primeros productos de la hidrólisis del acetato de etilo, seguido de la transformación del alcohol a otros productos como acetaldehído, éter etílico y etileno, mientras el ácido es convertido a acetona y CO_2 .

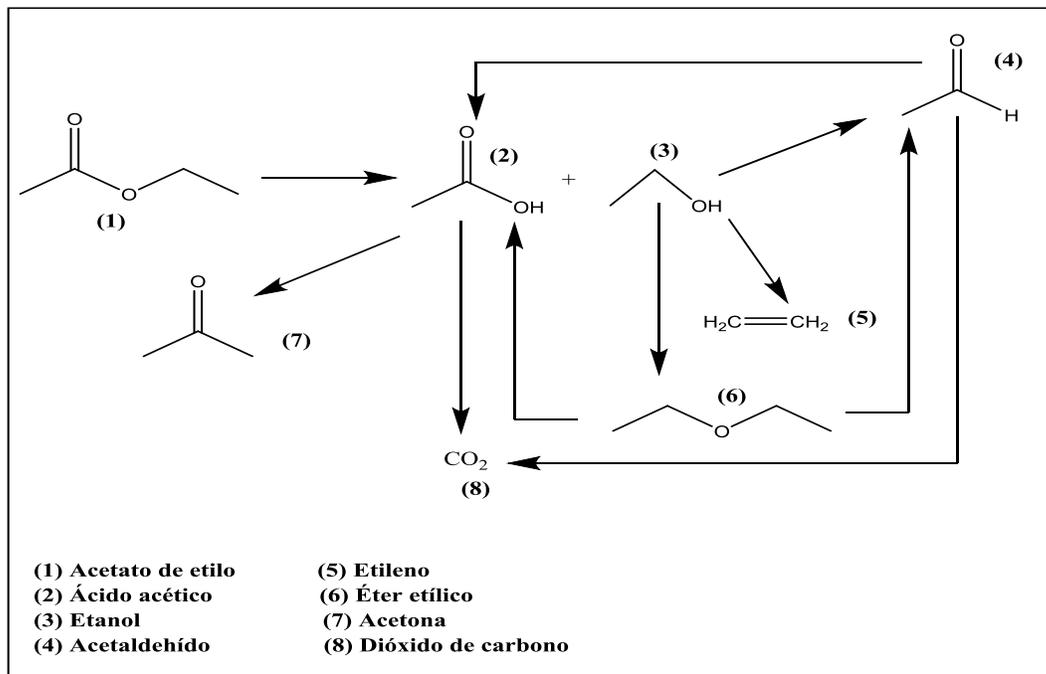


Figura 4-12. Ruta de oxidación del acetato de etilo sobre alumina [36]

La **Figura 4-13** presenta los productos de la conversión del acetato de etilo sobre los óxidos mixtos de manganeso y cobalto donde el acetaldehído, CO_2 y el agua fueron los únicos productos de la reacción.

La presencia de acetaldehído como intermediario indica que la oxidación del acetato de etilo ocurre a través de la formación de etanol de acuerdo a la ruta de oxidación planteada para el éster [36]. Sin embargo, en los productos de reacción, no se evidenció la presencia del alcohol o del ácido debido posiblemente, a que estos compuestos son oxidados de forma más rápida que el acetaldehído en las condiciones de reacción empleadas.

A temperaturas superiores de 250°C los catalizadores son 100% selectivos a CO_2 y el acetaldehído es oxidado totalmente. Se aprecia que la temperatura a la cual se alcanza la máxima cantidad de acetaldehído está en el rango de 190 a 230°C , siendo los óxidos de manganeso los que presentan la menor temperatura de formación del intermediario ($\sim 200^\circ\text{C}$) comparados con los óxidos de cobalto quienes exhiben las

temperaturas más elevadas ($\sim 230^{\circ}\text{C}$) y por tanto, las mayores temperaturas para la oxidación completa del éster hacia CO_2 .

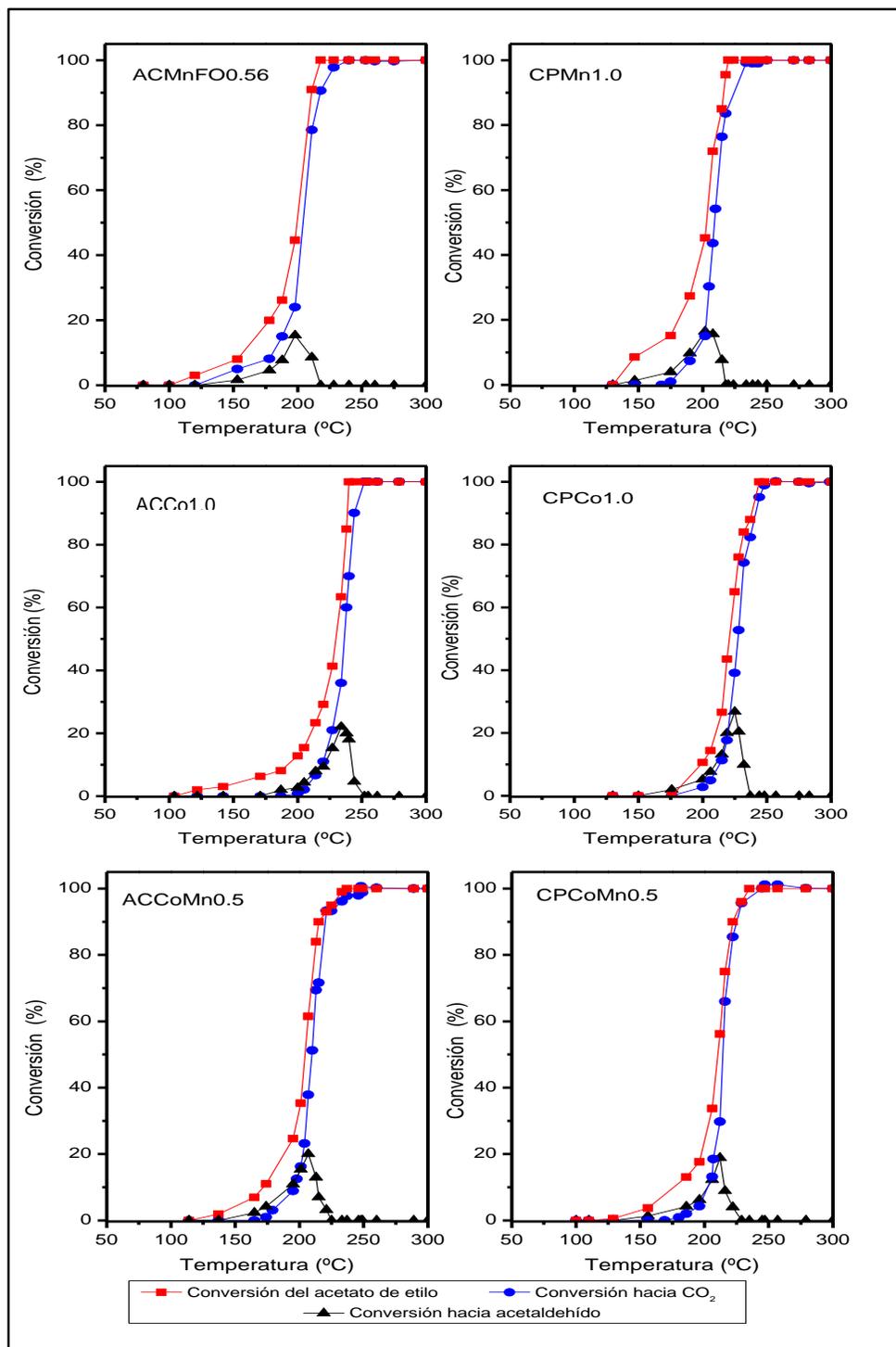


Figura 4-13. Distribución de productos de la oxidación del acetato de etilo sobre los óxidos mixtos

De otro lado, es sugerido que en compuestos oxigenados la aparición de subproductos evidencian la participación del oxígeno de red de los materiales, como en el caso de catalizadores tipo tamices moleculares OMS-2 en donde se reporta que la formación de acetaldehído toma lugar por el oxígeno de red [37]. Es así, que la aparición de acetaldehído es un indicio de la probable participación del oxígeno de red en los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por las dos metodologías de síntesis.

Las curvas de conversión total de acetato de etilo a CO₂ versus la temperatura de reacción son mostradas en la **Figura 4-14**. De igual forma que en la oxidación de tolueno se emplean las temperaturas a las cuales se alcanza el 50% (T₅₀) y el 90% (T₉₀) de conversión del COV a CO₂ como una medida de actividad para comparar el desempeño catalítico entre los catalizadores.

De la figura es claro el efecto de la fase activa empleada, ya que los óxidos que contienen manganeso presentan mejor desempeño catalítico que los óxidos que contienen únicamente cobalto. Este comportamiento se explica en términos de los resultados de TPR-H₂ en donde los óxidos de manganeso independientemente de la metodología de síntesis, presentan mejores propiedades redox (mayor consumo de H₂ y menores temperaturas de reducción) que los óxidos de Co.

Esta relación concuerda con lo que ha sido reportado para la oxidación del éster [38]. Chen et al. [39] encuentran que en óxidos de Lantano la adición de Cu mejora la actividad catalítica en la oxidación del acetato de etilo debido principalmente a una mejor reducibilidad del catalizador. De igual forma, en la evaluación de óxido mixtos de Mn-Co para la oxidación de acetato de etilo y n-hexano, Tang et al. [40] reportaron que la promoción en la actividad catalítica de óxidos de Mn-Co comparada con la de óxidos individuales de Mn y Co es producto del menor tamaño de cristal y las menores temperaturas de reducción de estos óxidos.

De otro lado, se observa que los óxidos mixtos obtenidos por autocombustión ACMnFO0.56 y ACCoMn0.5, presentan valores de T₉₀/T₅₀ ligeramente inferiores (220/206°C y 221/210°C respectivamente) que los obtenidos para los óxidos obtenidos por coprecipitación CPMn1.0 y CPCoMn0.5 (226/ 210°C y 226/214°C). Por el contrario, el óxido de cobalto obtenido por autocombustión ACCo1.0 presenta valores de T₉₀ y T₅₀ más elevados (244 y 236°C) que el sintetizado por coprecipitación CPCo1.0 (240 y 228°C), lo cual obedece a lo expuesto en capítulos anteriores en donde se mostró que la metodología de coprecipitación parece ser la más apropiada para óxidos que contienen cobalto.

Teniendo en cuenta las temperaturas de conversión hacia CO₂ se aprecia que ACMnFO0.56, ACCoMn0.5, CPMn1.0 y CPCoMn0.5 presentan un comportamiento catalítico similar sin importar el método de síntesis empleado, mientras los óxidos ACCo1.0 y CPCo1.0 presentan el menor desempeño catalítico.

La OSC que brinda información sobre la capacidad de reoxidación del óxido en condiciones dinámicas muestra que los óxidos que contienen manganeso presentan

una mayor capacidad de recuperar su estado original (catalizador oxidado) y por tanto, consumen más oxígeno que los óxidos de cobalto, exhibiendo las mejores propiedades redox y por tanto, un superior desempeño catalítico en la reacción de oxidación.

En óxidos de cobalto es conocido que fases Co-Al pueden formarse [41] las cuales, son especies que disminuyen la actividad de los óxidos de cobalto debido a que tienen una menor reducibilidad que el Co_3O_4 y por tanto son especies menos activas en las reacciones de combustión [42]. Adicionalmente, la actividad superior de los óxidos de manganeso puede atribuirse a la probable presencia de iones manganeso en diferentes estados de oxidación (Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+}) que favorecen el proceso de oxidación del COV comparado con los óxidos de cobalto en donde sólo el par Co^{2+} - Co^{3+} puede estar presente [43].

Por su parte, el catalizador que está compuesto de sólo Mg y Al denominado ACMgAl, sólo alcanza un 63% de conversión a 300°C y no presenta una actividad significativa dentro del rango de temperaturas de conversión de los otros catalizadores.

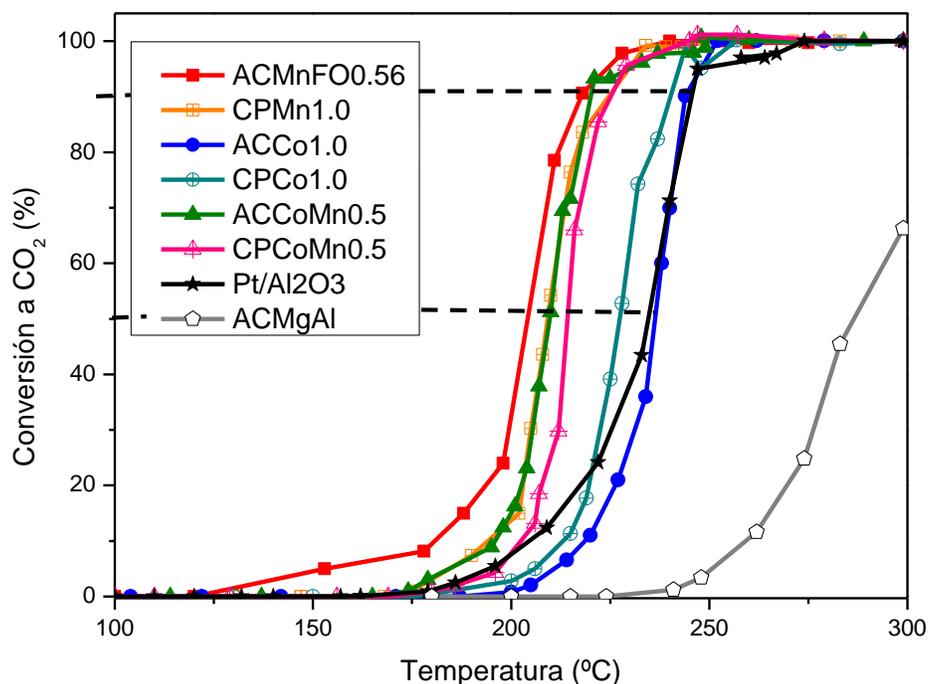


Figura 4-14. Desempeño catalítico de los óxidos mixtos de Mn, Co y Mn/Co en la oxidación total de acetato de etilo

Es reconocido que la oxidación del acetato de etilo sobre óxidos de manganeso procede a través del mecanismo Mars Van Krevelen en donde interviene el oxígeno de red que presenta un carácter nucleofílico [4, 37, 44]. Por lo tanto, la actividad del óxido está relacionada con la capacidad de transferir sus átomos de oxígeno al hidrocarburo lo que a su vez, depende de la fortaleza del enlace M-O. En el empleo de óxidos de

manganeso para la oxidación de acetato de etilo, Santos et. al [45] mostraron que la presencia de la fase Mn_3O_4 en los catalizadores permite la conversión del COV hacia CO_2 a temperaturas menores que los óxidos que no presentan esta fase en su estructura, atribuido a que el par redox Mn^{2+}/Mn^{3+} mejora el desempeño de los sólidos por la presencia de especies Mn^{2+} que por su fortaleza débil del enlace Mn-O, permite mayor intercambio de oxígeno y formación de más especies de oxígeno activas. Igualmente, en óxidos de metales de transición el carácter nucleofílico del O^{2-} aumenta cuando el estado de oxidación del metal disminuye. Teniendo en cuenta todo lo expuesto, la actividad superior de los óxidos que contienen manganeso puede explicarse por la presencia de la fase Mn_3O_4 en los materiales, lo cual fue demostrado por los análisis DRX y Raman.

Aunque los metales nobles son reportados como los catalizadores más activos en la oxidación de COVs, no siempre presentan mejor actividad que los óxidos metálicos [46]. En la **Figura 4-14** se presenta, a manera de comparación, el comportamiento catalítico del 1%Pt/ Al_2O_3 en la oxidación del acetato de etilo, en donde es evidente que el metal noble presenta temperaturas de conversión superiores que la de los óxidos mixtos de Mn y Co, a excepción del óxido ACCo1.0 que tiene un comportamiento catalítico similar al del catalizador de referencia.

Oxidación del 2-propanol

Está bien establecido que la oxidación del 2-propanol se inicia con la adsorción en fase gaseosa del alcohol como especies 2-propóxido y posteriormente, la descomposición de dichas especies a través de dos reacciones paralelas, la deshidrogenación hasta acetona, donde sitios redox y sitios básicos fuertes son requeridos, y la deshidratación hasta propeno en donde los sitios ácidos fuertes y sitios básicos débiles pueden estar involucrados [47-49] tal y como lo describe Manríquez et. al [48] y como es ilustrado en la **Figura 4-15**.

La descomposición del 2-propanol ha sido ampliamente empleada para conocer las propiedades ácido-base de los catalizadores debido a la naturaleza de los sitios requeridos para que ocurra la formación de acetona o propeno [50, 51]. Teniendo en cuenta que el empleo del 2-propanol puede definir el carácter básico de un sólido, puede concluirse que en la oxidación catalítica del 2-propanol, el empleo de los óxidos mixtos obtenidos por autocombustión (ACMnFO0.56, ACCo1.0 y ACCoMn0.5) y los obtenidos a partir de estructuras laminares tipo hidrotalcita (CPMn1.0, CPCo1.0 y CPCoMn0.5) es favorable debido a que la presencia de la fase periclase (MgO) proporciona sitios básicos ($Mg^{2+}-O^{2-}$) en los materiales y promueve la reacción de deshidrogenación evitando la formación de propeno, el cual es un compuesto más difícil de oxidar [52].

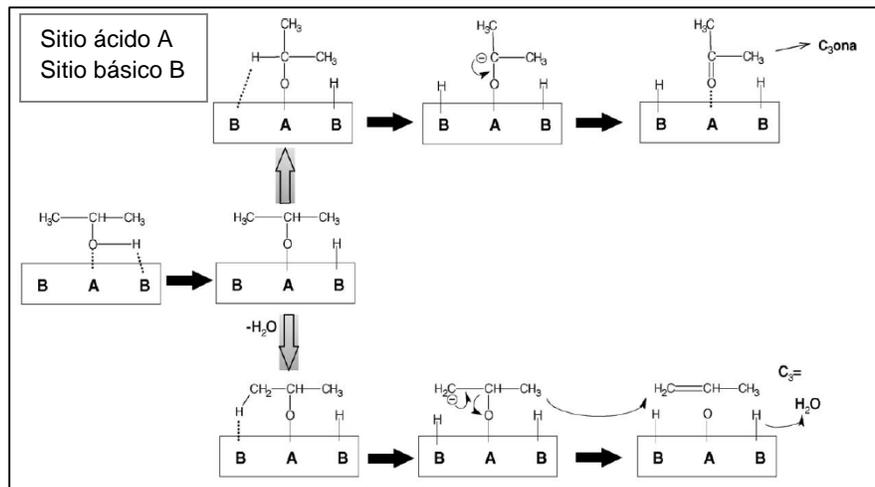


Figura 4-15. Rutas de oxidación del 2-propanol [48]

Baldi et al. [53] proponen por estudios de IR, un mecanismo de la oxidación del 2-propanol sobre Mn_3O_4 en donde confirman que la adsorción del 2-propanol produce inicialmente especies propóxido las cuales, desaparecen conforme aumenta la temperatura formando acetona como producto principal ($\sim 90\%$) y sugiriendo un comportamiento redox del catalizador que permite la reacción de deshidrogenación. De igual forma, en la conversión de 2-propanol se evidencia la presencia de acetona y pequeñas cantidades de acetaldehído, ácido acético y propeno sobre el óxido Mn_3O_4 proponiendo el siguiente mecanismo de reacción:

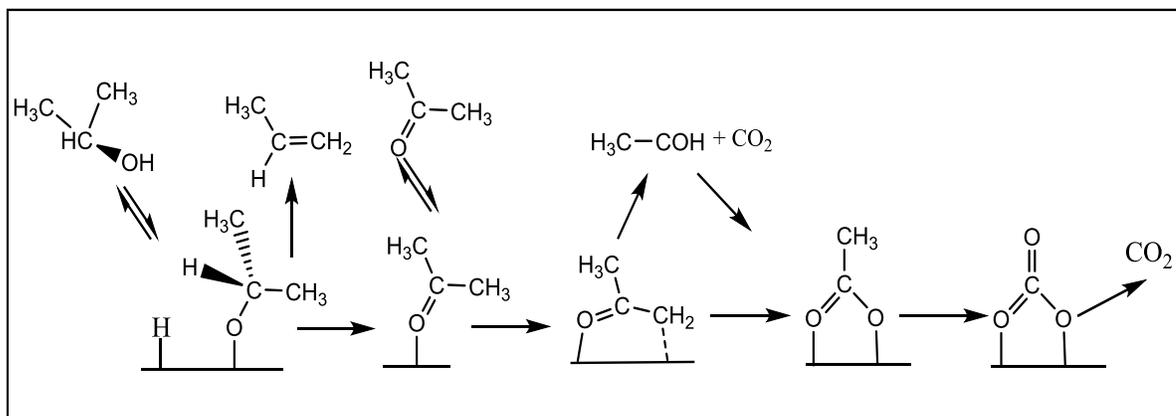


Figura 4-16. Oxidación del 2-propanol sobre Mn_3O_4 [53]

De acuerdo a los resultados hallados para los óxidos de manganeso $ACMnFO0.56$ y $CPMn1.0$, los cuales contienen la fase Mn_3O_4 , es posible que el mecanismo de oxidación del 2-propanol sea similar al reportado por Baldi et al. [53] en donde los catalizadores favorecen la reacción de deshidrogenación (producción de acetona) sin la formación

de intermediarios como el propeno (**Figura 4-17 y 4-18**) generando CO_2 y H_2O como productos finales de la oxidación total. Estos resultados pueden ser atribuidos a la presencia de la fase periclasa MgO que proporciona sitios básicos que evitan la formación del alqueno y otros productos sobre los óxidos que contienen la fase activa Mn_3O_4 .

En la **Figura 4-17 y 4-18** se muestra la distribución de los principales productos obtenidos en la oxidación del 2-propanol siguiendo las señales a través de la espectrometría de masas. Claramente se observa la desaparición del 2-propanol conforme se da la generación de CO_2 y acetona como únicos productos de reacción. La señal correspondiente al propeno ($m/z = 41$) se mantiene constante por lo que se asume una nula formación del mismo durante el transcurso de la reacción. Los resultados encontrados se ajustan a lo reportado en la literatura en donde la acetona y el CO_2 son los principales productos de la oxidación completa del 2-propanol [53].

De la figura se puede inferir que no todo el 2-propanol se oxida hasta acetona, sino que parte del alcohol es oxidado directamente a CO_2 . Asimismo, se aprecia que a temperaturas menores de 180°C la conversión de 2-propanol se debe únicamente a la formación de acetona ya que a estas temperaturas no se da la formación de CO_2 ; por el contrario, a temperaturas mayores de 250°C la concentración de acetona cae a cero y el único producto de reacción es el CO_2 . De acuerdo a estos resultados, la oxidación del 2-propanol es selectiva 100% hacia CO_2 a temperaturas mayores de 250°C .

Los óxidos mixtos de manganeso sintetizados por ambas metodologías ACMnFO0.56 y CPMn1.0 , junto con el óxido CPCoMn0.5 presentan las menores temperaturas de formación de acetona (198 , 196 y 192°C respectivamente) mientras que los óxidos ACCo1.0 , CPCo1.0 y ACCoMn0.5 presentan valores más elevados (226 , 222 y 208°C) siendo de manera general, los óxidos de cobalto los que presentan las temperaturas más importantes. Esta temperatura de producción de acetona es un factor importante debido a que si este valor es menor, la oxidación total hasta CO_2 requerirá menores temperaturas.

De otro lado y con el fin de comparar el desempeño catalítico en la oxidación del 2-propanol de los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por las dos metodologías de síntesis (autocombustión y coprecipitación), se obtuvieron las curvas light-off transformando la señal m/z en conversión, y se emplearon los valores de T_{50} y T_{90} (temperatura necesaria para alcanzar el 50% y 90% de conversión respectivamente) como medida de actividad.

Las **Figuras 4-19 y 4-20** muestran la conversión del 2-propanol y la conversión hacia CO_2 respectivamente, en función de la temperatura de reacción. Como se observó en los productos de distribución (**Figuras 4-17 y 4-18**) la oxidación de 2-propanol produce acetona como intermediario de la reacción y en general, el 100% de conversión de 2-propanol a CO_2 es alcanzado alrededor de 330°C con los seis catalizadores.

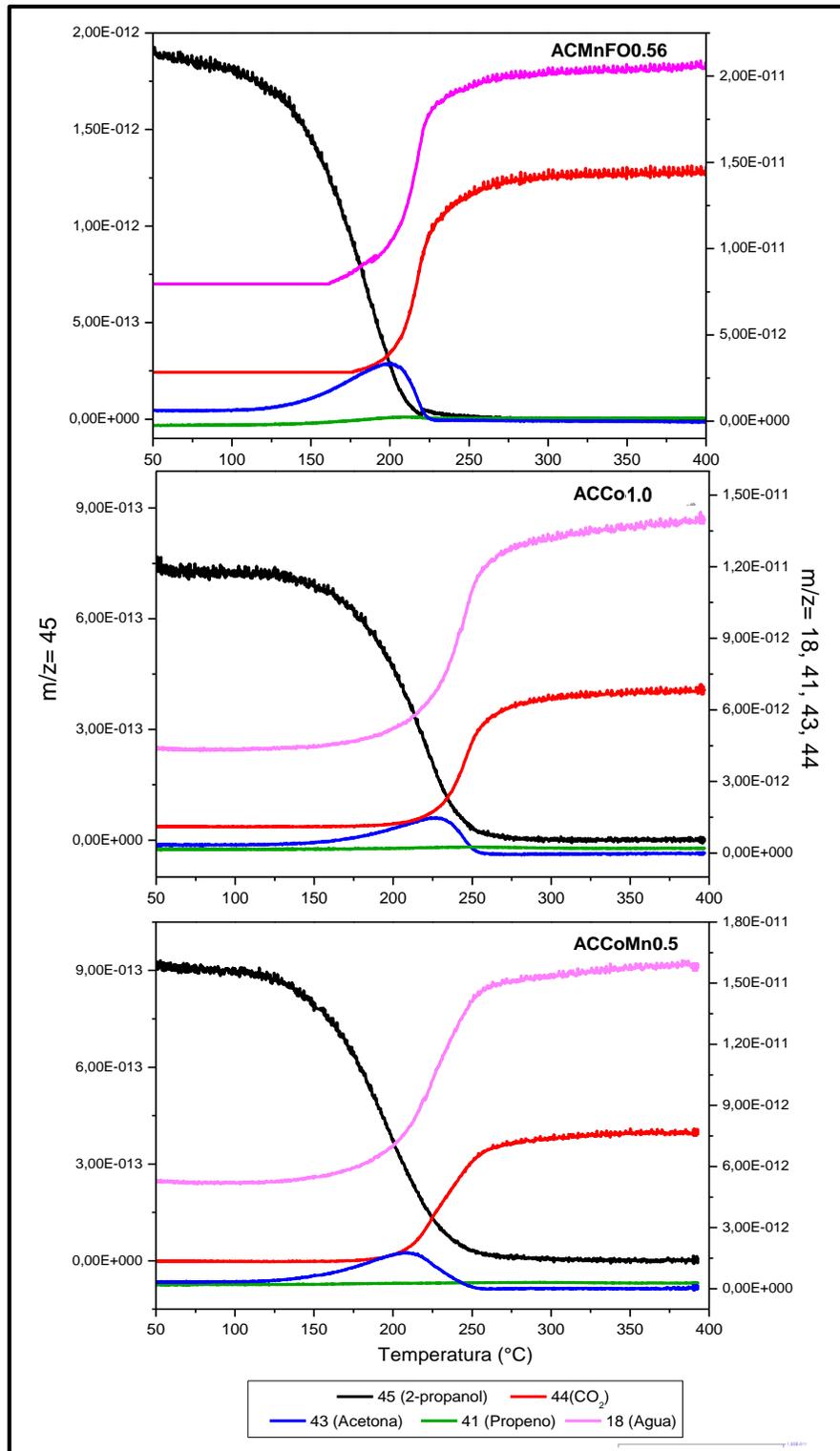


Figura 4-17. Distribución de especies en la reacción de oxidación del 2-propanol. Óxidos mixtos obtenidos por autocombustión

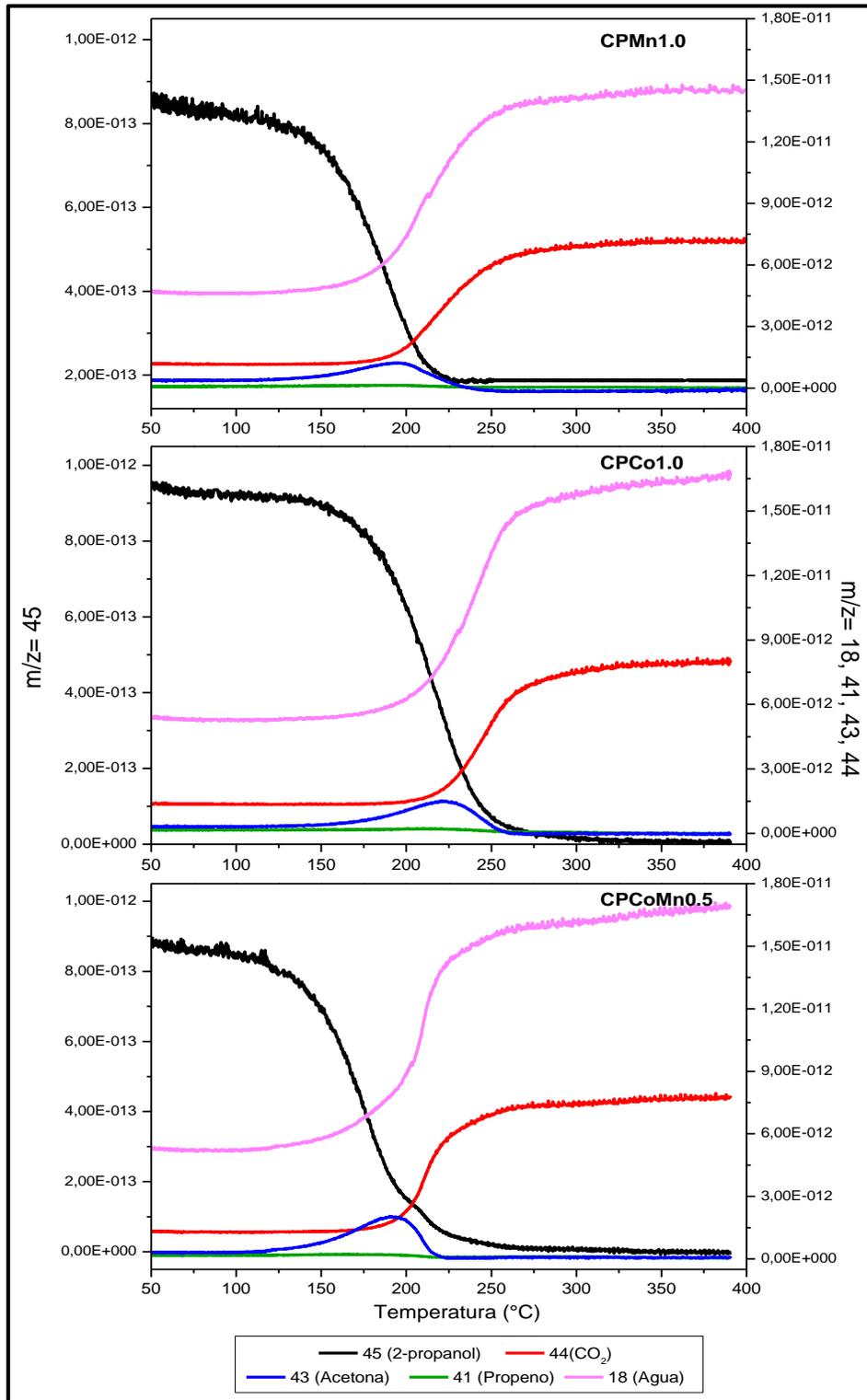


Figura 4-18. Distribución de especies en la reacción de oxidación del 2-propanol. Óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación

De la **Figura 4-19** se infiere que los óxidos ACMnFO0.56, CPMn1.0 y CPCoMn0.5 presentan el mejor comportamiento en la conversión del 2-propanol con valores de T_{90} de 206, 208 y 212°C de y T_{50} 174, 180 y 172°C respectivamente. El óxido mixto con Co y Mn, ACCoMn0.5, presenta valores de T_{90} =230°C y T_{50} =192°C siendo estas temperaturas menores a las que se obtienen cuando se emplean los óxidos con cobalto (T_{90} ~ 240°C y T_{50} 210°C). Los resultados revelan que los óxidos que contienen manganeso exhiben menores temperaturas de conversión que los óxidos únicamente de cobalto.

Asimismo, se encontró una relación entre la actividad catalítica de los materiales en la oxidación del alcohol con las propiedades redox en donde los óxidos ACMnFO0.56 y CPCoMn0.5, presentan las menores temperaturas de conversión del 2-propanol y sus consumos de hidrógeno en procesos reductivos y sus valores de OSC son los mayores. Además, estos sólidos presentan una movilidad de oxígeno óptima que permite la participación de los oxígenos de red en el proceso catalítico tal y como lo indican los resultados de intercambio isotópico y de OSCC.

Por su parte, los óxidos de cobalto registran el menor desempeño catalítico en la oxidación del 2-propanol, lo cual se correlaciona perfectamente con los menores consumos de hidrógeno en procesos reductivos y los menores valores de OSC.

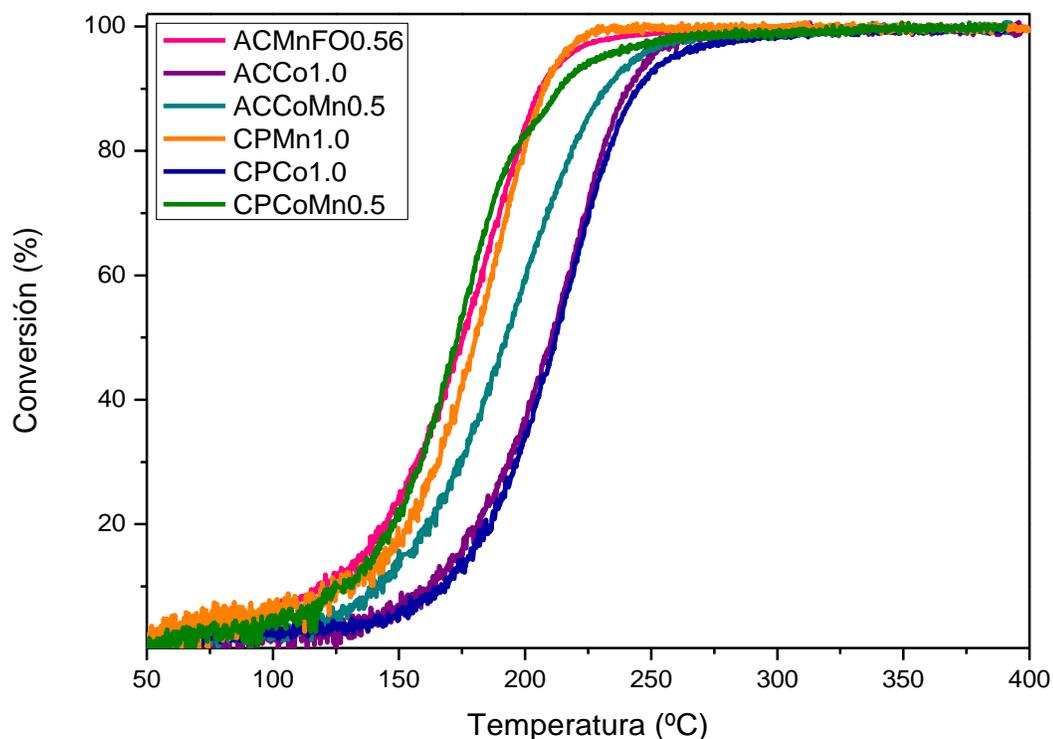


Figura 4-19. Conversión del 2-propanol sobre óxidos mixtos

En la **Figura 4-20** se presentan las curvas de conversión del 2-propanol hacia CO_2 de los óxidos mixtos de Mn y Co junto con el óxido ACMgAl y el catalizador de referencia 1%Pt/ Al_2O_3 . El óxido ACMgAl sólo alcanza una conversión hacia CO_2 del 85% a 400°C.

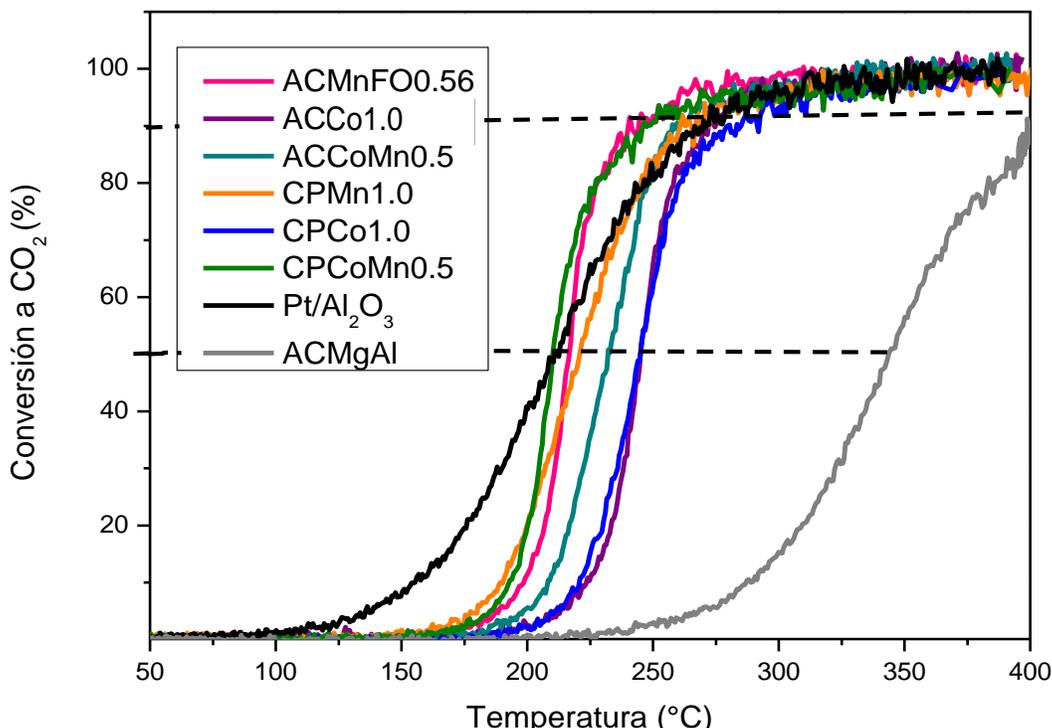


Figura 4-20. Comparación de la conversión del 2-propanol hacia CO_2 sobre los óxidos mixtos

De las curvas se aprecia que la conversión del alcohol hacia el producto de combustión total (CO_2) depende de la capacidad de los catalizadores en oxidar el 2-propanol junto con la acetona formada. Así, los catalizadores ACMnFO0.56 y CPCoMn0.5 presentan los menores valores de T_{90}/T_{50} (242°C/216°C y 242°C/210°C respectivamente) seguidos del sólido CPMn1.0 (262°C/220°C), los cuales presentaron igualmente las menores temperaturas de formación de acetona. Como es de esperar, los óxidos de cobalto ACCo1.0 y CPCo1.0 muestran los mayores valores de T_{90} y T_{50} (~275°C/ 244°C).

De otro lado, al comparar el desempeño catalítico de los óxidos mixtos con el catalizador de referencia 1%Pt/ Al_2O_3 es claro que ACMnFO0.56 y CPCoMn0.5 requieren menores temperaturas para convertir del 100 al 50% el 2-propanol a CO_2 , lo cual hace de estos óxidos, materiales muy promisorios en la oxidación de este COV.

Es conocido que la reactividad en la oxidación depende de la fortaleza de la adsorción del COV y de su naturaleza, siendo estos parámetros importantes cuando se tienen compuestos que reaccionan a bajas temperaturas como es el caso del 2-propanol y el

acetato de etilo. Posiblemente la adsorción de estos compuestos oxigenados es mucho mayor sobre los óxidos mixtos de manganeso y cobalto que sobre el catalizador de referencia Pt/Al₂O₃, lo que explicaría las diferencias señaladas.

Comparación del desempeño catalítico en la oxidación de los tres COVs:

De los resultados de la oxidación de los tres COVs evaluados en el presente trabajo, se puede establecer que el acetato de etilo es el COV más fácil de oxidar seguido del 2-propanol y por último el tolueno. Este comportamiento está de acuerdo con lo reportado por Blasin-Aubé et al. [54] sobre peroskitas de La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} en donde el orden decreciente de reactividad, sigue la misma secuencia, acetato de etilo > 2-propanol > tolueno.

Es aceptado que las reacciones de oxidación completa proceden a través de la activación del enlace C-H más débil de la molécula [38, 54, 55], así, la reacción de oxidación inicia con la interacción del COV con oxígeno de la superficie que puede ser de la red del óxido o el adsorbido. Si se considera la fortaleza del enlace C-H en términos de la entalpía de disociación del enlace, no se podrían explicar las diferencias en reactividad entre el tolueno ($\Delta H_{C-H} = 368 \text{ kJ mol}^{-1}$), el 2-propanol ($\Delta H_{C-H} = 380 \text{ kJ mol}^{-1}$) y el acetato de etilo ($\Delta H_{C-H} = 401 \text{ kJ mol}^{-1}$) debido a que el requerimiento energético para activar el tolueno sería menor que el del 2-propanol y el del acetato de etilo [56]. Sin embargo, en el caso de los alcoholes y los ésteres, las menores temperaturas de conversión se atribuyen a su gran capacidad de adsorción sobre los catalizadores, formando especies como alcóxidos que pueden ser fácilmente oxidadas hasta productos de oxidación total [57].

Comparando las moléculas de tolueno y 2-propanol las cuales tienen diferente reactividad- estructura, y tomando los valores de T₉₀ y T₅₀ como medida de actividad, se observa que en la oxidación de tolueno se requirieron en promedio, las temperaturas más elevadas para alcanzar el 90% y el 50% de conversión hacia CO₂ ($\sim 290^\circ\text{C}$ y $\sim 270^\circ\text{C}$) que las necesarias para el 2-propanol ($\sim 260^\circ\text{C}$ y 230°C). La mayor reactividad del 2-propanol sobre el tolueno está ampliamente reportada en literatura [54, 57] y puede atribuirse a la presencia del oxígeno en la molécula, el cual contiene un electrón desapareado que puede interactuar con el catalizador permitiendo el rompimiento del enlace C-O en la molécula. El tolueno resulta menos activo debido al efecto de resonancia del anillo bencénico [58].

Teniendo en cuenta el orden de actividad de los catalizadores en la oxidación de los tres COVs evaluados en el presente trabajo, es posible correlacionar el desempeño catalítico con la participación conjunta de las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie (O₂⁻ y O⁻) y los oxígenos de red (O²⁻) de los óxidos debido a la movilidad de

las especies de oxígeno tal y como lo demostraron los análisis de TPD-O₂, intercambio isotópico ¹⁸O/¹⁶O y las propiedades redox evaluadas por OSC.

En la **Tabla 4-2** se relaciona la T₉₀ con la OSC, el porcentaje de intercambio de la especie ¹⁸O₂, y la cantidad de especies de oxígeno desorbidas a temperaturas menores de 400°C. De los resultados se puede establecer que valores grandes de OSC evidencian la presencia de especies de oxígeno más lábiles y reactivas capaces de sufrir ciclos redox, al igual que un alto porcentaje de intercambio de ¹⁸O₂ mostraría una gran movilidad del oxígeno.

Tabla 4-2. Correlación del desempeño catalítico con las propiedades redox, la movilidad de oxígeno y las especies de oxígeno adsorbidas sobre los óxidos

Sólido	O ₂ desorbido ^a (μmol/g) T<400°C	TOLUENO			ACETATO DE ETILO			2-PROPANOL		
		T ₉₀ ^b (°C)	OSC ^c (μmol/g)	¹⁸ O ₂ ^d (%)	T ₉₀ ^b (°C)	OSC ^c (μmol/g)	¹⁸ O ₂ ^d (%)	T ₉₀ ^b (°C)	OSC ^c (μmol/g)	¹⁸ O ₂ ^d (%)
ACMnFO0.56	3,5	273	4,4	6	220	4,1	4	242	4,2	4
ACCo1.0	1,3	322	0,9	56	244	0,4	12	272	0,6	22
ACoMn0.5	3,6	280	2,0	11	221	1,6	6	262	1,8	10
CPMn1.0	2,7	298	2,6	5	226	1,6	4	262	2,0	4
CPCo1.0	1,1	336	1,2	74	240	0,7	16	278	1,0	33
CPCoMn0.5	0,5	280	4,0	11	226	3,8	6	242	3,9	7

^a Desorción de O₂ A temperaturas menores de 400°C obtenido por los análisis de TPD-O₂

^b Temperatura necesaria para alcanzar el 90% de conversión del COV hacia CO₂

^c capacidad de almacenamiento de oxígeno a los respectivos T₉₀

^d Porcentaje de ¹⁸O₂ intercambiado a los respectivos T₉₀

De manera general se observa que existe una relación entre la actividad catalítica y la OSC en donde los óxidos con mayores valores de capacidad de almacenamiento de oxígeno, muestran un menor requerimiento energético (menor temperatura) para alcanzar el 90% de conversión a CO₂, como es el caso de los óxidos que contienen manganeso (ACMnFO0.56, ACCoMn0.5, CPCoMn y CPMn1.0). Sin embargo, para los óxidos de cobalto (ACCo1.0 y CPCo1.0) se hace evidente una mayor participación de los oxígenos de red en la reacción de oxidación debido a que presentan los mayores porcentajes de intercambio de ¹⁸O₂ (excelente movilidad de oxígeno respecto a los otros óxidos). La elevada movilidad de oxígeno presente en los óxidos de cobalto y por tanto la participación de los oxígenos de red en reacciones de oxidación, está ampliamente reportada en literatura [1, 3] y soporta el comportamiento encontrado en éste trabajo para estos materiales.

En la oxidación de los tres COVs y dentro del grupo de los óxidos obtenidos por autocombustión, la secuencia de actividad sigue el orden decreciente de

ACMnF00.56 > ACCoMn0.5 > ACCo1.0 el cual coincide con el orden de la OSC. Adicionalmente, se observa que los óxidos que contienen manganeso presentan mayor cantidad de especies de oxígeno adsorbido que contribuyen en la oxidación de los COVs mientras que el óxido mixto de cobalto, presenta una elevada movilidad de oxígeno y por tanto, una contribución mayoritaria de los oxígenos del “bulk”.

En el caso de los óxidos obtenidos por coprecipitación se tiene la misma tendencia que en los óxidos sintetizados por autocombustión ya que a mayores valores de OSC se tienen menores temperaturas de conversión y por tanto, mejor actividad. La secuencia corresponde a: CPCoMn0.5 > CPMn1.0 > CPCo1.0. En estos óxidos, la OSC refleja el efecto cooperativo que existe entre el Mn y el Co (CPCoMn0.5) por exhibir el mayor valor de OSC y por tanto, mejor desempeño catalítico en la oxidación de los tres COVs. Dicho efecto cooperativo entre fases activas de óxidos mixtos preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita ha sido reportado en sistemas catalíticos de Co-Mn y Cu-Mn en donde la presencia de Co y Cu desplaza las temperaturas de reducción del manganeso permitiendo que la conversión de tolueno se lleve a cabo a menores temperaturas que cuando se tiene el Mn solo como fase activa. Este fenómeno es atribuido a la desestabilización del enlace Mn-O por la presencia del Co [59].

En cuanto al efecto que tiene la metodología de síntesis sobre la movilidad de oxígeno, las propiedades redox y su relación con la actividad catalítica se pueden realizar las siguientes observaciones:

Los óxidos de manganeso, ACMnF00.56 y CPMn1.0, presentan diferentes valores de OSC y de oxígeno desorbido, siendo mayores en el óxido obtenido por autocombustión. Esta diferencia en el comportamiento de los óxidos de manganeso sintetizados por vías diferentes se atribuye al favorecimiento de las propiedades redox y la movilidad de oxígeno debido a la generación de vacancias durante la reacción de autocombustión lo cual se evidencia en el comportamiento catalítico de este óxido.

Los óxidos de cobalto ACCo1.0 y CPMn1.0, exhiben un comportamiento catalítico similar en la oxidación de los tres COVs debido a que sus propiedades redox y movilidad de oxígeno son equivalentes, por lo tanto, el método de síntesis no parecer tener un efecto significativo sobre las propiedades de los óxidos de cobalto.

Finalmente, los óxidos mixtos con Mn y Co, ACCoMn0.5 y CPCoMn0.5 presentan comportamientos diferentes en la oxidación de los COVs evaluados. En la oxidación de tolueno y acetato de etilo ambos catalizadores presentan un comportamiento catalítico similar aunque el valor de la OSC y la cantidad de especies de oxígeno es diferente. Este resultado puede ser explicado en términos de la participación del oxígeno adsorbido débilmente sobre las vacancias de la superficie del óxido, ACCoMn0.5 más que sobre el óxido CPCoMn0.5, en donde para este último existe una mayor cantidad de especies capaces de sufrir ciclos redox (superficiales o de la red). Los resultados sugieren que en la oxidación del aromático y del éster, la participación de los oxígenos

adsorbidos superficialmente y los oxígenos del volumen juegan un papel importante, siendo más evidente cuando se comparan los sistemas de ACCoMn0.5 y CPCoMn0.5 .

En la oxidación del 2-propanol la capacidad redox y la movilidad de oxígeno parecen ser los parámetros fundamentales ya que el óxido mixto de Co-Mn, CPCoMn0.5 , presenta el mayor valor de OSC y supera en actividad al mismo óxido obtenido por autocombustión ACCoMn0.5 tal, y como sucede en los óxidos de manganeso.

Los resultados permiten establecer que la presencia de especies de oxígeno adsorbidas superficialmente y las especies de oxígeno capaces de llevar a cabo ciclos redox (adsorbidas o de red), son las requeridas para llevar a cabo la oxidación del tolueno, el acetato de etilo y el 2-propanol sobre los óxidos mixtos evaluados.

El comportamiento catalítico de los óxidos muestra que las propiedades redox y la movilidad de oxígeno son dos características complementarias en la oxidación de COVs ya que, aunque los óxidos de cobalto presentan la mayor movilidad de oxígeno, los valores de OSC son los más pequeños. Igualmente, se verificó la existencia de una buena movilidad de oxígeno en todos los óxidos, siendo considerablemente mayor en los óxidos de cobalto en donde se requieren mayores temperaturas para lograr la conversión de los COVs. Aunque la movilidad de oxígeno en los óxidos de manganeso y su mezcla con cobalto es menor, el desempeño catalítico de estos materiales es mayor respecto a los de cobalto y se relaciona principalmente, con la existencia de una cierta movilidad de oxígeno y con su alta capacidad para participar en ciclos redox durante la oxidación de los COVs.

4.5 Conclusiones

En general, los óxidos mixtos obtenidos por autocombustión presentan tamaños de agregado mucho menores que los alcanzados por óxidos provenientes de precursores tipo hidrotalcita debido, principalmente, a la gran generación de productos gaseosos y los cortos tiempos de síntesis.

Los óxidos de manganeso, cobalto y la mezcla de los mismos, son catalizadores activos en la oxidación del acetato de etilo y el 2-propanol, siendo el óxido ACMnFO0.56 y el óxido mixto CPCoMn0.5 , los catalizadores con mejor desempeño catalítico de cada metodología de síntesis.

El efecto cooperativo entre los óxidos de Co y Mn presente en el óxido sintetizado por coprecipitación CPCoMn0.5 , mejora la movilidad de oxígeno y las propiedades redox del material. Este efecto no se manifiesta en el óxido mixto de Co y Mn obtenido por autocombustión.

El método de síntesis afecta la movilidad de oxígeno de los óxidos mixtos de Mn y los de Mn-Co.

La participación conjunta de los oxígenos adsorbidos en la superficie y los oxígenos de red de los óxidos, es la responsable de la oxidación catalítica del tolueno, el acetato de etilo y el 2-propanol en los óxidos mixtos de Mn, Co y Co-Mn.

Los óxidos de cobalto obtenidos por las metodologías de autocombustión y coprecipitación presentan una movilidad de oxígeno superior a la de los óxidos de manganeso y la mezcla de los mismos. Sin embargo, una movilidad superior no asegura un mejor desempeño catalítico ya que se requiere igualmente de un excelente comportamiento redox en el material.

4.6 Referencias

1. Liotta, L.F., H. Wu, G. Pantaleo, and A.M. Venezia, *Co₃O₄ nanocrystals and Co₃O₄-MO_x binary oxides for CO, CH₄ and VOC oxidation at low temperatures: a review*. Catalysis Science & Technology, 2013. **3**(12): p. 3085-3102.
2. Santos, V.P., M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, and J.L. Figueiredo, *The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **99**(1-2): p. 353-363.
3. Liotta, L.F., M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marci, L. Retailleau, and A. Giroir-Fendler, *Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity*. Applied Catalysis A: General, 2008. **347**(1): p. 81-88.
4. Gonzalez Castaño, M., T.R. Reina, S. Ivanova, M.A. Centeno, and J.A. Odriozola, *Pt vs. Au in water-gas shift reaction*. Journal of Catalysis, 2014. **314**(0): p. 1-9.
5. Álvarez, A., S. Moreno, R. Molina, S. Ivanova, M.A. Centeno, and J.A. Odriozola, *Gold supported on pillared clays for CO oxidation reaction: Effect of the clay aggregate size*. Applied Clay Science, 2012. **69**(0): p. 22-29.
6. Christou, S.Y., S. García-Rodríguez, J.L.G. Fierro, and A.M. Efstathiou, *Deactivation of Pd/CeO₂/ZrO₂ model three-way catalyst by P, Ca and Zn deposition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **111-112**(0): p. 233-245.
7. Burgos García, N., *Tesis Doctoral: Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) con monolitos mecánicos* in Departamento de Química Aplicada. 2000, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea
8. Sanabria, N., *Tesis de doctorado: "Evaluación de los efectos fisicoquímicos y catalíticos en el proceso de síntesis de arcillas pilarizadas (PILC's) en estado sólido y su viabilidad en la obtención de extrusados"*, in Departamento de química. 2009, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá.
9. Ulla, M.A., R. Spretz, E. Lombardo, W. Daniell, and H. Knözinger, *Catalytic combustion of methane on Co/MgO: characterisation of active cobalt sites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **29**(3): p. 217-229.
10. Rezaei, E. and J. Soltan, *Low temperature oxidation of toluene by ozone over MnO_x/γ-alumina and MnO_x/MCM-41 catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2012. **198-199**(0): p. 482-490.

11. Julien, C.M., M. Massot, and C. Poinignon, *Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004. **60**(3): p. 689-700.
12. Ferrandon, M., J. Carnö, S. Järås, and E. Björnbom, *Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation*. Applied Catalysis A: General, 1999. **180**(1-2): p. 141-151.
13. Tian, Z.-Y., P. Mountapmbeme Kouotou, N. Bahlawane, and P.H. Tchoua Ngamou, *Synthesis of the Catalytically Active Mn₃O₄ Spinel and Its Thermal Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(12): p. 6218-6224.
14. Buciuman, F., F. Patcas, R. Craciun, and D. R. T. Zahn, *Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(1): p. 185-190.
15. Jiang, J. and L. Li, *Synthesis of sphere-like Co₃O₄ nanocrystals via a simple polyol route*. Materials Letters, 2007. **61**(27): p. 4894-4896.
16. Vijayarangamuthu, K. and S. Rath, *Nanoparticle size, oxidation state, and sensing response of tin oxide nanopowders using Raman spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **610**(0): p. 706-712.
17. Daza, C.E., *Tesis doctoral: "Empleo de sólidos con estructura laminar en la obtención de catalizadores de níquel promovidos con cerio para el reformado de metano con CO₂"*, in Departamento de Química. 2009, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá.
18. Spivey, J.J., *Complete catalytic oxidation of volatile organics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987. **26**(11): p. 2165-2180.
19. Yamazoe, N. and Y. Teraoka, *Oxidation catalysis of perovskites --- relationships to bulk structure and composition (valency, defect, etc.)*. Catalysis Today, 1990. **8**(2): p. 175-199.
20. Nováková, J., *Isotopic exchange of oxygen ¹⁸O between the gaseous phase and oxide catalysts*. Catalysis Reviews, 1971. **4**(1): p. 77-113.
21. Royer, S., D. Duprez, and S. Kaliaguine, *Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo_{1-x}Fe_xO₃*. Journal of Catalysis, 2005. **234**(2): p. 364-375.
22. Martin, D. and D. Duprez, *Mobility of Surface Species on Oxides. 1. Isotopic Exchange of ¹⁸O₂ with ¹⁶O of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, CeO₂, and CeO₂-Al₂O₃. Activation by Noble Metals. Correlation with Oxide Basicity†*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(22): p. 9429-9438.
23. Rossetti, I. and L. Forni, *Catalytic flameless combustion of methane over perovskites prepared by flame-hydrolysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **33**(4): p. 345-352.
24. He, H., H.X. Dai, and C.T. Au, *Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE = Ce, Pr) solid solutions*. Catalysis Today, 2004. **90**(3-4): p. 245-254.
25. Oyama, S.T., *Factors Affecting Selectivity in Catalytic Partial Oxidation and Combustion Reactions*, in *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*. 1996, American Chemical Society. p. 2-19.
26. Fierro, J.L.G., ed., *Metal Oxides, Chemistry and Applications*. CRC Press: New York., 2006.
27. Vedrine, J.C., G. Coudurier, and J.-M.M. Millet, *Molecular design of active sites in partial oxidation reactions on metallic oxides*. Catalysis Today, 1997. **33**(1-3): p. 3-13.
28. Mars, P. and D.W. van Krevelen, *Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts*. Chemical Engineering Science, 1954. **3**, **Supplement 1**(0): p. 41-59.

29. Moro-oka, Y., W. Ueda, and K.-H. Lee, *The role of bulk oxide ion in the catalytic oxidation reaction over metal oxide catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **199**(1-2): p. 139-148.
30. Chang, Y.-f. and J.G. McCarty, *Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles*. Catalysis Today, 1996. **30**(1-3): p. 163-170.
31. Zhao, M., M. Shen, and J. Wang, *Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂*. Journal of Catalysis, 2007. **248**(2): p. 258-267.
32. Wang, J., M. Shen, J. Wang, J. Gao, J. Ma, and S. Liu, *CeO₂-CoO_x mixed oxides: Structural characteristics and dynamic storage/release capacity*. Catalysis Today, 2011. **175**(1): p. 65-71.
33. Pérez-Ramírez, J., J. Overeijnder, F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite-like compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **23**(1): p. 59-72.
34. Jiang, Z., J. Yu, J. Cheng, T. Xiao, M.O. Jones, Z. Hao, and P.P. Edwards, *Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co-Mg/Al ternary hydrotalcites*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(1): p. 97-102.
35. Papaefthimiou, P., T. Ioannides, and X.E. Verykios, *Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **13**(3-4): p. 175-184.
36. Sawyer, J.E. and M.A. Abraham, *Reaction Pathways during the Oxidation of Ethyl Acetate on a Platinum/Alumina Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994. **33**(9): p. 2084-2089.
37. Gandhe, A.R., J.S. Rebello, J.L. Figueiredo, and J.B. Fernandes, *Manganese oxide OMS-2 as an effective catalyst for total oxidation of ethyl acetate*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **72**(1-2): p. 129-135.
38. Deng, J., L. Zhang, H. Dai, and C.-T. Au, *In situ hydrothermally synthesized mesoporous LaCoO₃/SBA-15 catalysts: High activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate*. Applied Catalysis A: General, 2009. **352**(1-2): p. 43-49.
39. Chen, X., S.A.C. Carabineiro, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, and J.L. Figueiredo, *Catalytic oxidation of ethyl acetate over La-Co and La-Cu oxides*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 344-355.
40. Tang, W., X. Wu, S. Li, W. Li, and Y. Chen, *Porous Mn-Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs*. Catalysis Communications, 2014. **56**(0): p. 134-138.
41. Arnoldy, P. and J.A. Moulijn, *Temperature-programmed reduction of CoOAl₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 1985. **93**(1): p. 38-54.
42. Gil, A., S.A. Korili, M.A. Vicente, and L.M. Gandia, *Catalytic performance in the complete acetone oxidation of manganese and cobalt oxides supported on alumina and silica*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, D.E.D.V.P.G.P.A.J.J.A.M.P.R. E. Gaigneaux and G. Poncelet, Editors. 2000, Elsevier. p. 517-525.
43. Radwan, N.R.E., G.A. El-Shobaky, and Y.M. Fahmy, *Cordierite as catalyst support for cobalt and manganese oxides in oxidation-reduction reactions*. Applied Catalysis A: General, 2004. **274**(1-2): p. 87-99.
44. Santos, V.P., M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, and J.L. Figueiredo, *Catalytic oxidation of ethyl acetate over a cesium modified cryptomelane catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **88**(3-4): p. 550-556.

45. Domínguez, M.I., M. Sánchez, M.A. Centeno, M. Montes, and J.A. Odriozola, *2-Propanol oxidation over gold supported catalysts coated ceramic foams prepared from stainless steel wastes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **277**(1-2): p. 145-154.
46. Lahousse, C., A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X. Verykios, *Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(1): p. 214-225.
47. Liu, S.Y. and S.M. Yang, *Complete oxidation of 2-propanol over gold-based catalysts supported on metal oxides*. Applied Catalysis A: General, 2008. **334**(1-2): p. 92-99.
48. Manríquez, M.E., T. López, R. Gómez, and J. Navarrete, *Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **220**(2): p. 229-237.
49. Kulkarni, D. and I.E. Wachs, *Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies*. Applied Catalysis A: General, 2002. **237**(1-2): p. 121-137.
50. Al-Daous, M.A., A.A. Manda, and H. Hattori, *Acid-base properties of γ -Al₂O₃ and MgO-Al₂O₃ supported gold nanoparticles*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012. **363-364**(0): p. 512-520.
51. Díez, V.K., C.R. Apesteguía, and J.I. Di Cosimo, *Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts*. Catalysis Today, 2000. **63**(1): p. 53-62.
52. Di Cosimo, J.I., V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, and C.R. Apesteguía, *Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(2): p. 499-510.
53. Baldi, M., F. Milella, G. Ramis, V. Sanchez Escribano, and G. Busca, *An FT-IR and flow reactor study of the selective catalytic oxy-dehydrogenation of C₃ alcohols on Mn₃O₄*. Applied Catalysis A: General, 1998. **166**(1): p. 75-88.
54. Blasin-Aubé, V., J. Belkouch, and L. Monceaux, *General study of catalytic oxidation of various VOCs over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} perovskite catalyst—influence of mixture*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **43**(2): p. 175-186.
55. Alifanti, M., M. Florea, and V.I. Pârvulescu, *Ceria-based oxides as supports for LaCoO₃ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1-4): p. 400-405.
56. Luo, Y.-R., *BDEs of C-H bonds*, in *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. 2007, CRC Press. p. 19-145.
57. O'Malley, A. and B.K. Hodnett, *The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation*. Catalysis Today, 1999. **54**(1): p. 31-38.
58. Hosseini, S.A., D. Salari, A. Niaei, F. Deganello, G. Pantaleo, and P. Hojati, *Chemical-physical properties of spinel CoMn₂O₄ nano-powders and catalytic activity in the 2-propanol and toluene combustion: Effect of the preparation method*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2011. **46**(3): p. 291-297.
59. Aguilera, D.A., A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, *Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs*. Appl. Catal., B, 2011. **104**(1-2): p. 144-150.

Capítulo 5

EVALUACIÓN CATALÍTICA DE MEZCLAS DE COVs. MATERIALES ESTRUCTURADOS

En este capítulo se estudian los catalizadores de Mn y Co en la reacción de oxidación del tolueno, el 2-propanol y una mezcla de ellos. Mediante la comparación del comportamiento catalítico en la oxidación individual de cada COV y su mezcla, es posible establecer el llamado “efecto mezcla” que se presenta en el sistema tolueno-2-propanol.

De otra parte, se realiza un estudio preliminar acerca de la potencialidad de los óxidos mixtos para ser soportados sobre sistemas estructurados. Con dichos sistemas, se estudian las propiedades catalíticas de un óxido mixto obtenido por autocombustión en la oxidación catalítica del 2-propanol. El comportamiento del catalizador en polvo y el estructurado fueron analizados.

5.1 Introducción

Existen numerosos estudios sobre la oxidación individual de COVs como el tolueno, el acetato de etilo, el 2-propanol entre otros [1, 2]. Sin embargo, en aplicaciones prácticas las emisiones industriales o las provenientes de fuentes móviles contienen mezclas de COVs de diferente composición y concentración, lo que hace que la predicción del comportamiento catalítico no sea sencilla por lo que surge, la necesidad de la búsqueda de nuevos materiales catalíticos que logren una mayor eficiencia en la eliminación de la mezcla de estos compuestos contaminantes.

Está bien establecido que el comportamiento en la oxidación de un COV en una mezcla, difiere de la oxidación individual. Dicho desempeño es muy difícil de predecir ya que efectos inhibitorios o promotores pueden presentarse, lo que cambian la selectividad hacia subproductos indeseables y no necesariamente a los productos de interés [3].

Según ciertos autores, la oxidación de una mezcla provoca una inhibición de la reacción, entendida como un aumento en la temperatura requerida para una conversión dada. Este comportamiento podría ser el resultado de una competencia entre los COVs por la adsorción sobre los sitios activos [4-6] o por la competencia de los átomos de oxígeno [7].

Aguero, F.N., et al [3] estudiaron los efectos producidos por mezclas binarias entre el tolueno, acetato de etilo y etanol sobre óxidos de manganeso soportados sobre alumina. Los autores reportan que en la mezcla de acetato de etilo-etanol, existe un efecto inhibitorio entre las moléculas, atribuido a una competencia por los sitios de adsorción lo que es evidenciado por el aumento de las temperaturas de conversión de cada COV. Este efecto inhibitorio es más importante sobre el etanol en donde se requieren alrededor de 40°C más para alcanzar el 50% y 80% de conversión que cuando se tiene al etanol solo.

Por su parte, en las mezclas de tolueno con acetato de etilo o etanol, el tolueno favorece la combustión parcial de las moléculas aumentando la producción de acetaldehído y a su vez, este compuesto sufre un ligero efecto inhibitorio por la presencia de los otros COVs. Los autores reportan que la temperatura a la cual se alcanza la conversión total de la mezcla es determinada por la temperatura del COV más difícil de oxidar que en este caso es el tolueno.

Santos et al [8] evaluaron la oxidación de mezclas de tolueno, acetato de etilo y etanol sobre criptomelano. Los autores demostraron que en mezclas de etanol-acetato de etilo se observa un mutuo efecto inhibitorio el cual, es más evidente en la oxidación del acetato de etilo ya que la temperatura necesaria para alcanzar el 100% de conversión es cerca de 45°C más alta cuando es oxidado con mezclas de etanol, mientras que en el caso del etanol, la temperatura sólo sufre un incremento de 10°C. En las mezclas de tolueno con los compuestos oxigenados se evidencia un efecto inhibitorio siendo más evidente en la oxidación del acetato de etilo. Este comportamiento es explicado por la competencia entre los compuestos por los sitios de adsorción. El tolueno no se afecta por la presencia del acetato de etilo, mientras que el etanol provoca un efecto promotor

sobre la oxidación del tolueno ya que desplaza las curvas light off a menores temperaturas.

Burgos, N., et al.[7] evaluaron la actividad catalítica de sistemas de Pt soportados sobre un monolito metálico en la oxidación completa de mezclas de 2-propanol, tolueno y metil-etil cetona (MEK). Los autores sugieren que la oxidación completa de tolueno y MEK no se ve afectada por la presencia de otros COVs debido a que estos compuestos son oxidados directamente en la fase gaseosa empleando los oxígenos adsorbidos sobre la superficie del Pt. Por su parte, el 2-propanol es oxidado vía acetona en donde el alcohol se adsorbe sobre el soporte y la reacción de deshidrogenación ocurre por el empleo de los oxígenos adsorbidos sobre el Pt. Estos oxígenos involucrados en la reacción de formación de acetona son los necesarios para que los otros COVs sean oxidados, así, la oxidación del 2-propanol es inhibida por la presencia de otros compuestos como el tolueno.

Blasin-Aubé et al. [9] estudiaron la oxidación catalítica de tres mezclas diferentes; acetato de etilo-hexano, acetato de etilo-tolueno y acetona-tolueno sobre la peroskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$. Los resultados evidenciaron que el comportamiento de los COVs en las mezclas es modificado debido a un “efecto de la mezcla” la cual depende de la composición de la misma. En las mezclas que contienen acetato de etilo se observa un mutuo efecto inhibitorio resultando en el incremento de la temperatura a la cual se oxida cada COV. En el caso de la mezcla de acetona-tolueno, se evidencia un efecto promotor siendo más importante en el tolueno ya que las temperaturas de conversión disminuyen alrededor del 20% en presencia de acetona. Los resultados obtenidos son explicados en términos de la adsorción de los compuestos; así, el compuesto que es preferencialmente adsorbido es el primero en ser oxidado inhibiendo la oxidación de los otros COVs. En la mezcla de tolueno-acetona el efecto positivo de la mezcla es atribuido a un incremento en la adsorción de los compuestos sobre la peroskita siendo más importante para el tolueno.

Los trabajos señalados son apenas un ejemplo de la dificultad para predecir el comportamiento catalítico cuando se tienen mezclas de COVs, ya que aunque se evalúen las mismas moléculas, las interacciones con los catalizadores son diferentes y el desempeño dependerá de la composición de la mezcla y del catalizador empleado.

En el presente capítulo se estudia el comportamiento catalítico de los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por las metodologías de autocombustión y coprecipitación en una mezcla de 2-propanol y tolueno (dos COVs de diferente reactividad), con el fin de evaluar su potencialidad para ser aplicados en sistemas reales.

De otro lado y con el fin de evaluar el desempeño catalítico de los óxidos obtenidos por autocombustión cuando son soportados sobre materiales estructurados, en el presente capítulo se muestra un estudio preliminar de la preparación y evaluación del óxido de manganeso preparado por autocombustión soportado sobre un monolito

metálico para valorar su potencialidad en reacciones de oxidación ya que a nivel industrial, los procesos de oxidación se llevan a cabo sobre catalizadores estructurados (monolitos o pellets).

El empleo de materiales estructurados ha despertado gran interés en el control de gases contaminantes [10]. Dentro de las ventajas que presentan los monolitos se encuentran las bajas pérdidas de carga y presión, una gran superficie por unidad de volumen o masa, un flujo de gases muy uniforme y en el caso de los monolitos metálicos, una alta conductividad térmica y una elevada resistencia mecánica [11]. Los monolitos metálicos se encuentran conformados por dos elementos, el soporte que es el material estructural o sustrato metálico, y el catalizador que recubre las paredes del monolito que está compuesto de una fase activa dispersa sobre un soporte. El mayor inconveniente en la preparación de monolitos metálicos es la baja adherencia de la fase activa en el sustrato metálico, razón por la cual se utilizan materiales como el FeCrAlloy que contiene Al el cual, después de ser sometido a un tratamiento térmico, generando una capa de alumina que permite la adhesión del recubrimiento catalítico [12].

El objetivo del presente capítulo es analizar el comportamiento catalítico que exhiben los óxidos mixtos en efluentes gaseosos más reales como es la mezcla de COVs, así como evaluar su viabilidad como un material estructurado.

5.2 Metodología

5.2.1 Reacción de oxidación de la mezcla 2-propanol- tolueno

Para evaluar el desempeño catalítico de los óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por las metodologías de autocombustión y coprecipitación en mezclas de COVs se realizaron ensayos de actividad con una mezcla de 250ppm de tolueno y 250ppm de 2-propanol. Adicionalmente, se realizó el test catalítico de cada COV individual empleando la misma concentración y un equipo como el ilustrado en la **Figura 5-1**.

Mediante una bomba de HPLC a un flujo de 0.017mL/min se toma un volumen del COV puro o de la mezcla de los contaminantes el cual es conducido a un sistema de vaporización a 150°C en donde se pone en contacto con una corriente de aire. La mezcla de aire y contaminante en fase gaseosa se diluye con una corriente de O₂ al 21% en He y posteriormente, se hace pasar a través del catalizador el cual está situado en un reactor de lecho fijo en U. En el test catalítico se empleó un caudal de 500mL/min, 0.200g de catalizador (tamizado <250µm) y, la detección de los productos de la reacción, se llevó a cabo en línea con un espectrómetro de masas (mass spectrometer Balzers Omnistar) y un detector de CO₂ Sensotrans IR. La conversión fue determinada a través de la desaparición de la señal del COV y la conversión a CO₂ fue calculada como la relación entre la concentración de CO₂ a cualquier temperatura dividida por su valor

cuando la conversión completa se alcanza a altas temperaturas y no se observan otros productos de oxidación.

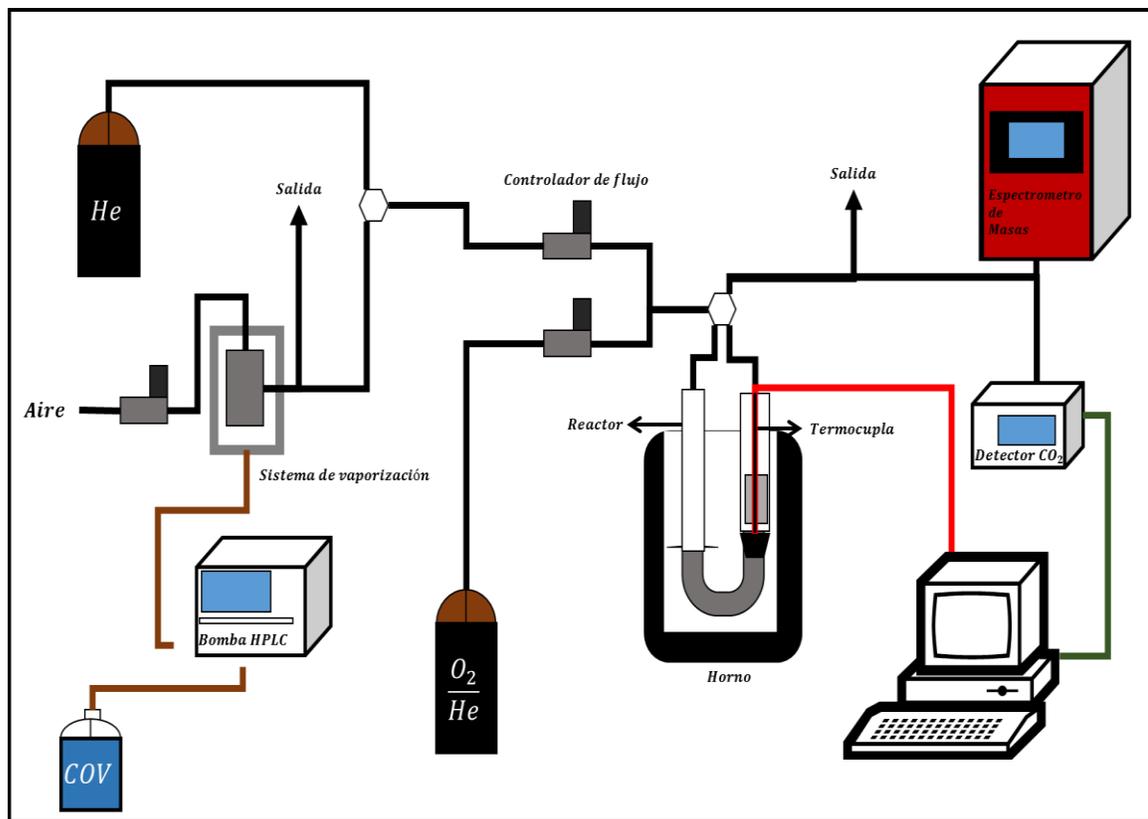


Figura 5-1. Esquema del sistema catalítico empleado en la oxidación de la mezcla de 2-propanol y tolueno [13]

5.2.2 Sistema estructurado

Se prepararon monolitos de 3cm de longitud y 1.6cm de diámetro empleando láminas de FeCrAlloy (Fe: 72.6%; Cr: 22%; Al: 4.8%; Si: 0.3%; y Y: 0.3%). Se enrollaron láminas lisas y corrugadas de FeCrAlloy en torno a un eje para obtener el material estructurado. Finalmente, los monolitos generados se calcinaron a 900°C por 22 h para inducir la segregación de “whiskers” de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la superficie que aseguren la adherencia de la fase activa [14, 15].

Para depositar la fase activa sobre el monolito se empleó el método de deposición catalítica por vía húmeda “washcoating”, y se evaluó el efecto del recubrimiento

directo del soporte estructurado con la suspensión de la fase activa, y el recubrimiento previo con un “primer” antes de emplear la suspensión de la fase activa [16]. Antes de realizar el recubrimiento, el óxido ACMnFO1 fue molido en un molino de bolas a 400rpm durante 5h para obtener tamaños de partícula de 27 μm . La distribución del

tamaño de partícula se determinó en un analizador láser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument.

Se preparó una suspensión al 12% del catalizador ACMnFO1.0 molido con 2.1% de polivinilalcohol, 8.4% de nyacol (20% de alumina coloidal) y 77.5% de agua para realizar los recubrimientos.

Los monolitos fueron luego sumergidos en la suspensión por 1 min y retirados a una velocidad de 3cm min^{-1} ; el exceso de suspensión fue eliminado por centrifugación a 400rpm por 3min y secados a 120°C por 1h después de cada inmersión para un total de 7 u 8 inmersiones. Finalmente, los monolitos recubiertos fueron calcinados a 500°C por 2h para obtener el catalizador **M-Mn**.

Para mejorar la adherencia de la suspensión en el monolito, se realizó un recubrimiento con Nyacol puro (alumina coloidal que actúa como “primer”) antes de emplear la suspensión de ACMnFO1. Para esto, el monolito fue sumergido durante 1 min en la suspensión de Nyacol, secado a 120°C por 1h y calcinado a 500°C por 2h. Posteriormente, se realizó el recubrimiento con la suspensión de ACMnFO1 siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para obtener el material **M-Ny-Mn**.

Con el fin de conocer el pH adecuado para ajustar la suspensión, se realizaron medidas de potencial vs pH en el óxido mixto ACMnFO1. Las medidas del punto isoeléctrico se llevaron a cabo en un Zeta Meter System 3.0, empleando 20mg de ACMnFO1 disperso en 250 ml de una solución 0.001 M de KCl y el pH se ajustó empleando soluciones de KOH y HCl 0.01M.

El test de adherencia se realizó con el fin de conocer la pérdida de peso de los monolitos. Para esto, los monolitos recubiertos se sumergieron en 25mL de éter de petróleo y se llevaron a un baño de ultrasonido durante 30 min. Posteriormente, los monolitos fueron secados a 120°C por 1h y calcinados a 500°C durante 2h. Las pérdidas de peso de los recubrimientos fueron calculadas por la diferencia de peso del monolito [14].

La morfología de los materiales estructurados se evaluó con SEM empleando un equipo HITACHI S-2700 con voltaje de 15kV.

5.2.3 Reacción de oxidación sobre el material estructurado

Con el fin de evaluar el desempeño catalítico del monolito y el catalizador en polvo, los materiales fueron ensayados en la reacción de oxidación del 2-propanol. El sistema de reacción y las condiciones empleadas corresponden a las descritas en la **sección 4.2.7** del capítulo 4.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Oxidación catalítica de la mezcla de COVs

Teniendo en cuenta el buen desempeño catalítico que presentan los óxidos mixtos en la oxidación de los compuestos individuales, se evalúan en la oxidación de una mezcla binaria de tolueno y 2-propanol.

En la **Figura 5-2** se presenta la distribución de productos obtenida en la oxidación individual de tolueno (250ppm) y 2-propanol (250ppm) sobre el óxido ACMnF00.56 el cual fue seleccionado como el mejor catalizador entre todos los materiales sintetizados en este trabajo. En la oxidación del alcohol se observa la desaparición del 2-propanol conforme se da la generación de CO₂, acetona y agua como únicos productos de la reacción. La señal correspondiente al propeno (m/z= 41) no muestra cambios en el rango de temperatura evaluado, por lo que su producción durante la reacción de oxidación es insignificante. En el caso del tolueno, se aprecia la combustión completa hasta agua y CO₂ sin la aparición de productos intermediarios. Los productos presentados en esta figura corresponden a los hallados con todos los óxidos evaluados, sin importar el método de síntesis empleado.

En las **Figuras 5-3** y **5-4** aparece la distribución de especies obtenida de la mezcla tolueno- 2-propanol sobre los óxidos mixtos de Mn y Co preparados por autocombustión y coprecipitación respectivamente. Se aprecia la formación de CO₂, acetona, propeno y agua (no mostrada) como productos de la oxidación de los componentes de la mezcla en donde es evidente que la acetona y el propeno son intermediarios de la oxidación del 2-propanol.

Los resultados evidencian el “efecto de la mezcla” que afecta la selectividad de los productos obtenidos. En la oxidación individual del alcohol se tiene la formación única de la acetona como producto de la reacción de deshidrogenación, sin embargo, en la oxidación del 2-propanol en presencia del tolueno se promueve la formación de propeno como producto de la deshidratación del 2 propanol, lo que pone en evidencia el efecto inhibitorio que ejerce el compuesto aromático sobre el alcohol ya que fomenta la formación de un compuesto más difícil de oxidar como es el propeno. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por otros autores para la oxidación de una mezcla de 2-propanol con un compuesto aromático [17].

El efecto que tiene una mezcla de COVs sobre la selectividad de los productos obtenidos es reportado por Musialik-Piotrowska et al. [18] quienes evaluaron el comportamiento catalítico de peroskitas en mezclas de tolueno con compuestos oxigenados (acetona, acetato de etilo y acetato de butilo). Los autores encontraron que el tolueno inhibe enormemente la oxidación de los compuestos oxigenados por aumentar las temperaturas de conversión y aumentar la producción de subproductos.

De otro lado, los resultados muestran que la temperatura a la cual la mezcla de COVs alcanza una conversión total a CO_2 depende del compuesto más difícil de oxidar que en este caso, resulta ser el propeno. Sólo hasta que este compuesto se oxida completamente, la conversión alcanza el 100% a CO_2 .

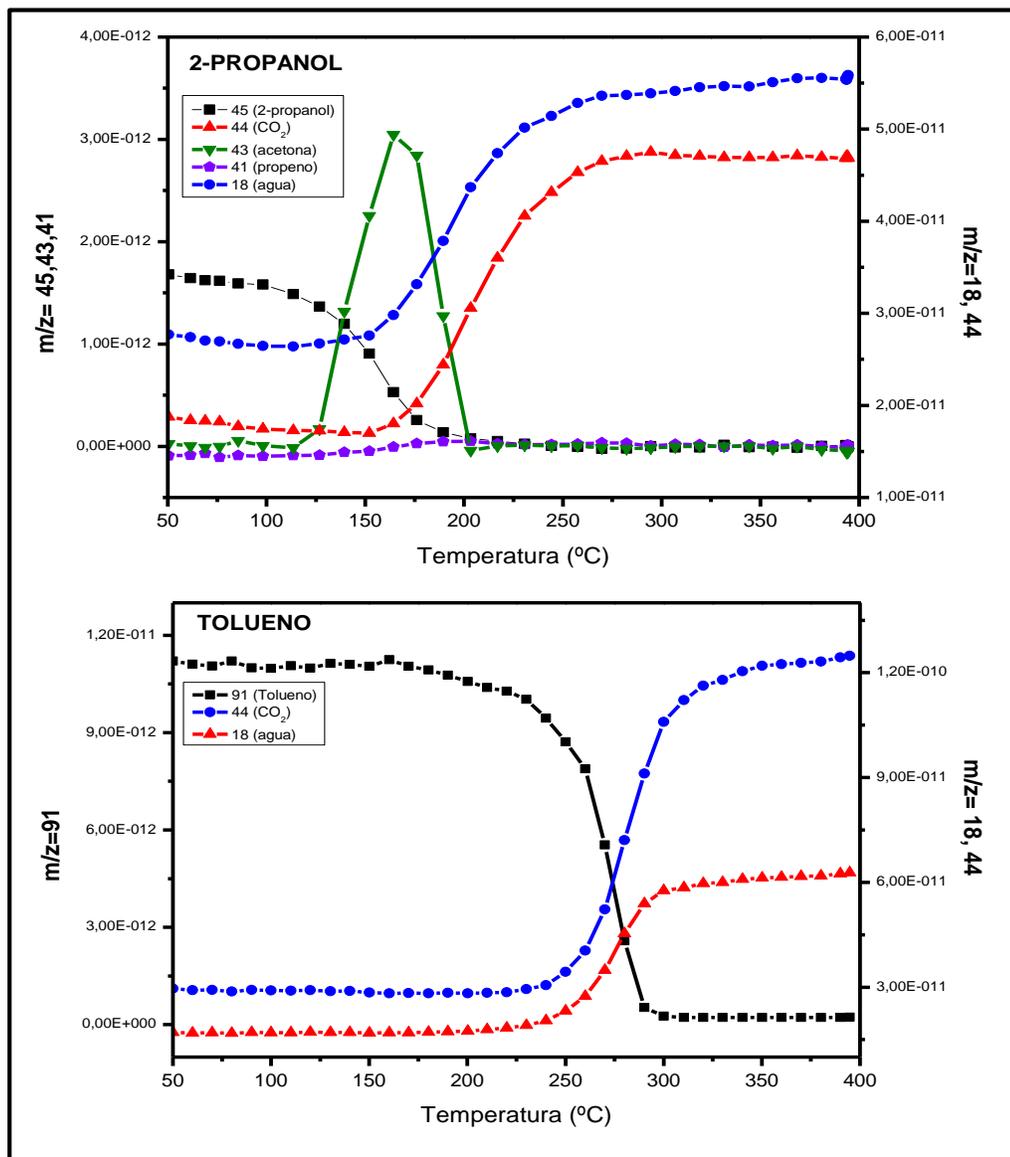


Figura 5-2. Distribución de especies de la oxidación individual de 2-propanol y tolueno sobre ACMnF00.56

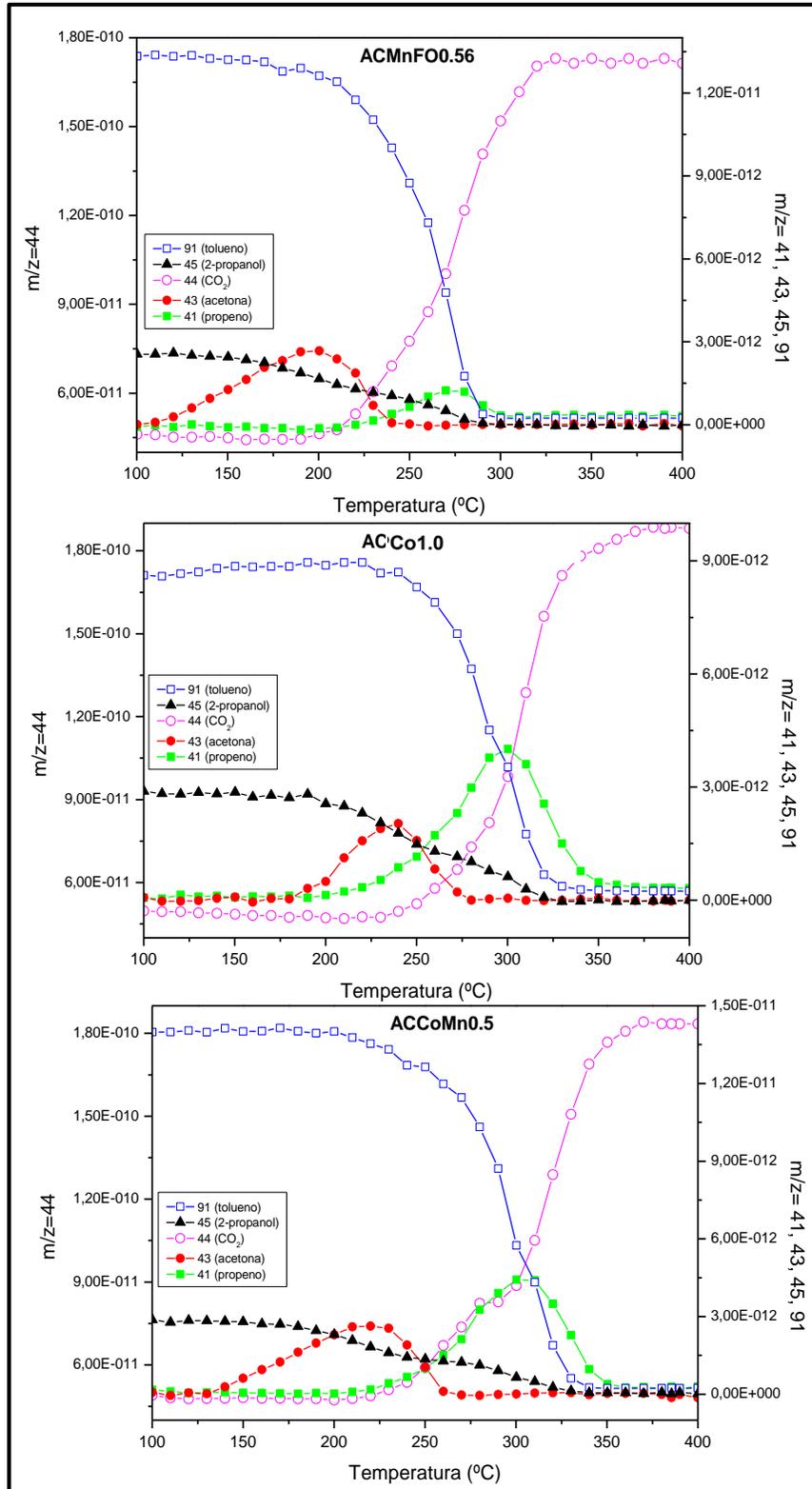


Figura 5-3. Evolución de especies durante la oxidación de la mezcla de 2-propanol y tolueno sobre los óxidos mixtos obtenidos por autocombustión

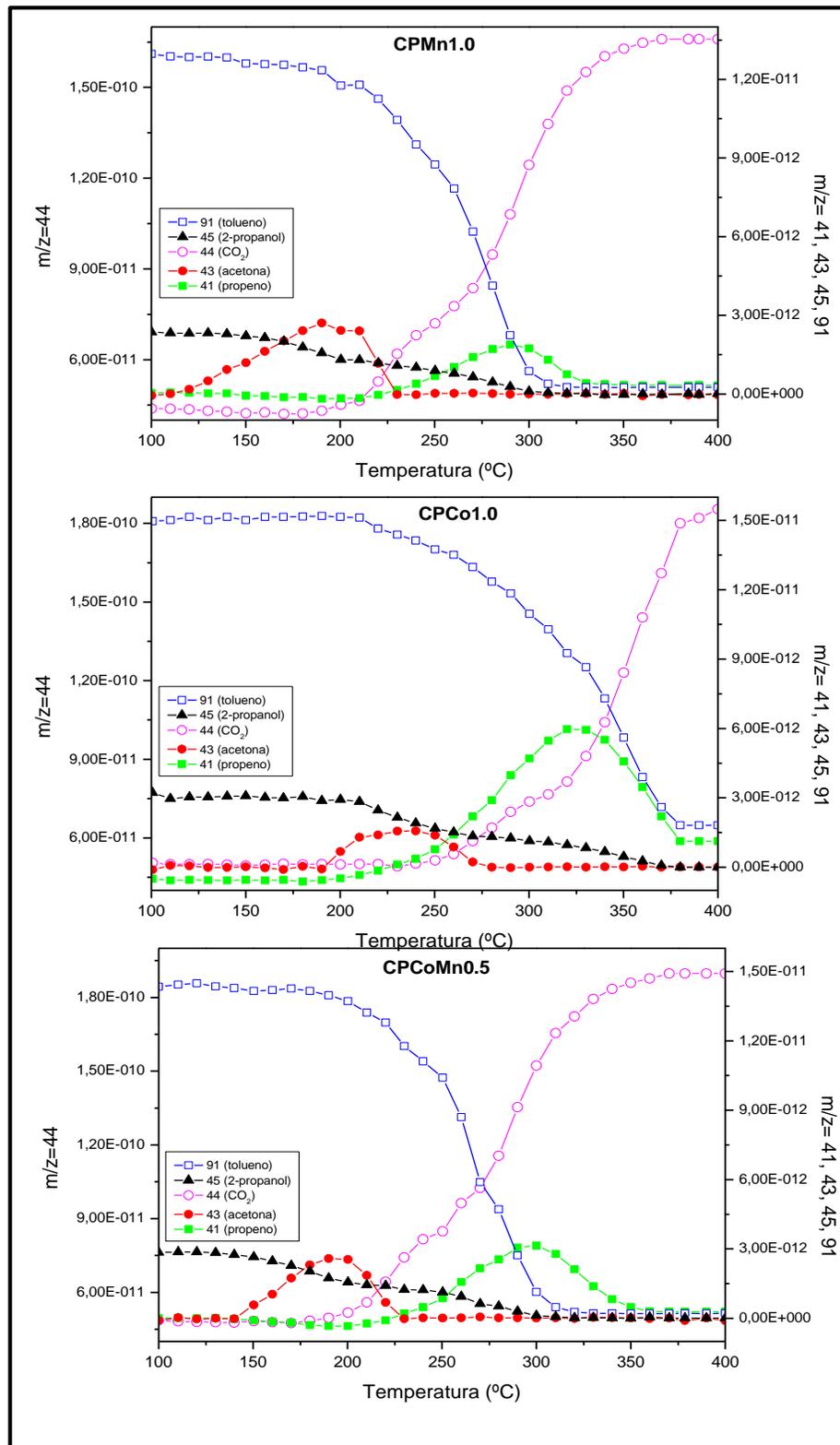


Figura 5-4. Evolución de especies durante la oxidación de la mezcla de 2-propanol y tolueno sobre los óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación

Se encuentra bien establecido que la adsorción de COVs sobre la superficie del catalizador es gobernada por la polaridad de la molécula [3]. En el caso del 2-propanol y el tolueno se espera que el alcohol se adsorba más fuertemente sobre la superficie de los óxidos y por lo tanto, que las temperaturas requeridas para su conversión sean menores. Los resultados obtenidos en la oxidación individual del tolueno y 2-propanol demuestran que en efecto, el alcohol requiere temperaturas más bajas para iniciar su conversión ($\sim 60^{\circ}\text{C}$) que las correspondientes para el aromático ($\sim 150^{\circ}\text{C}$). Este comportamiento también es evidenciado en la mezcla de los COVs ya que la conversión del 2-propanol inicia a temperaturas inferiores que las requeridas para oxidar el tolueno.

En la oxidación individual del alcohol (**Figura 5-2**) el CO_2 formado es producto de la oxidación directa del 2-propanol y de la oxidación de la acetona ya que si todo el alcohol fuera transformado hasta acetona y esta oxidada posteriormente hasta CO_2 , se esperaría que la temperatura a la cual ocurre la producción máxima de acetona fuera la misma donde se logra la mínima concentración de 2-propanol, sin embargo, este comportamiento no ocurre, lo que demuestra que sólo una parte del alcohol es convertida hasta acetona.

De manera general, de las figuras de distribución de especies (**Figuras 5-3 y 5-4**) se aprecia que a temperaturas menores de $\sim 250^{\circ}\text{C}$ una fracción del 2-propanol se oxida hasta acetona mientras que la parte faltante forma propeno como el producto de la deshidratación del alcohol. Este fenómeno se atribuye a una competencia por los oxígenos superficiales del catalizador (adsorbidos o de la red) por parte de los dos COVs, en donde es evidente que el tolueno presenta mayor afinidad por los oxígenos del catalizador favoreciendo su conversión e inhibiendo la oxidación completa del 2-propanol y promoviendo la formación del propeno. Es así que la conversión total a CO_2 sólo es alcanzada una vez que el propeno se ha transformado y a su vez, esta molécula es convertida sólo cuando el tolueno ha sido oxidado totalmente. Al comparar la cantidad de propeno producido sobre los catalizadores (intensidad de la señal $m/z=41$) se aprecia que los óxidos de manganeso ACMnF00.56 y CPMn1.0 presentan la menor formación de propeno en comparación con los óxidos de Co ACo1.0 y CCo1.0 y por tanto, su requerimiento energético es superior para alcanzar la oxidación completa de la mezcla.

Con el fin de comparar el comportamiento catalítico de los óxidos mixtos en la oxidación individual y de la mezcla de los COVs, se obtuvieron las curvas light-off transformando las señales $m/z=45$ y 91, en conversión y se emplearon los valores de T_{50} y T_{90} (temperatura necesaria para alcanzar el 50% y 90% de conversión de cada COV solo y en la mezcla) como medida de actividad (**Figura 5-5**).

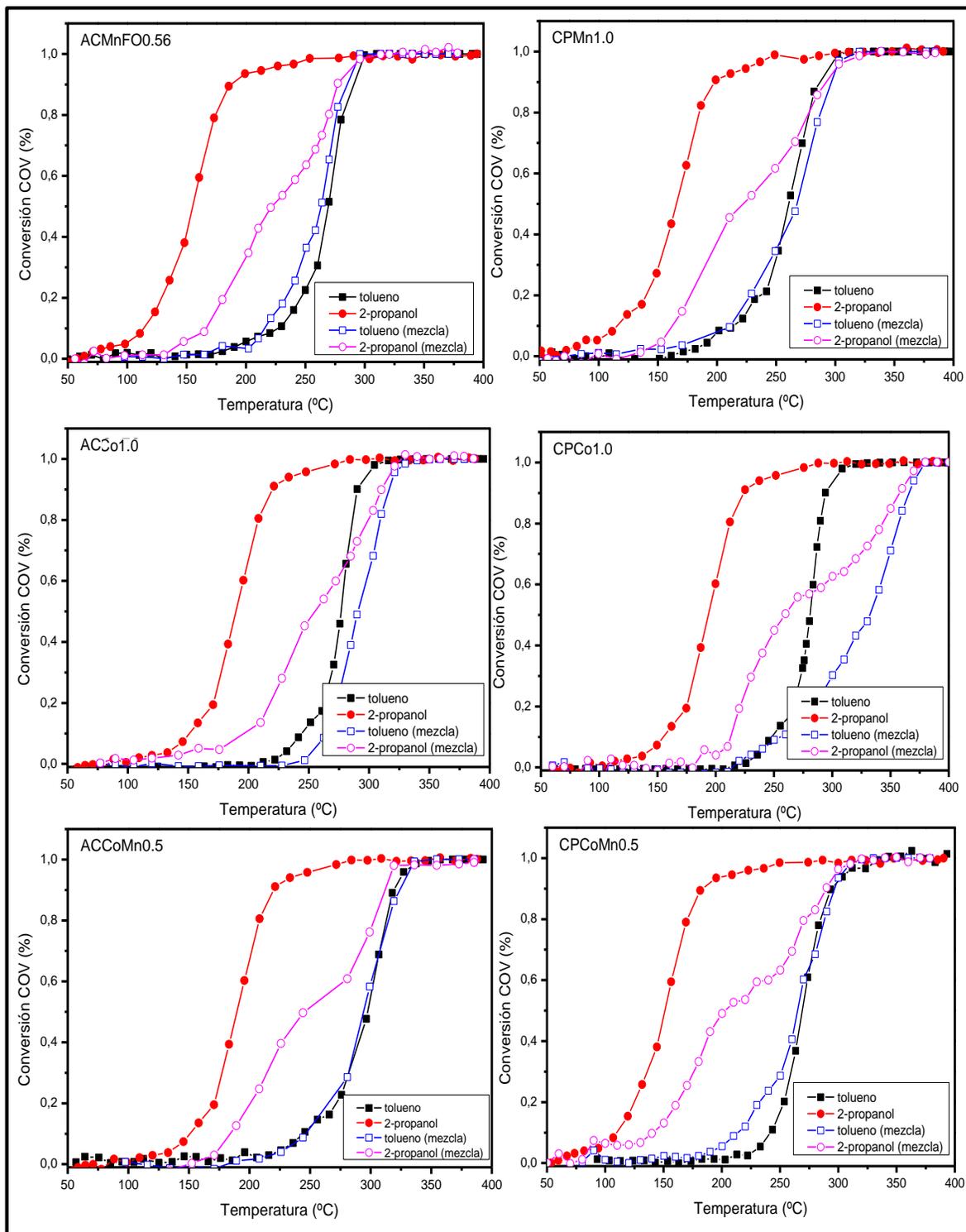


Figura 5-5. Conversión de tolueno y 2-propanol individual y de su mezcla binaria

Las curvas de conversión indican el fuerte efecto inhibitorio que ejerce el tolueno sobre el 2-propanol ya que aumenta alrededor de 100°C las temperaturas de conversión del alcohol cuando es oxidado en la mezcla con el tolueno. De otro lado, se observa que el 2-propanol no tiene un efecto significativo en la oxidación del tolueno ya que el alcohol inicia su conversión a temperaturas menores que las de la conversión del tolueno. Adicionalmente, se resalta que aunque en el rango de oxidación del tolueno se encuentra presente el propeno (producto de la conversión de acetona) este subproducto no afecta el comportamiento catalítico de los óxidos mixtos en la oxidación del tolueno en la mezcla respecto al individual. Teniendo en cuenta que en el intervalo de conversión del tolueno, el 2-propanol se ha convertido a acetona y propeno, el comportamiento de la mezcla corresponde a la misma de tolueno-propeno y acetona. Los valores de T_{90} y T_{50} de la conversión de los COVs en la mezcla e individualmente son resumidos en la **Tabla 5-1**.

Los resultados de la **Tabla 5-1** confirman que la presencia de tolueno en la mezcla retarda la oxidación total del 2-propanol aumentando las temperaturas de oxidación, en comparación con la oxidación individual del mismo.

Aunque en la distribución de especies de la mezcla de COVs se observó que a bajas temperaturas el 2-propanol se oxida fácilmente a través de la vía de la acetona, aún en presencia del tolueno debido a que el aromático requiere temperaturas más elevadas para comenzar su oxidación, de la tabla se aprecia que el tolueno desplaza a mayores valores la temperatura necesaria para alcanzar la máxima concentración de acetona respecto a la máxima temperatura de formación cuando se tiene el 2-propanol solo, confirmando nuevamente el efecto inhibitorio del tolueno sobre el alcohol. Adicionalmente, se verifica que los óxidos que presentan las mayores temperaturas de formación de propeno (ACCo1.0, CPCo1.0 y ACCoMn0.5) son los materiales que presentan las mayores temperaturas de conversión de los COVs en la mezcla y por tanto, presentan el más bajo desempeño catalítico cuando se trata de mezclas de contaminantes.

Con el fin de comparar el desempeño catalítico entre todos los catalizadores (de Mn y Co), en la **Figura 5-6** se muestra la conversión completa de la mezcla de COVs hacia CO_2 .

De la figura y de las temperaturas necesarias para alcanzar el 100% de conversión a CO_2 (**Tabla 5-1**) se aprecia que el orden de actividad de los óxidos mixtos sigue el orden decreciente $\text{ACMnFO0.56} > \text{CPCoMn0.5} = \text{CPMn1.0} > \text{ACCo1.0} > \text{ACCoMn0.5} > \text{CPCo1.0}$, secuencia que está en total correspondencia con los valores de OSC indicados en la misma tabla por lo que puede afirmarse que el desempeño catalítico de los óxidos mixtos en la oxidación de las mezclas depende fundamentalmente de las propiedades redox del material tal y como ocurre con la oxidación individual de los COVs evaluados en el presente trabajo.

Tabla 5-1. Temperaturas de conversión de los COVs individuales y en la mezcla binaria de COVs sobre los óxidos mixtos de manganeso y cobalto

Sólido	Conversión de tolueno				Conversión de 2-propanol							100% Conversión a CO ₂ mezcla	OSC ($\mu\text{mol/g}$) ^a
	Individual		Mezcla		Individual			Mezcla					
	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Acetona T _{máxima} (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Acetona T _{máxima} (°C)	Propeno T _{máxima} (°C)	T (°C)	
ACMnFO0.56	290	268	280	264	190	156	160	278	220	198	266	340	4.9
ACCo1.0	290	277	316	290	215	186	206	305	240	238	300	370	1.7
ACCoMn0.5	318	296	320	298	215	190	196	318	250	224	304	370	3.3
CPMn1.0	282	260	292	266	200	165	176	290	220	196	290	360	3.8
CPCo1.0	294	280	366	330	215	190	210	358	260	236	326	>400	1.3
CPCoMn0.5	300	276	298	270	180	150	158	290	200	194	294	360	4.6

^a capacidad de almacenamiento de oxígeno determinada a la temperatura a la cual se alcanza el 100% de conversión a CO₂ en la mezcla

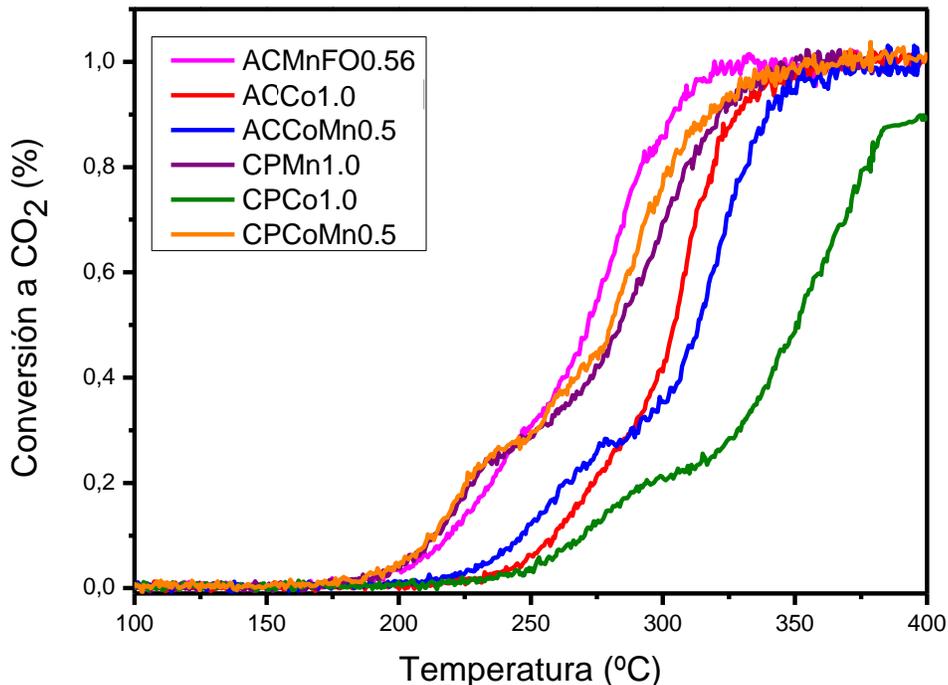


Figura 5-6. Conversión a CO₂ de la mezcla tolueno y 2-propanol sobre los óxidos mixtos de Mn y/o Co

5.3.2 Caracterización del material estructurado

Los catalizadores sintetizados por autocombustión son materiales altamente activos en la oxidación de COVs de diferente reactividad y las propiedades de los óxidos de manganeso se promueven por el empleo de este método de síntesis. Teniendo presente este resultado, se realizó un estudio preliminar del comportamiento catalítico de un óxido de manganeso sintetizado por autocombustión soportado sobre un material estructurado como un monolito metálico de FeCrAlloy.

Para seleccionar el pH de la suspensión se realizaron medidas de potencial zeta del óxido ACMnFO01. El punto isoeléctrico del catalizador es 10.2. El valor más alto del potencial fue de 36mV para un pH de 5, por lo que las suspensiones se prepararon ajustando un pH de 5 con HNO₃ diluido, el cual es un valor alejado del punto isoeléctrico del catalizador. De esta manera, se incrementa la repulsión entre las partículas previniendo su aglomeración y obteniendo suspensiones más estables [14]. La **Figura 5-7** presenta la evolución de la masa de la suspensión retenida sobre el monolito, en función de los recubrimientos realizados. El número de recubrimientos realizados es función de la masa de fase activa que se requiere soportar sobre los monolitos.

Se obtuvieron alrededor de 0.180g de ACMnFO1 después del proceso de calcinación sobre los materiales estructurados como se indica en la **Tabla 5- 2**. Esta masa es muy cercana a la empleada cuando se tiene el catalizador de manganeso en polvo para la oxidación catalítica del 2-propanol.

La **Figura 5-7** muestra que la presencia de Nyacol disminuye ligeramente la masa de suspensión retenida durante el primer y segundo recubrimiento. Este comportamiento se atribuye a una pérdida de rugosidad de la superficie del FeCrAlloy calcinado cuando se emplea un “primer”, lo que hace más difícil la retención de la suspensión de ACMnFO1 sobre el monolito [16]. Sin embargo, esta tendencia cambia a partir del tercer recubrimiento en donde la masa aumenta con el número de inmersiones.

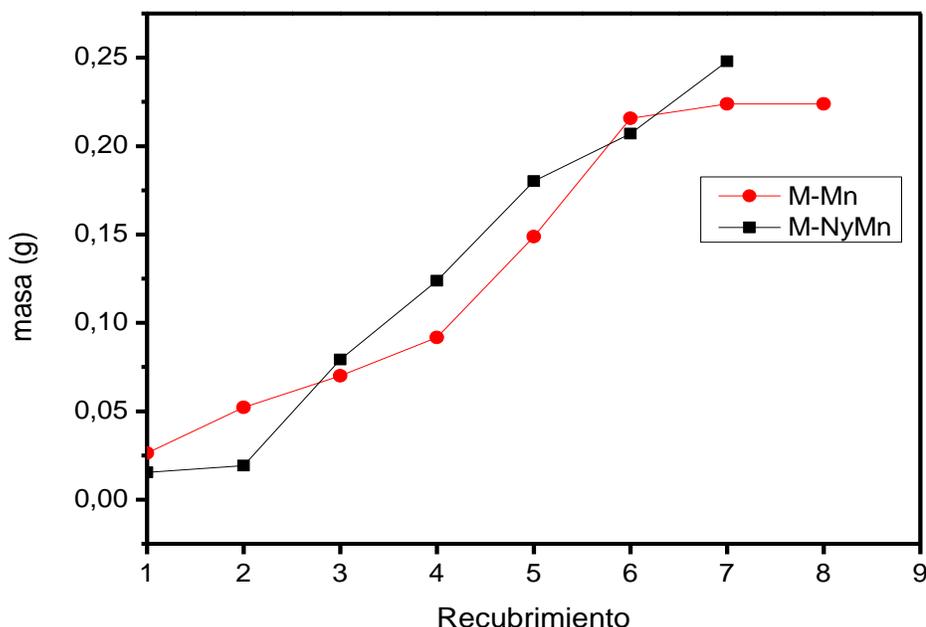


Figura 5-7 Inmersiones realizadas vs masa de suspensión retenida sobre los monolitos

Adicionalmente en la **Tabla 5-2** se muestra los resultados obtenidos después del test de adherencia, en donde se registra el efecto benéfico del empleo de un primer el cual genera un aumento en la adherencia de la fase activa sobre el monolito.

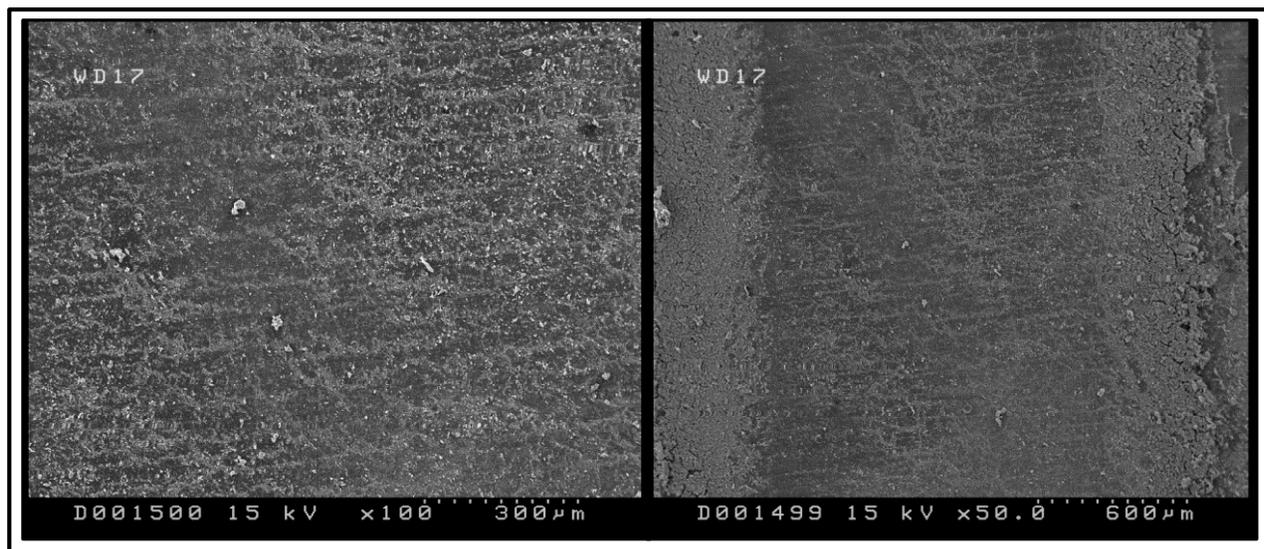
La **Figura 5-8** muestra la micrografía SEM de M-NyMn después del proceso de calcinación donde se aprecia un recubrimiento exitoso del monolito con el catalizador ACMnFO1. Asimismo, la **Figura 5-9** presenta la apariencia de los materiales estructurados finales después de realizar los recubrimientos con la suspensión de ACMnFO1 y su posterior calcinación a 500°C por dos horas.

Tabla 5-2. Masa de catalizador retenida después de calcinar a 500°C y test de adherencia

Catalizador	Masa catalizador (g)	Masa Nyacol (g) (Ny)	% adherencia
M-Mn	0,186	-----	60
M-NyMn	0,187	0,032	78

La **Figura 5-10** muestra la distribución de productos de la oxidación del 2- propanol sobre ACMnFO1 en polvo la cual es semejante a la obtenida para el material estructurado evidenciándose la formación de acetona, CO₂ y agua como productos finales de la oxidación total del 2-propanol. El 100% de conversión del 2-propanol sobre M-NyMn se alcanza a una temperatura de 300 °C y las temperaturas requeridas para alcanzar el 50% y 90% de conversión del COV (**Tabla 5-3**) son las mismas que con el catalizador en polvo (**Figura 5-11**).

Estos resultados demuestran que la actividad catalítica del óxido mixto ACMnFO1 en la oxidación del 2-propanol se conserva en el monolito, y que el desempeño catalítico no disminuye por soportar el catalizador sobre un sistema estructurado tal y como ha sido reportado para otros sistemas en literatura [19, 20].

**Figura 5-8.** Micrografías SEM de la superficie de los monolitos

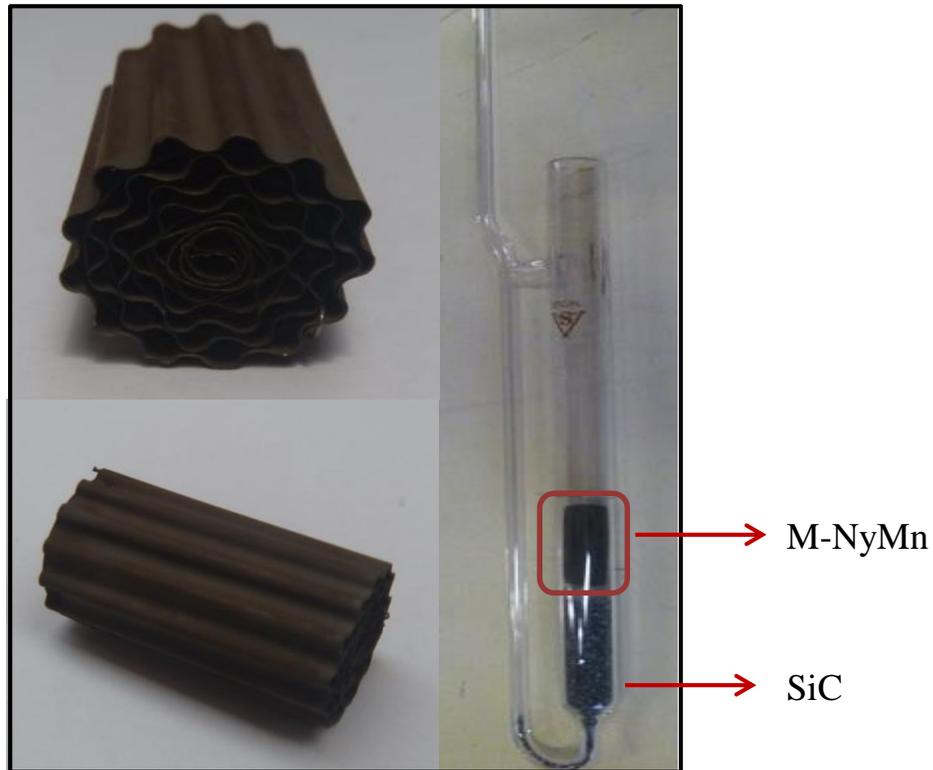


Figura 5-9. Apariencia del monolito M-NyMn de FeCrAlloy calcinado y montaje en el reactor de lecho fijo

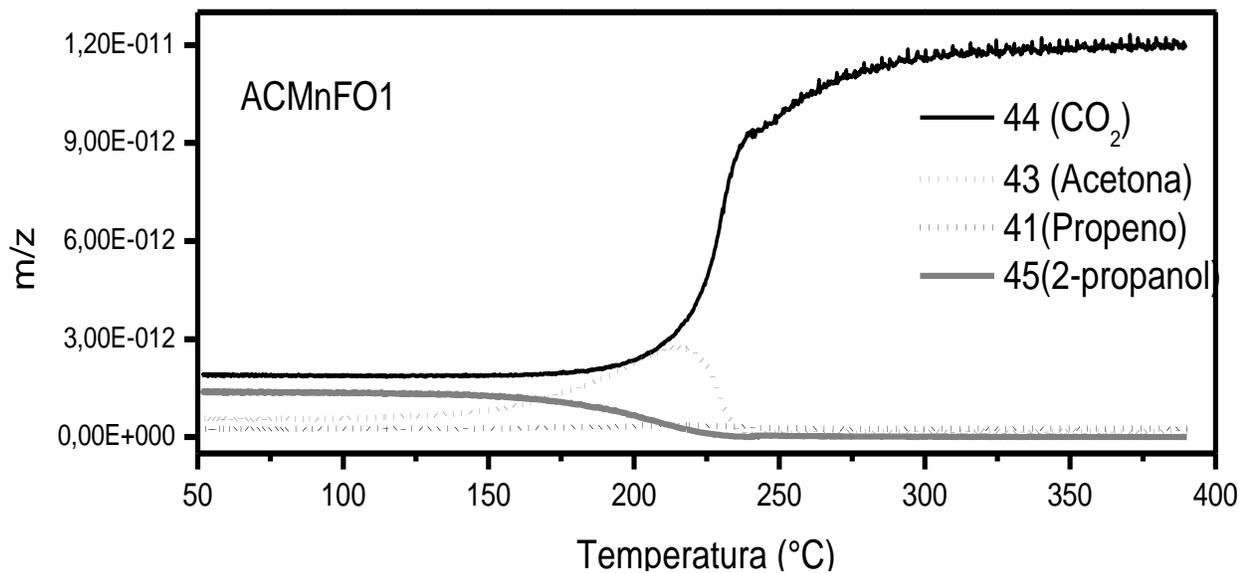
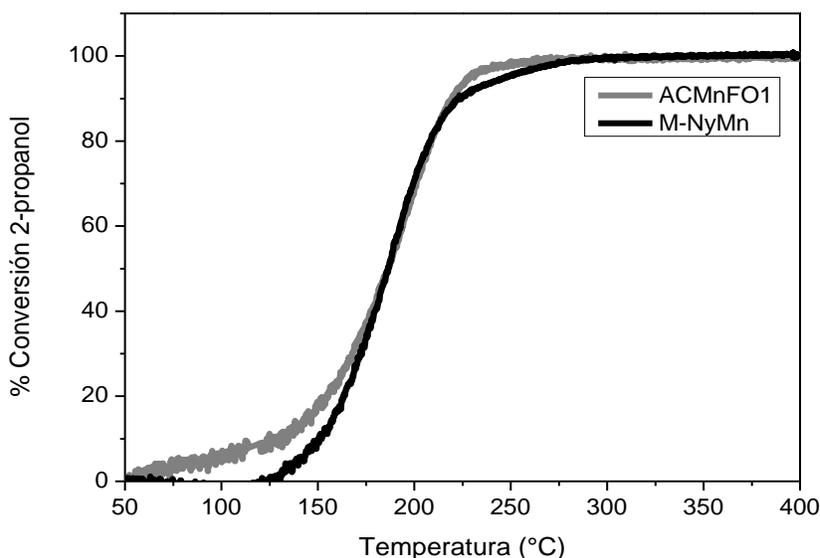


Figura 5-10. Distribución de productos de la oxidación del 2-propanol sobre ACMnFO1 en polvo

Tabla 5-3. Temperaturas de conversión del 2-propanol sobre catalizadores de Mn en polvo y estructurado

Sólido	Oxidación del 2-propanol				
	Conversión		Conversión a CO ₂		Acetona
	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _M (°C)
ACMnFO1	186	220	220	254	196
M-NyMn	190	220	220	270	200

**Figura 5-11.** Conversión del 2-propanol sobre los catalizadores en polvo y el catalizador estructurado

Con el fin de evaluar la estabilidad del catalizador estructurado se realizó un test durante 10 horas a 240°C, temperatura a la cual se alcanza alrededor del 80% de conversión a CO₂. De la **Figura 5-12** se aprecia que después de las 10 horas de reacción, el catalizador estructurado disminuye en un 10% su conversión hacia CO₂, sin embargo, después de activar a 400°C nuevamente con aire y realizar el ensayo catalítico, el sistema recupera su actividad y presenta un comportamiento similar al del catalizador en polvo (**Figura 5-13**) con valores de T₉₀ y T₅₀ en la conversión hacia CO₂ de 262°C y 228°C para el catalizador en polvo y de 270°C y 222°C para el catalizador estructurado.

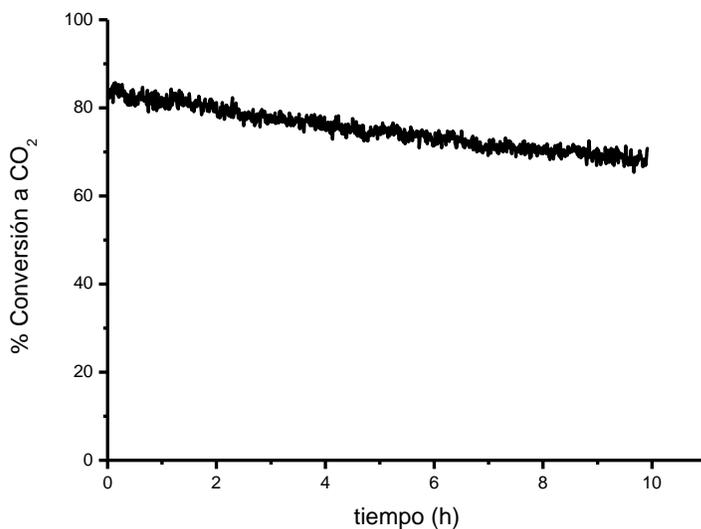


Figura 5-12. Test de estabilidad del material estructurado

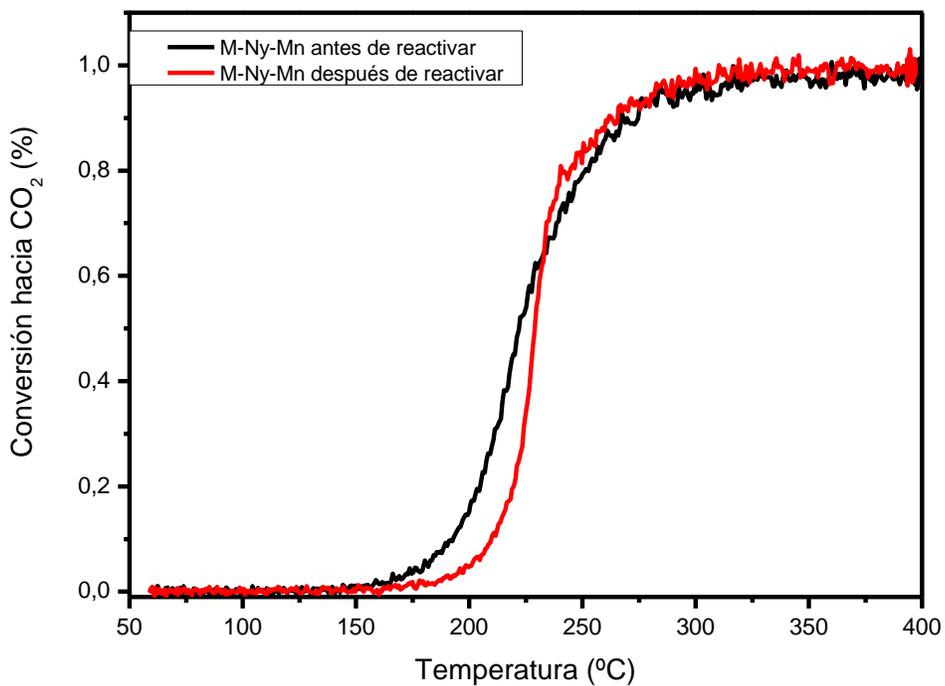


Figura 5-13. Desempeño catalítico del material estructurado antes y después de la re-activación después de 10 h de uso

Los resultados encontrados en el estudio preliminar sobre el sistema estructurado del óxido de manganeso soportado sobre un monolito de FeCrAlloy sugiere que los óxidos preparados por autocombustión son materiales promisorios para ser estructurados empleados en reacciones de oxidación.

5.4 Conclusiones

Los óxidos mixtos son apropiados para tratar emisiones con mezclas de COVs en donde la temperatura de conversión total, dependerá fundamentalmente del compuesto más difícil de oxidar.

El tolueno afecta la oxidación del 2-propanol desplazando alrededor de 100°C las temperaturas de conversión del alcohol cuando se tiene la mezcla de COVs.

La presencia de tolueno afecta la selectividad del 2-propanol promoviendo la formación de propeno a altas temperaturas.

La oxidación del tolueno no es afectada por la presencia del 2-propanol.

El efecto inhibitorio presentado en la mezcla de COVs puede ser atribuido a una competencia de los COVs por las especies de oxígeno presentes en el catalizador (adsorbidas o de la red del óxido).

El desempeño catalítico en la oxidación total de la mezcla binaria de tolueno y 2-propanol es dependiente de las propiedades redox del sólido por lo que los catalizadores que presentan los mayores valores de OSC exhiben las menores temperaturas de conversión.

Los catalizadores ACMnFO0.56 , CPCoMn0.5 y CPMn1.0 son los más eficientes en la oxidación total de la mezcla de COVs (tolueno y 2-propanol).

El empleo de alumina coloidal sobre FeCrAlloy mejora la adherencia del óxido de manganeso en un 30% respecto al material sin la presencia de Nyacol.

El óxido de manganeso ACMnFO1 sobre el monolito de FeCrAlloy, presenta un desempeño catalítico comparable al mismo en polvo, lo que permite prever su potencial para ser empleado como fase activa en materiales estructurados para reacciones de oxidación de diferentes COVs.

5.5 Referencias

1. Bastos, S.S.T., S.A.C. Carabineiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.J. Delgado, and J.L. Figueiredo, *Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold*. *Catalysis Today*, 2012. **180**(1): p. 148-154.
2. Domínguez, M.I., M. Sánchez, M.A. Centeno, M. Montes, and J.A. Odriozola, *2-Propanol oxidation over gold supported catalysts coated ceramic foams prepared from stainless steel wastes*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007. **277**(1-2): p. 145-154.
3. Agüero, F.N., B.P. Barbero, L. Gambaro, and L.E. Cadús, *Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnOx/Al2O3 catalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **91**(1-2): p. 108-112.
4. T.Gtareto, I. Legorburu, and M. Montes, in *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. 2008, CYTED: Madrid, España.
5. Tsou, J., P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão, and J.L. Figueiredo, *Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. **57**(2): p. 117-123.
6. He, C., P. Li, J. Cheng, Z.-P. Hao, and Z.-P. Xu, *A Comprehensive Study of Deep Catalytic Oxidation of Benzene, Toluene, Ethyl Acetate, and their Mixtures over Pd/ZSM-5 Catalyst: Mutual Effects and Kinetics*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010. **209**(1-4): p. 365-376.
7. Burgos, N., M.a. Paulis, M. Mirari Antxustegi, and M. Montes, *Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al2O3/Al monoliths*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. **38**(4): p. 251-258.
8. Santos, V.P., M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, and J.L. Figueiredo, *Mixture effects during the oxidation of toluene, ethyl acetate and ethanol over a cryptomelane catalyst*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **185**(2-3): p. 1236-1240.
9. Blasin-Aubé, V., J. Belkouch, and L. Monceaux, *General study of catalytic oxidation of various VOCs over La0.8Sr0.2MnO3+x perovskite catalyst—influence of mixture*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **43**(2): p. 175-186.
10. Heck, R.M., S. Gulati, and R.J. Farrauto, *The application of monoliths for gas phase catalytic reactions*. *Chemical Engineering Journal*, 2001. **82**(1-3): p. 149-156.
11. Cybulski, A. and J.A. Moulijn, *Monoliths in Heterogeneous Catalysis*. *Catalysis Reviews*, 1994. **36**(2): p. 179-270.
12. Ivanova, S., A. Pérez, M.Á. Centeno, and J.A. Odriozola, *Chapter 9 - Structured Catalysts for Volatile Organic Compound Removal*, in *New and Future Developments in Catalysis*, S.L. Suib, Editor. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 233-256.
13. Burgos García, N., *Tesis Doctoral: Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) con monolitos mecánicos* in *Departamento de Química Aplicada*. 2000, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea
14. Agüero, F.N., B.P. Barbero, L.C. Almeida, M. Montes, and L.E. Cadús, *MnOx supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **166**(1): p. 218-223.
15. Pérez, H., P. Navarro, and M. Montes, *Deposition of SBA-15 layers on Fecralloy monoliths by washcoating*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **158**(2): p. 325-332.
16. Barbero, B.P., L. Costa-Almeida, O. Sanz, M.R. Morales, L.E. Cadus, and M. Montes, *Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **139**(2): p. 430-435.

17. Beauchet, R., P. Magnoux, and J. Mijoin, *Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) mixture (isopropanol/o-xylene) on zeolite catalysts*. *Catalysis Today*, 2007. **124**(3-4): p. 118-123.
18. Musialik-Piotrowska, A. and K. Syczewska, *Combustion of volatile organic compounds in two-component mixtures over monolithic perovskite catalysts*. *Catalysis Today*, 2000. **59**(3-4): p. 269-278.
19. Sanabria, N.R., P. Ávila, M. Yates, S.B. Rasmussen, R. Molina, and S. Moreno, *Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites*. *Applied Clay Science*, 2010. **47**(3-4): p. 283-289.
20. Ciambelli, P., V. Palma, S.F. Tikhov, V.A. Sadykov, L.A. Isupova, and L. Lisi, *Catalytic activity of powder and monolith perovskites in methane combustion*. *Catalysis Today*, 1999. **47**(1-4): p. 199-207.

Conclusiones

El presente trabajo se orientó al estudio de óxidos mixtos de Mn y Co sintetizados por las metodologías de autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación catalítica de diversos COVs.

De acuerdo a los resultados obtenidos, este trabajo permite plantear las siguientes conclusiones generales:

El incremento de la relación Mn/Mg en óxidos de Mn-Mg-Al sintetizados por autocombustión mejora las propiedades redox, la movilidad de oxígeno y disminuye las temperaturas de conversión necesarias para la oxidación de tolueno. El valor óptimo de la relación Mn/Mg corresponde a 1.0.

La relación combustible/ oxidante (C/O) define en últimas las propiedades texturales, óxido-reductoras y catalíticas de los óxidos de manganeso obtenidos por autocombustión, siendo la relación C/O=0.56 la que permite generar materiales con las mejores características.

A través de la autocombustión es posible obtener catalizadores de Mn y Co con buena dispersión y distribución de las fases activas y que conserven la relación $M^{2+}/Al^{3+}=3.0$, característica de óxidos provenientes de precursores tipo hidrotalcita, con la ventaja adicional de requerir menores tiempos de síntesis (~ 5h) que los necesarios en la coprecipitación (~ 48h).

Se obtuvieron óxidos mixtos de Mn, Co y Co-Mn a través de la descomposición térmica de precursores tipo hidrotalcita con relaciones $M^{2+}/Al^{3+}=3.0$, $Mn^{2+}/Mg^{2+}=1.0$ y $Co^{2+}/Mn^{3+}=0.5$. Estos óxidos fueron activos en la oxidación total de tolueno.

La incorporación del 1% de Ce como promotor aumenta las propiedades redox, la movilidad de oxígeno y disminuye el tamaño de partícula del óxido de manganeso obtenido por coprecipitación. Sin embargo, no se evidencia un efecto importante sobre las propiedades finales del óxido de manganeso obtenido por autocombustión.

Los resultados reflejan la influencia determinante del método de síntesis sobre las propiedades redox, la capacidad de almacenamiento de oxígeno y la movilidad del mismo en los óxidos mixtos que contienen manganeso. Sin embargo, sobre óxidos de cobalto las características de los materiales son similares e independientes de la estrategia de síntesis empleada.

Todos los catalizadores son activos en la oxidación de tolueno, acetato de etilo y 2-propanol. La tendencia de reactividad de los COVs (en términos de la conversión a

CO₂) observada fue: acetato de etilo > 2-propanol > tolueno siendo los óxidos mixtos ACMnFO0.56 y CPCoMn0.5 los que presentan mejor desempeño catalítico.

Los óxidos mixtos que contienen manganeso evidenciaron la presencia de más especies de oxígeno lábiles y disponibles para participar en las reacciones de oxidación. Por su parte, los óxidos mixtos de cobalto, exhiben la mejor movilidad de oxígeno de todos los materiales. No obstante, un balance en la capacidad de almacenamiento de oxígeno y una óptima movilidad es requerida en la oxidación de COVs.

Existe una relación directa entre las propiedades óxido-reductoras, la movilidad de oxígeno y el desempeño catalítico de los materiales, revelada por los resultados de TPR-H₂, TPD-O₂, OSC, OSCC y la reacción de oxidación de los tres COVs.

El comportamiento catalítico de los sólidos difiere si el reactivo lo constituye un COV individual o una mezcla. El óxido ACMnFO0.56 fue el catalizador más activo en la oxidación individual de tolueno y de 2-propanol así como en la mezcla de los mismos.

Los óxidos mixtos obtenidos por autocombustión son materiales promisorios para ser soportados en sistemas estructurados, presentando una actividad semejante en la oxidación del 2-propanol cuando se tiene el sólido en polvo y soportado.

El método de autocombustión permitió la obtención de materiales en mucho menor tiempo de síntesis, con buenas propiedades óxido-reductoras, estructurales y catalíticas y que además, presentan un alto espectro de aplicación en la eliminación de diferentes COVs, lo que resulta de gran importancia a nivel industrial.

Productos asociados

Los resultados producto del presente trabajo de tesis doctoral han sido publicados y algunos se encuentran actualmente en evaluación o en preparación. Estos productos se relacionan a continuación:

- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R.,* “**Catalytic oxidation of VOCs on MnMgAlOx mixed oxides obtained by auto-combustion**” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 398 (2015) 358-367.
-
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R.,* “**Cooperative effect of the Co-Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method**”. *Applied Catalysis A.* 492 (2015) 48-59.
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R.,* “**Catalizadores de manganeso en la oxidación del 2-propanol**” *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ACCEFYN).* Aprobado.
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R.,* “**Oxygen storage capacity and oxygen mobility of Co-Mn-Mg-Al mixed oxides and their relation in the VOC oxidation reaction**” *Catalyst.* Sometido. Invitación número especial sobre COVs. *Catalyst*
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R.,* “**Oxidación catalítica de tolueno y 2-propanol sobre óxidos mixtos de Mn y Co obtenidos por coprecipitación**” *Revista Colombiana de Química.* Vol. 42. núm. 1 (2013) 38-43.
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R.,* “**Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene**”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 370 (2013) 167– 174
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R.,* “**Óxido mixto de Co-Mg-Al en la oxidación de COVs**”. *Revista de Investigaciones – Universidad del Quindío (Col.)* 2013, 24(1), 49-58.

- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R., Síntesis de óxidos de cobalto por autocombustión y coprecipitación para la oxidación de tolueno.* XXIII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis. Santa Fe - Argentina. 2-9 de Septiembre de 2012.
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R., Manganese incorporation method over catalysts for oxidation VOCs.* 7th World Congress on Oxidation Catalysis. Saint Louis- Missouri- EE.UU. 9 – 12 de junio de 2013
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R., Óxido mixto Co-Mg-Al obtenido por autocombustión para la oxidación de COVs.* VIII Simposio Colombiano de Catálisis (SICCAT) – VI Simposio de Química Aplicada (SIQUIA) 2013. Armenia-Colombia. 11 – 13 de Septiembre de 2013
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R., Oxidación de COVs sobre óxidos de Mn-Mg-Al obtenidos por autocombustión.* Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'13). Sevilla – España. 26 - 28 de junio de 2013
- *Castaño, M.H.; Moreno, S.; Molina, R., Incorporación de Ce en óxidos mixtos de manganeso obtenidos por autocombustión y coprecipitación.* XXIV CICAT–Congreso Iberoamericano de Catálisis. Medellín-Colombia. 15-19 septiembre

