



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

---

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA  
DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUCTURADOS PARA LA  
DESCOMPOSICIÓN DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

---

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

---

PRESENTA

**MANUEL DAVID DELGADO VIGIL**

DIRECTORES DE TESIS

**DRA. VIRGINIA H. COLLINS MARTINEZ  
DR. ALEJANDRO LÓPEZ ORTIZ**

CHIHUAHUA, CHIH.

DICIEMBRE 2008

## **Dedicatoria**

*Para las personas creyentes,  
Dios esta al principio; para  
los científicos, al final de  
todas las reflexiones.*

*Max Planck*

*A mis Padres y Hermanas*

*Bertha Oralia, Filiberto, Xóchitl Angélica e Isaura Azucena*

## **Agradecimientos**

*A Dios por todo lo que me ha dado y tener la oportunidad de terminar este trabajo.*

*A mi madre y hermanas por apoyarme.*

*A mis asesores de tesis:*

*Dra. Virginia H. Collins Martínez.*

*Dr. Alejandro López Ortiz.*

*Por permitirme colaborar con ellos y compartir sus conocimientos, lo cual me hizo salir adelante con el trabajo de tesis.*

*Al M. en C. Daniel Lardizábal por su apoyo en análisis térmico.*

*Al Dr. Francisco Paraguay Delgado por el apoyo en microscopía electrónica de transmisión.*

*Al M. en C. Enrique Torres Moya por los análisis de difracción de rayos X.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada.*

*Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por abrirme sus puertas.*

*A mis compañeros del CIMAV: Vanessa Guzmán, Thelma de Los Ríos, Laura Gamboa, María Isela Sosa, Miguel Ángel Escobedo, Alfonso Herrera, Claudine Marín, José Tovar, Javier Gómez, Leonel Hernández, la compañera de biblioteca Mary Mendoza.*

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>10</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2 Fabricación industrial de peróxido de hidrógeno.</b> .....	<b>13</b>
1.2.1 Acidificación de peróxido de bario .....	13
1.2.2 Electrólisis de ácido sulfúrico o sulfato de amonio. ....	14
1.2.3 Antraquinona/antrahidroquinona.....	14
1.2.4 Proceso Shell basado en 2-propanol.....	16
<b>1.3 Usos del peróxido de hidrógeno</b> .....	<b>16</b>
1.3.1 Purificación química.....	17
1.3.1.1 Productos de petróleo.....	18
1.3.1.2 Químicos orgánicos. ....	18
1.3.1.3 Aceites, grasas y ceras.....	19
1.3.1.4 Polímeros.....	19
1.3.1.5 Ácidos inorgánicos y sales.....	19
1.3.2 Pulpa y papel .....	20
1.3.3 Hidrometalurgia y acabados metálicos. ....	21
1.3.4 Aplicaciones ambientales. ....	21
<b>1.4 Destrucción de peróxido de hidrógeno de efluentes.</b> .....	<b>22</b>
<b>1.5 Tipos de materiales catalíticos para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	<b>27</b>
<b>1.5.1 Mecanismo de reacción</b> .....	<b>27</b>
<b>1.6 Óxidos metálicos no-estequiométricos como catalizadores</b> .....	<b>28</b>
<b>1.7 Catalizadores nanoestructurados</b> .....	<b>29</b>
1.7.1 Preparación de catalizadores nanoestructurados.....	30
1.7.1.1 Microemulsión.....	30
1.7.1.2 Método solvotérmico .....	31
1.7.1.3 Irradiación gama .....	31
1.7.1.4 Proceso polirol. ....	31
1.7.1.5 Métodos sol-gel.....	32
1.7.1.6 Aleación mecánica.....	32
1.7.1.7 Síntesis por precipitación.....	33
<b>1.8 Justificación</b> .....	<b>33</b>
<b>1.9 Hipótesis</b> .....	<b>34</b>
<b>1.10 Objetivo General</b> .....	<b>35</b>
1.10.1 Objetivos Específicos.....	35

<b>2</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
<b>2.1</b>	<b>Reactivos</b>	<b>36</b>
2.1.1	Síntesis de Catalizadores	36
2.1.2	Catalizadores Comerciales	36
2.1.3	Actividad Catalítica	36
<b>2.2</b>	<b>EQUIPO Y MATERIALES</b>	<b>36</b>
<b>2.3</b>	<b>Síntesis</b>	<b>37</b>
2.3.1	Óxido de Manganeso	37
2.3.1.1	MnO <sub>x</sub> -Car	37
2.3.1.2	MnO <sub>x</sub> -Hid	37
2.3.2	Óxido de Cobalto	38
2.3.2.1	CoO <sub>x</sub> -Car	38
2.3.2.2	CoO <sub>x</sub> -Hid	38
2.3.3	Óxido de Níquel	38
2.3.3.1	NiO-Hid1	38
2.3.3.2	NiO-Hid2	38
<b>2.4</b>	<b>Técnicas de Caracterización</b>	<b>39</b>
<b>2.5</b>	<b>Actividad Catalítica</b>	<b>40</b>
<b>2.6</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>Fase Cristalina (Difracción de rayos X)</b>	<b>42</b>
<b>3.2</b>	<b>Propiedades Texturales</b>	<b>44</b>
3.2.1	Morfología y Tamaño de Partícula	44
3.2.2	Distribución de Tamaño de Partícula	49
3.2.3	Porosidad y Área Superficial Específica	54
3.2.4	Tamaño de Cristal	58
<b>3.3</b>	<b>Oxígeno No- estequiométrico</b>	<b>60</b>
<b>3.4</b>	<b>Actividad catalítica</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>PROPUESTA PARA TRABAJO FUTURO</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>PRODUCCIÓN CIENTÍFICA</b>	<b>72</b>

## Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno y del agua .....	12
Tabla 2. Purificación de químicos orgánicos.....	18
Tabla 3. Purificación de aceites, grasas y ceras.....	19
Tabla 4. Remoción de peróxido residual en pH ácido.....	25
Tabla 5. Remoción de peróxido residual en pH neutro.....	26
Tabla 6. Remoción de peróxido residual en pH alcalino.....	26
Tabla 7. Nomenclatura para cada uno de los óxidos estudiados.....	41
Tabla 8. Análisis elemental por EDS de cada catalizador estudiado.....	49
Tabla 9. Propiedades texturales.....	59
Tabla 10. Oxígeno no-estequiométrico en los óxidos de cobalto.....	61
Tabla 11. Oxígeno no-estequiométrico en los óxidos de níquel.....	62
Tabla 12. Constantes de velocidad por gramo e intrínseca, y oxígeno no estequiométrico.....	65

## Índice de Figuras

Figura 1. Proceso de auto oxidación de antrahidroquinona para la manufactura de peróxido de hidrógeno acuoso.....	15
Figura 2. Diagrama esquemático del proceso de la antraquinona.....	15
Figura 3. Proceso Shell para la producción de peróxido de hidrógeno acuoso.....	16
Figura 4. Usos del Peróxido de Hidrógeno.....	17
Figura 5. Peróxidos residuales: remoción y destrucción.....	25
Figura 6. Esquema general del arreglo utilizado en la síntesis de catalizadores.....	39
Figura 7. Arreglo experimental para evaluar la actividad catalítica de los óxidos metálicos en la descomposición de $H_2O_2$ .....	41
Figura 8. Patrones de difracción de los óxidos de manganeso estudiados.....	42
Figura 9. Patrones de difracción de los óxidos de cobalto estudiados.....	43
Figura 10. Patrones de difracción de los óxidos de níquel estudiados.....	44
Figura 11. Imágenes SEM de las partículas del catalizador $MnO_2$ -Com.....	45
Figura 12. Imágenes SEM de las partículas del catalizador $MnO_x$ -Car.....	45
Figura 13. Imágenes SEM de las partículas del catalizador $MnO_x$ -Hid.....	46
Figura 14. Imágenes SEM de las partículas del catalizador $Co_3O_4$ -Com.....	46
Figura 15. Imágenes SEM de las partículas del catalizador $Co_3O_4$ -Car.....	46
Figura 16. Imágenes SEM de las partículas del catalizador $Co_3O_4$ -Hid.....	47
Figura 17. Imágenes SEM de las partículas del catalizador NiO-Com.....	47

Figura 18. Imágenes SEM de las partículas del catalizador NiO-Hid1.....	48
Figura 19. Imágenes SEM de las partículas del catalizador NiO-Hid2.....	48
Figura 20. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del MnO <sub>2</sub> -Com.....	50
Figura 21. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del MnO <sub>x</sub> -Car.....	50
Figura 22. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del MnO <sub>x</sub> -Hid.....	51
Figura 23. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Com.....	51
Figura 24. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Car.....	52
Figura 25. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Hid.....	52
Figura 26. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del NiO-Com.....	53
Figura 27. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del NiO-Hid1.....	53
Figura 28. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del NiO-Hid2.....	53
Figura 29. Isotherma de adsorción MnO <sub>2</sub> -Com.....	54
Figura 30. Isotherma de adsorción MnO <sub>x</sub> -Car.....	54
Figura 31. Isotherma de adsorción MnO <sub>x</sub> -Hid.....	55

Figura 32. Isotherma de adsorción $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Com.....	55
Figura 33. Isotherma de adsorción $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Car.....	56
Figura 34. Isotherma de adsorción $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Hid.....	56
Figura 35. Isotherma de adsorción NiO-Com.....	57
Figura 36. Isotherma de adsorción NiO-Hid1.....	57
Figura 37. Isotherma de adsorción NiO-Hid2.....	58
Figura 38. Reducciones de los óxidos de cobalto estudiados.....	60
Figura 39. Reducciones de los óxidos de níquel estudiados.....	62
Figura 40. Constantes de velocidad de la reacción de descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ catalizada por $\text{MnO}_x$ -Car y $\text{MnO}_x$ -Hid.....	63
Figura 41. Constantes de velocidad de la reacción de descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ catalizada por $\text{MnO}_2$ -Com.....	63
Figura 42. Constantes de velocidad de la reacción de descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ catalizada por óxidos de cobalto.....	64
Figura 43. Constantes de velocidad de la reacción de descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ catalizada por óxidos de níquel.....	64

## RESUMEN

Las especies peroxígeno (especies que contienen el grupo peroxo ó peróxido  $O^{-1}$ , como el peróxido de hidrógeno y ácido peracético) por su contenido de oxígeno activo, se utilizan como agentes oxidantes poderosos capaces de destruir muchos de los contaminantes en efluentes acuosos para dar productos inocuos o fácilmente biodegradables, por lo que pueden proporcionar una solución eficaz para la prevención y disminución de la contaminación.

Por razones de seguridad es necesario destruir estas especies de peróxido sin reaccionar en la solución o efluente antes de descargar y antes de cualquier proceso de concentración o recuperación de productos. Una forma eficaz de hacerlo es por medio de algún agente de descomposición, esto es, un catalizador; entre los más conocidos se encuentran el platino y plata, pero debido a su alto costo, actualmente se pueden utilizar materiales más económicos que tienen una actividad considerable, entre estos se encuentran los óxidos metálicos, cuya principal desventaja es que generalmente se recomienda su dopaje, ya que se requiere formar pares iónicos ( $Me^{+n}- Me^{+n+1}$ ) que favorezcan la movilidad electrónica y por lo tanto la actividad catalítica.

En función a lo anterior se determina la necesidad de seguir estudiando este tipo de materiales para incrementar su actividad sin la necesidad de doparlos. Esta investigación tiene como hipótesis que los óxidos de metales de transición nanoestructurados calcinados a baja temperatura (300 – 400 °C) contienen oxígeno no-estequiométrico, lo que da lugar a que estos materiales posean mayor cantidad de pares iónicos o presenten fases con valencias mixtas (lo que hará el efecto del dopaje) originando catalizadores que tengan mayor actividad hacia la reacción de descomposición de  $H_2O_2$  comparada con la que exhiben los óxidos puros comerciales. Y como objetivo sintetizar, caracterizar y evaluar óxidos nanométricos de manganeso, cobalto y níquel para la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno.

Se sintetizaron tres series de catalizadores de óxidos de metales de transición: Mn, Co y Ni; por el método de precipitación, se utilizaron dos precipitantes para cada metal, siendo estos  $Na_2CO_3$ ,  $NH_4OH$  y  $KOH$ . La actividad de estos materiales se evaluó por gasometría de la descomposición del peróxido de hidrógeno, midiendo el oxígeno liberado y obteniendo la cinética de la reacción. Los óxidos obtenidos que tienen mayor cantidad de oxígeno que el estequiométrico, presentaron una actividad catalítica igual o superior a catalizadores dopados reportados en la literatura.

Como principal aportación en este trabajo se concluye que los óxidos que contienen oxígeno en mayor cantidad al estequiométrico son los que presentan mayor actividad hacia la descomposición de  $H_2O_2$ , este comportamiento se puede asociar a que cuentan con mayor porción de pares iónicos, principales responsables de la actividad catalítica en las reacciones redox.

# 1 INTRODUCCIÓN

El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) fue descubierto por Thenard en 1818. Empezó su comercialización desde finales del siglo XIX. Entre los principales usos se encuentran la purificación química, blanqueo de pulpa y papel, hidrometalurgia y además, por su acción bactericida, el peróxido de hidrógeno (al 3%) se usa como antiséptico.

A la fecha, se ha generado considerable desarrollo en los métodos de fabricación; por auto oxidación de antraquinonas sustituidas y por oxidación parcial de otros compuestos orgánicos.

El peróxido de hidrógeno puro es un líquido claro, miscible con el agua en todas las proporciones y soluble en muchos disolventes orgánicos en los cuales es soluble el agua.

Su estabilidad depende del grado de pureza. La descomposición del peróxido de hidrógeno concentrado muy puro, no estabilizado, no es mayor de 0.0008-0.0002% por hora a 50°C. Los principales factores que influyen en la descomposición son:

- Temperatura
- Catálisis de vestigios de ciertos cationes, que entre los más activos se encuentran los elementos que presentan más de una valencia, como el hierro, el cobre, el vanadio, el níquel, el cromo y el manganeso
- Materia suspendida, como partículas de polvo
- pH
- Radiación, en especial la de onda corta.

Como el agua, el peróxido de hidrógeno forma complejos cristalinos estables con sustancias orgánicas e inorgánicas y reemplaza al agua en sus sales de hidratación.

Algunos anhídridos inorgánicos u óxidos ácidos reaccionan con el peróxido de hidrógeno para formar peroxiácidos (perácidos inorgánicos o hidroxihidroperóxidos). Por ejemplo los ácidos persulfúrico ó peroxosulfúrico (Se puede manejar el prefijo peroxi ó peroxo); perfosfórico, percrómico, pervanádico, pertitánico, permolíbido y pertúngstico. Análogamente anhídridos orgánicos y ácidos orgánicos dan perácidos orgánicos (también llamados peroxiácidos); por ejemplo los ácidos perfórmico y peracético.

El peróxido de hidrógeno no es considerado sustancia tóxica, aunque produce una irritación considerable en los tejidos vivos. Las soluciones diluidas causan sensación de picor y blanqueo temporal de la piel; las soluciones concentradas, aún por muy breve contacto, producen ampollas blancas que no difieren de las quemaduras ordinarias [Kirk-Othmer, 1999].

## 1.1 Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno.

En la Tabla 1 se comparan algunas propiedades del peróxido de hidrógeno y del agua.

Tabla 1. Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno y del agua.

Propiedad	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Punto de fusión (°C)	-0.43	0.0
Punto de ebullición (°C)	150.2	100
Calor de fusión (J/gr)	368	334
Calor de vaporización (J/gr K) 25°C	1519	2443
Calor específico (J/gr K)		
Líquido (25°C)	2.629	4.182
Gas (25°C)	1.352	1.865
Densidad relativa (gr/cm <sup>3</sup> )		
0°C	1.4700	0.9998
20°C	1.4500	0.9980
25°C	1.4425	0.9971
Viscosidad (mPa s)		
0°C	1.819	1.792
20°C	1.249	1.002
Temperatura crítica (°C)	457	374.2
Presión crítica (MPa)	20.99	21.44
Índice de refracción ( $\eta^{20}_D$ )	1.4084	1.3330

El peróxido de hidrógeno y sus soluciones acuosas muy concentradas (> 65%) son solubles en varios solventes orgánicos, como los ésteres carboxílicos. No forma mezclas azeotrópicas y puede ser completamente separado por destilación.

Las reacciones de formación y descomposición del peróxido de hidrógeno, así como los datos de calor generado son muy importantes para su distribución, almacenamiento y manejo [Patnaik, 2003].



El peróxido de hidrógeno 100% puro normalmente es solo de interés académico y no se produce a escala industrial, aunque algunas aplicaciones potenciales pueden ser importantes en el futuro, por ejemplo la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA por sus siglas en inglés) ha mostrado gran interés en el uso de peróxido concentrado para la propulsión de cohetes, ya que el manejo de peróxido puro es inherentemente más seguro que el empleo del oxígeno líquido [Zhang, et al., 2007].

## 1.2 Fabricación industrial de peróxido de hidrógeno.

### 1.2.1 Acidificación de peróxido de bario.

La fabricación industrial de peróxido de hidrógeno puede remontarse hasta 1818 por el químico francés L.J. Thenard. Hizo reaccionar el peróxido de bario con ácido nítrico para producir una solución acuosa de peróxido de hidrógeno de baja concentración; el proceso puede ser mejorado utilizando ácido clorhídrico. El peróxido de hidrógeno se forma junto con cloruro de bario, los cuales son solubles en agua. El cloruro de bario es removido por precipitación con ácido sulfúrico. La Ruta de Thenard para la obtención de peróxido de hidrógeno sigue el siguiente esquema de reacciones:



La producción industrial por esta síntesis aún se utilizaba a mediados del siglo XX. Sin embargo, el proceso Thenard tiene algunas desventajas; primeramente solo pueden ser manufacturadas soluciones acuosas al 3%, tiene costos de producción muy altos y por último, la estabilidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es limitada debido a los altos niveles de impurezas [Samanta, 2008].

### 1.2.2 Electrólisis de ácido sulfúrico o sulfato de amonio.

Las desventajas del proceso Thenard fueron significativamente reducidas por el descubrimiento de Meidinger en 1853, donde el peróxido de hidrógeno puede formarse electrolíticamente a partir de ácido sulfúrico acuoso.

Berthelot más tarde demostró que el ácido peroxidisulfúrico ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) era un producto intermedio formado, el cual era subsecuentemente hidrolizado a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, a través de las siguientes reacciones [Jones, 1999].



En 1924, Reidel y Lowenstein usaron el sulfato de amonio en lugar de ácido sulfúrico y el resultante peroxidisulfato de amonio (Proceso Reidel – Lowenstein) o peroxidisulfato de potasio (Proceso Pietzsch-Adolph), el cual era hidrolizado a peróxido de hidrógeno. Como resultado de este proceso la producción de peróxido de hidrógeno 100% aumento a aproximadamente 35,000 toneladas métricas por año.

### 1.2.3 Antraquinona/antrahidroquinona.

En 1901, Manchot hizo un descubrimiento decisivo en la preparación industrial de peróxido de hidrógeno. Observó que compuestos auto-oxidables como las hidroquinonas o hidrazobencenos reaccionan bajo condiciones alcalinas para formar peróxidos. En 1932, Walton y Wilson propusieron producir peróxido de hidrógeno alternando oxidación y reducción de hidrazobencenos. Subsecuentemente, Pfeleiderer desarrolló un proceso para la autooxidación alcalina de hidrazobencenos para obtener peróxido de sodio y se utilizó amalgama de sodio para reducir el azobenceno.

Las desventajas asociadas con el proceso del azobenceno, es decir la hidrogenación del azobenceno con la amalgama de sodio y la oxidación del hidrazobenceno en solución alcalina, fueron resueltas por Riedl, quien empleo hidroquinonas polinucleares. Basados en los trabajos de Reidl y Pfeleiderer, BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik, por sus siglas en alemán) desarrolló, entre 1935 y 1945, el proceso de la antraquinona en una planta piloto.

En 1996, la capacidad mundial alcanzó  $1.3 \times 10^6$  toneladas métricas de peróxido de hidrógeno 100%. [Samanta, 2008].

La química subyacente del proceso de la antraquinona se muestra en la Figura 1 y un esquema de una planta de auto oxidación típica, se presenta en la Figura 2.

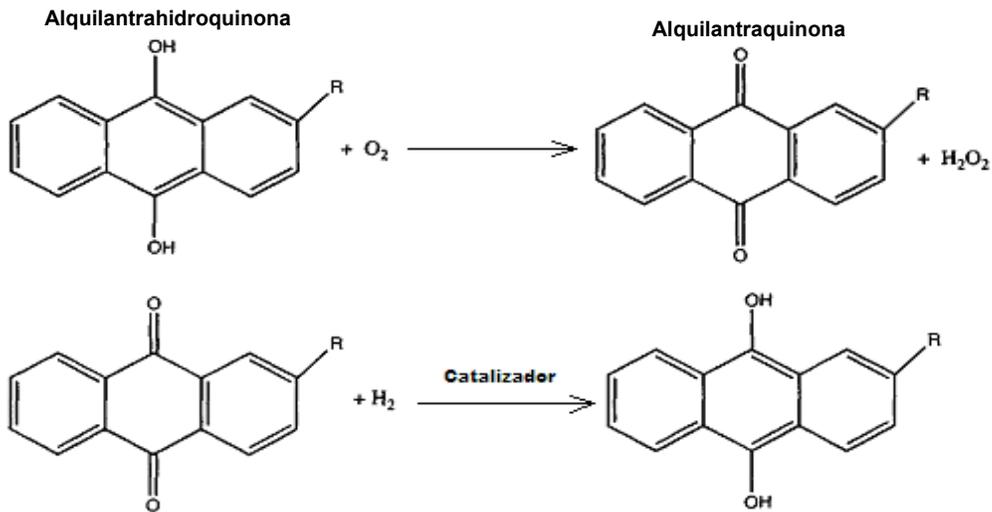


Figura 1. Proceso de auto oxidación de antrahidroquinona para la manufactura de peróxido de hidrógeno acuoso.

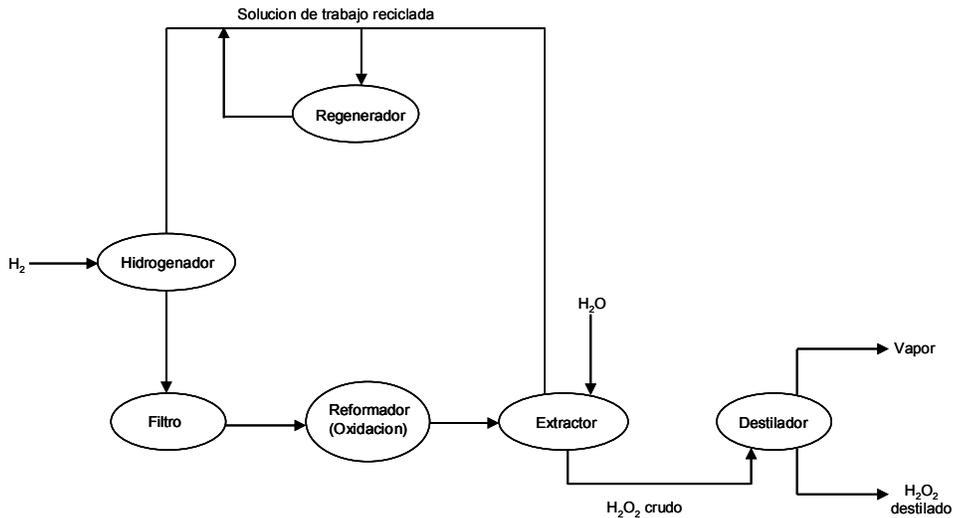


Figura 2. Diagrama esquemático del proceso de la antraquinona.

El seguimiento de los procesos de antraquinona básicamente son los mismos y pueden ser descritos como sigue:

La 2-alquilantraquinona es disuelta en un solvente adecuado (regenerador) que se hidrogena catalíticamente a la correspondiente 2-alquilantrahidroquinona. La solución de 2-alquilantraquinona es normalmente llamada el portador de la reacción o material de trabajo. Los portadores empleados industrialmente incluyen al 2-tert-amilantraquinona, 2-iso-sec-amilantraquinona y 2-etilantraquinona. La alquilantrahidroquinona es separada del catalizador de hidrogenación por filtración y oxidada con aire comprimido (reformación) para formar la alquilantraquinona, y simultáneamente peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno es entonces extraído de la solución de trabajo oxidada usando agua desmineralizada, y el extracto acuoso es entonces purificado y concentrado por fraccionamiento a la concentración deseada. Los procesos de la antraquinona, por consiguiente lleva a la formación de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno gaseosos [Samanta, 2008].

#### 1.2.4 Proceso Shell basado en 2-propanol.

Es un proceso de auto oxidación desarrollado por Shell Chemicals. El proceso fue descubierto en 1954 por Harris, quien mostró que la oxidación de alcoholes primarios y secundarios formaba peróxido de hidrógeno y el correspondiente aldehído o cetona (Figura 3).

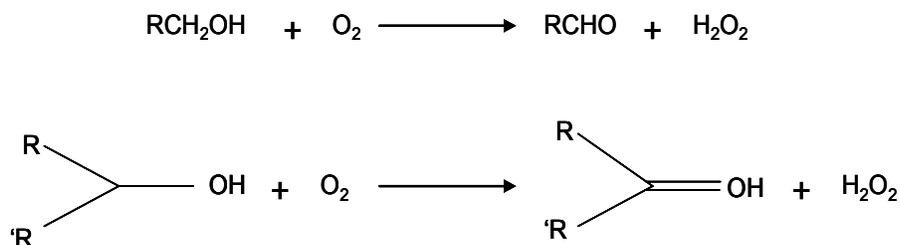


Figura 3. Proceso Shell para la producción de peróxido de hidrógeno acuoso.

La oxidación de 2-propanol en la fase líquida con oxígeno no requiere un catalizador especial, ya que es catalizada por una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno, el cual es alimentado en la corriente de 2-propanol. La reacción se lleva a cabo a 100°C y a 10 o 20 atmósferas de presión [Patnaik, 2003].

### 1.3 Usos del peróxido de hidrógeno.

Entre las principales áreas de aplicación de los peroxígenos ó percompuestos (especies que contienen el grupo peroxo ó peróxido  $\text{O}^{-1}$ ) que tienen un impacto significativo con respecto a problemas de tipo ambiental se encuentra: purificación química, blanqueo (pulpa y papel), extracción y separación de

metales (hidrometalurgia) y control de contaminantes (Figura 4) [Samanta, 2008].

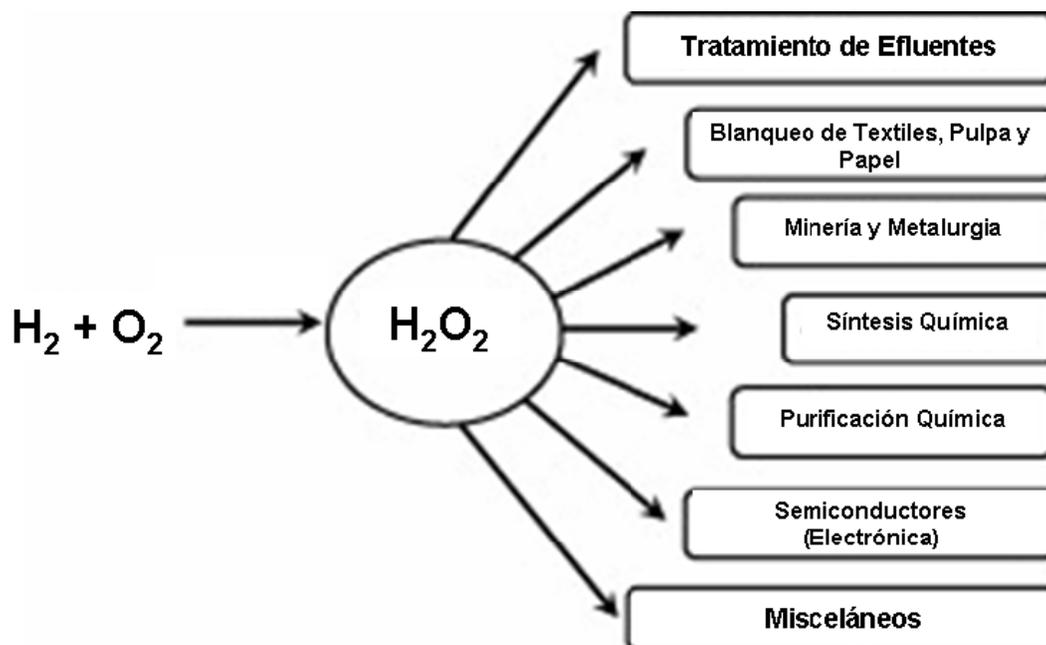


Figura 4. Usos del Peróxido de Hidrógeno.

### 1.3.1 Purificación química.

La variedad de químicos que requieren algún tipo de purificación es sumamente diversa: Remoción de color, subproductos, olor, etc. Se han utilizado materiales adsorbentes durante muchos años para la purificación de químicos. Tales como arcillas y aluminosilicatos sintéticos. La disposición o regeneración de estos adsorbentes es normalmente cara y generalmente es vista como un costoso inconveniente.

El peróxido de hidrógeno es el reactivo peroxígeno mas ampliamente utilizado para purificación química. El proceso de purificación puede llevarse a cabo en condiciones ácidas, alcalinas o neutras. El peróxido de hidrógeno también puede usarse como parte de otro proceso de purificación, por ejemplo en conjunción con el carbón es decolorante o como un agente oxidante secundario para otros químicos.

La purificación química por peroxígenos se lleva a cabo cuando el químico no puede purificarse fácilmente por otros métodos, como la destilación o la recristalización y cuando el propio químico es inerte al peroxígeno, es decir que la reacción principal ocurre con las impurezas. Varios tipos de compuestos han sido purificados con peroxígenos tales como productos de petróleo, químicos orgánicos, surfactantes, aceites naturales, ceras y gomas, azúcares naturales, almidones, polímeros, ácidos inorgánicos, sales, arcillas, talcos y minerales.

### 1.3.1.1 Productos de petróleo.

Los productos de petróleo necesitan ser decolorados, desodorizados y purificados. Los contaminantes principales se derivan de químicos presentes en el petróleo crudo o durante el procesamiento.

La clarificación de hidrocarburos después de la destilación a presión atmosférica se puede lograr usando peróxido de hidrógeno. La reducción en el olor de productos de petróleo se ha logrado por purificación química; el mayor contaminante son compuestos de azufre reducidos, los cuales pueden ser tratados con peroxígenos para dar compuestos oxidados, éstos pueden ser removidos por lavado con agua o destilación fraccionada [Jones, 1999].

### 1.3.1.2 Químicos orgánicos.

La purificación química de varios compuestos orgánicos usando peróxidos se conoce desde 1950. Anteriormente estas aplicaciones estaban restringidas a la purificación a gran escala, sin embargo, se han encontrado otras aplicaciones, principalmente en el tratamiento de productos intermedios o corrientes de reacción durante el proceso químico y en la limpieza de corrientes de reciclo. La Tabla 2 resume algunos compuestos orgánicos que se han purificado usando peroxígenos.

Tabla 2. Purificación de químicos orgánicos [Jones, 1999].

Material	Reactivo	Comentarios
Ácido acético	Ácido peracético	Corrientes de reciclado en la preparación de $\epsilon$ -caprolactona
Ácidos grasos	Peróxidos orgánicos (Peróxido metil etil cetona)	Mejorar estabilidad en color y oxidar
Anhídrido maleico	Peróxido de hidrógeno/ácido sulfúrico	Mejorar color
Glicerina	Peróxido de hidrógeno/solventes de bajo punto de ebullición con V, Mo, W, Ru o Cr como catalizador	Glicerina es destilada de los licores
Etanol	Peróxido de hidrógeno	Remoción de aldehído
Aspartame	Peróxido de hidrógeno acidificado (ácido formico/ácido clorhídrico)	Sustituto de azúcar
Carbón Activado	Peróxido de hidrógeno	Regeneración

### 1.3.1.3 Aceites, grasas y ceras.

Aceites, grasas y ceras se extraen de fuentes vegetales y animales, todos ellos requieren purificación debido a que contienen impurezas, olor y color. Estos últimos resultan de productos poli-insaturados y de oxidación aeróbica. La Tabla 3 muestra métodos usados para el blanqueo de aceites, grasas y ceras.

Tabla 3. Purificación de aceites, grasas y ceras.

Aceite, grasa o cera	Reactivo	Comentarios
Aceite de soya	Peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, clorato de sodio	Métodos desarrollados en 1940 y 1950
Trementina cruda sulfatada	Peróxido de hidrógeno catalizado con hierro a 70°C	Niveles de azufre caen dramáticamente
Grasa animal	Peroxígenos	-
Purificación de lanolina	Peróxido de hidrógeno y vapor a 110°C	Decolorado de la cera

Otros métodos empleados para refinar aceite natural incluye el uso de resinas de intercambio iónico. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno se emplea para regenerarlas [Rizzo, et al., 2008].

### 1.3.1.4 Polímeros.

La purificación química de polímeros se lleva a cabo para aumentar la estabilidad a largo plazo y para disminuir el color y el olor. El peróxido de hidrógeno se utiliza para obtener olefinas polifluorinadas transparentes, alcoholes polivinílicos y para mejorar el color del ácido polimaleico. También se emplea para eliminar trazas de iones metálicos o residuos de azufre y en la regeneración de resinas de intercambio catiónico y aniónico [Jones, 1999].

### 1.3.1.5 Ácidos inorgánicos y sales.

La purificación de sales inorgánicas y ácidos se lleva a cabo básicamente para cumplir con especificaciones de clientes o para limpiar corrientes de reacción en una planta. El peróxido de hidrógeno se ha utilizado en la producción de ácido fluoro silícico ( $H_2SiF_6$ ), óxido de zirconio, ácido bórico y fosfato de calcio. El arsénico y el flúor se remueven del fosfato de amonio usando peróxido de hidrógeno y de sales inorgánicas tales como sulfato de aluminio y sulfato

férrico. También puede ser aplicado junto con un floculante para purificar ácido fosfórico [Jones, 1999].

### **1.3.2 Pulpa y papel.**

La producción de papel es la mayor aplicación en crecimiento del peróxido de hidrógeno. Este crecimiento se ha manejado fundamentalmente por problemas medioambientales y una cantidad elevada de nuevas tecnologías se han desarrollado como respuesta a esta demanda.

Existen tres tipos de operaciones llevadas a cabo para producir papel: pulpa mecánica, química y papel reciclado. En la pulpa mecánica, la fuente de fibra, comúnmente astillas de madera son tratadas a temperatura y presión por encima de la temperatura de transición vítrea de la lignina, resultando en la separación de las fibras de celulosa.

Las pulpas químicas se producen por un proceso de cocción que involucra la digestión química de fragmentos de la lignina con nucleófilos de azufre, seguidos por una serie de pasos para remover la lignina e incrementar el brillo de la pulpa. Las pulpas son blanqueables y con alta resistencia, por lo que se usan en papeles de alta calidad. Los químicos de cocción son recuperados y reciclados.

El papel reciclado se produce por repulpado. Se destinta y limpia para su reuso. Para todas las clases de pulpa, se requiere de blanqueo para obtener productos blancos o casi blancos.

Los principales agentes blanqueadores utilizados son el peróxido de hidrógeno (oxidante) y ditionita de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_4$ ). El blanqueo oxidativo da un producto menos propenso a amarillarse y naturalmente, un efluente con menos demanda de oxígeno. El ácido peracético y peróxido de hidrógeno se emplean además para mejorar el brillo.

Tradicionalmente la lignina contenida en pulpas químicas ha sido reducida con tratamiento con cloro, seguido por una extracción alcalina y un número de pasos de blanqueo con hipoclorito y dióxido de cloro. Desde el descubrimiento de dioxinas en efluentes de plantas de blanqueo en 1986, existe presión para reducir emisiones de compuestos organo-clorados de estas plantas. Esto se puede lograr reduciendo el contenido de lignina de la pulpa que entra a la planta de blanqueo (ampliando la cocción, deslignificación con oxígeno) y por una reducción o eliminación del uso de cloro elemental.

Esto último se puede llevar a cabo usando dióxido de cloro, adición de oxígeno en la primera fase de extracción y de peróxido de hidrógeno en la primera y segunda fase no solo reduce el dióxido de cloro requerido para completar la eliminación de cloro, además mejora la limpieza y blanqueabilidad de la pulpa.

El peróxido de hidrógeno alcalino no es muy efectivo para eliminar las últimas trazas de lignina de la pulpa. Agentes oxidantes, como el ozono y perácidos son más efectivos. En el uso de perácidos, el más común es el ácido de Caro ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ) y el ácido peracético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ). [Lee, et al., 2009; Ouchi, 2008].

### **1.3.3 Hidrometalurgia y acabados metálicos.**

La química del peróxido de hidrógeno y ácido de Caro puede usarse en muchas aplicaciones que involucran metales: extracción de metales y separación de menas, hidrometalurgia y tratamiento de superficies de metales y aleaciones. Comparando tratamientos alternativos, el costo de químicos directos es en ocasiones más alto, pero la diferencia es menor por las ventajas en la simplicidad de operación (costo en el equipo) y en la más baja producción de efluente total.

La química redox del peróxido de hidrógeno depende del pH; puede actuar como un oxidante o reductor hacia los elementos con varios estados de oxidación (vanadio, cromo, manganeso, cerio), manteniendo un comportamiento reductor a pH ácido y comportamiento oxidante a pH alcalino; esto es útil en la precipitación o separación de metales de la solución, donde estados de oxidación altos son a menudo menos solubles.

Por ejemplo el Cerio IV se reduce a Cerio III en medio ácido y el mismo Cerio III se oxida a Cerio IV en medio alcalino. El paso reductivo puede usarse para solubilizar el cerio en la extracción de menas.

En el Cromo, los dos principales estados de oxidación muestran cargas opuestas en sus compuestos. El Cromo VI es particularmente tóxico y todas las operaciones son sujetas a una severa legislación en la mayoría de los países. El Cromo III es oxidado por peróxido de hidrógeno a Cromo VI en condiciones neutras o alcalinas, pero puede ser reducido a Cromo IV o III bajo ambientes ácidos [Jiang, et al., 2004; Pecina, et al., 2008].

### **1.3.4 Aplicaciones ambientales.**

Los peroxígenos pueden proporcionar una solución eficaz para la prevención y disminución de la contaminación. Los tipos de peroxígenos que se han usado en aplicaciones ambientales incluyen al peróxido de hidrógeno, ácido peracético ( $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OOH}$ ), percarbonato de sodio ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ) y ácido de Caro ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ). Ofrecen control de la contaminación a través de oxidaciones químicas, suministro de oxígeno y desinfección.

Las especies peroxígeno, con su contenido de oxígeno activo, son agentes oxidantes poderosos capaces de destruir muchos de los más comunes

contaminantes en desperdicios sólidos, acuosos y gaseosos para dar productos inocuos o fácilmente biodegradables.

El poder oxidativo del peróxido de hidrógeno puede incrementarse con la aplicación de un catalizador de un metal específico, irradiación de rayos ultravioleta u ozonación. Tales condiciones son conocidas como procesos de oxidación avanzada (AOPs por sus siglas en inglés). Esta capacidad de oxidación es muy poderosa y puede utilizarse para reducir la toxicidad o la demanda química de oxígeno (COD por sus siglas en inglés).

El contenido de oxígeno activo de los peroxígenos también puede emplearse como una fuente de oxígeno para reforzar la degradación microbiana de especies contaminantes. El peróxido de hidrógeno y otros peroxígenos se usan en el tratamiento de unidades de tratamiento biológico sobrecargadas, en descargas de aguas pluviales y en remediación de tierra contaminada. La actividad antimicrobial del peróxido de hidrógeno se aplica para el control de algas en lagos y depósitos [Huang, 2001; Samanta, 2008].

#### **1.4 Destrucción de peróxido de hidrógeno de efluentes.**

Efluentes de reacciones de peroxígeno pueden contener cantidades variables de peróxido sin reaccionar, usualmente en la forma de peróxido de hidrógeno, ácidos peroxicarboxílicos ( $\text{RCO}_3\text{H}$ ) y/o peróxidos orgánicos (Por ejemplo peróxido de benzoilo, terbutilo). Por razones de seguridad, el tratamiento de desechos o estabilidad del producto, es normalmente necesario destruir las especies de peróxido sin reaccionar en la solución o efluente antes de descargar y antes de cualquier proceso de concentración de producto. Existen varios métodos para remover peróxidos residuales los cuales pueden ser aplicados a procesos comerciales.

Muchas oxidaciones con compuestos peroxígeno requieren exceso de oxidante para facilitar la conversión del sustrato. Frecuentemente, el exceso de peróxido se descompone bajo las condiciones de la reacción, por ejemplo a temperaturas elevadas, particularmente en fuertes condiciones ácidas o básicas y/o en la presencia de catalizadores metálicos. Sin embargo, en muchos casos, existe peróxido sin reaccionar cuando la reacción se termina.

En sistemas de dos fases que consisten de una capa acuosa y otra orgánica, es a menudo suficiente separar la fase acuosa y lavar con agua la fase orgánica hasta remover el peróxido residual. Se requerirán métodos de remoción alternativos donde el peróxido es difícil de quitar lavando, donde se requiere la recuperación de material de la fase acuosa (por ejemplo la recuperación de solvente) o donde la disposición segura de la fase acuosa no puede proporcionarse. Igualmente, en un medio miscible donde la separación

física no es posible, debe emplearse un método para la remoción de peróxido por reducción química o descomposición física.

Finalmente, donde no se requiere recuperar material de las soluciones acuosas, puede considerarse mezclar la solución con otra corriente de desecho para el efecto de reducir toxicidad, biodegradabilidad o demanda de oxígeno de esta corriente y así se remueve simultáneamente el peróxido. Varios métodos para la descomposición de peróxido se emplean comercialmente.

Las reacciones con reductores químicos tienen la ventaja de transferir oxígeno del peróxido a la molécula del reductor, evitando el enriquecimiento del nivel de oxígeno del entorno. Los agentes reductores usados más comúnmente para el tratamiento de desechos miscibles e inmiscibles son soluciones de sulfito o bisulfito. Donde el contacto con agua debe evitarse, se requerirá de sistemas reductores no acuosos. El dióxido de azufre, hidracina, fosfinas terciarias y tioácidos se emplean a nivel laboratorio, dióxido de azufre y sulfito a nivel industrial [Jones, 1999].

Donde es indeseable introducir un agente reductor a la solución, es normalmente posible usar un agente para la descomposición del peróxido en la forma de un catalizador homogéneo o heterogéneo. Estos agentes pueden ser sustancias de alta área superficial (por ejemplo carbón activado o un metal de transición u óxido). La función principal de tal sistema es transferir electrones a la molécula de peróxido (reducirlo). Por consiguiente, el proceso de descomposición libera oxígeno. Cuando se emplean sistemas de descomposición catalítica es importante asegurar que el oxígeno liberado no se mezcle con compuestos orgánicos volátiles. Este problema se puede evitar trabajando en un sistema abierto purgado con nitrógeno para prevenir el enriquecimiento de oxígeno.

Los procesos de descomposición homogénea se llevan a cabo de mejor manera en soluciones acuosas que serán descargadas. Los agentes catalíticos frecuentemente usados incluye sales de hierro (Sulfato de hierro II), sales de cobre (Sulfato de cobre II) y catalasa (limitada a operaciones en pequeña escala). La eficiencia de tales sistemas puede presentar una alta dependencia del pH. Por ejemplo, las sales metálicas son menos efectivas en sistemas ácidos, considerando que los métodos enzimáticos están restringidos a un pH cercano al neutro.

Cuando la fase acuosa es recuperada (por ejemplo por destilación o procesos extractivos), se prefieren catalizadores sólidos, ya que pueden ser rápidamente removidos. De este modo se evita la contaminación de las columnas, además que muy raramente la descomposición heterogénea afecta la integridad del producto. Ejemplos de catalizadores conocidos por ser efectivos en esta área, incluyen al: platino, negro de platino, plata, cobalto o paladio reducido y el mineral activo de manganeso, pirolusita. La mayor desventaja con

catalizadores heterogéneos es su propensión a la pérdida de actividad en la presencia de aceites, fosfatos orgánicos, estaño coloidal, complejos de silicio, etc. De igual manera, licores muy ácidos o aquellos que contienen fuertes agentes quelantes tienden a lixiviar el catalizador desde su soporte. La lista previamente mencionada de catalizadores sólidos no pretende excluir otros metales de transición o sus óxidos, la mayoría de los cuales se conocen por ser buenos catalizadores de descomposición de peróxidos.

Excepciones incluyen al tántalo y compuestos de estaño, este último es utilizado como estabilizador del peróxido de hidrógeno. Agentes no metálicos que proporcionan áreas superficiales altas y contienen sitios ácidos de Lewis también han sido utilizados como agentes heterogéneos de descomposición de peróxido. Estos incluyen carbones activados, alúmina calcinada, zeolitas y aluminosilicatos; aunque son menos efectivos en soluciones ácidas comparados con sus contrapartes metálicos, para remover peróxidos de soluciones alcalinas generalmente se prefieren desde el punto de vista económico.

Como se conoce generalmente, para los catalizadores sólidos de descomposición, el incremento en la temperatura mejora sustancialmente su actividad catalizadora.

La Figura 5 ilustra un diagrama de flujo que puede ser empleado para escoger el mejor método de descomposición a fin de remover peróxidos residuales de licores de proceso.

En general, los peróxidos son más difíciles de remover de soluciones ácidas. Esta tendencia es mayor debido a 2 factores: la pérdida de actividad de muchos agentes catalíticos (particularmente catalizadores homogéneos) y a la inherentemente mayor estabilidad de los peróxidos en soluciones ligeramente ácidas (este fenómeno se relaciona con el llamado punto de equivalencia de soluciones de peróxido de hidrógeno, que corresponden a un pH de 4.5). [Jones, 1999].

De hecho, el peróxido de hidrógeno puede ser considerado un reductor poco severo a  $\text{pH} < 2 - 3$ . Estos factores se ilustran en la Tabla 4, que muestra el funcionamiento de varios agentes de descomposición para remover peróxido residual (peróxido de hidrógeno y ácido peracético) de un licor ácido de proceso.

Los catalizadores heterogéneos soportados como el paladio son más efectivos. Sin embargo, después de 6 ciclos, el catalizador de paladio soportado pierde 35% del paladio metálico, debido al proceso de lixiviación. El proceso de descomposición se vuelve más eficiente con el aumento del pH de la solución. Esto se atribuye al incremento de actividad de muchos de los agentes catalíticos.

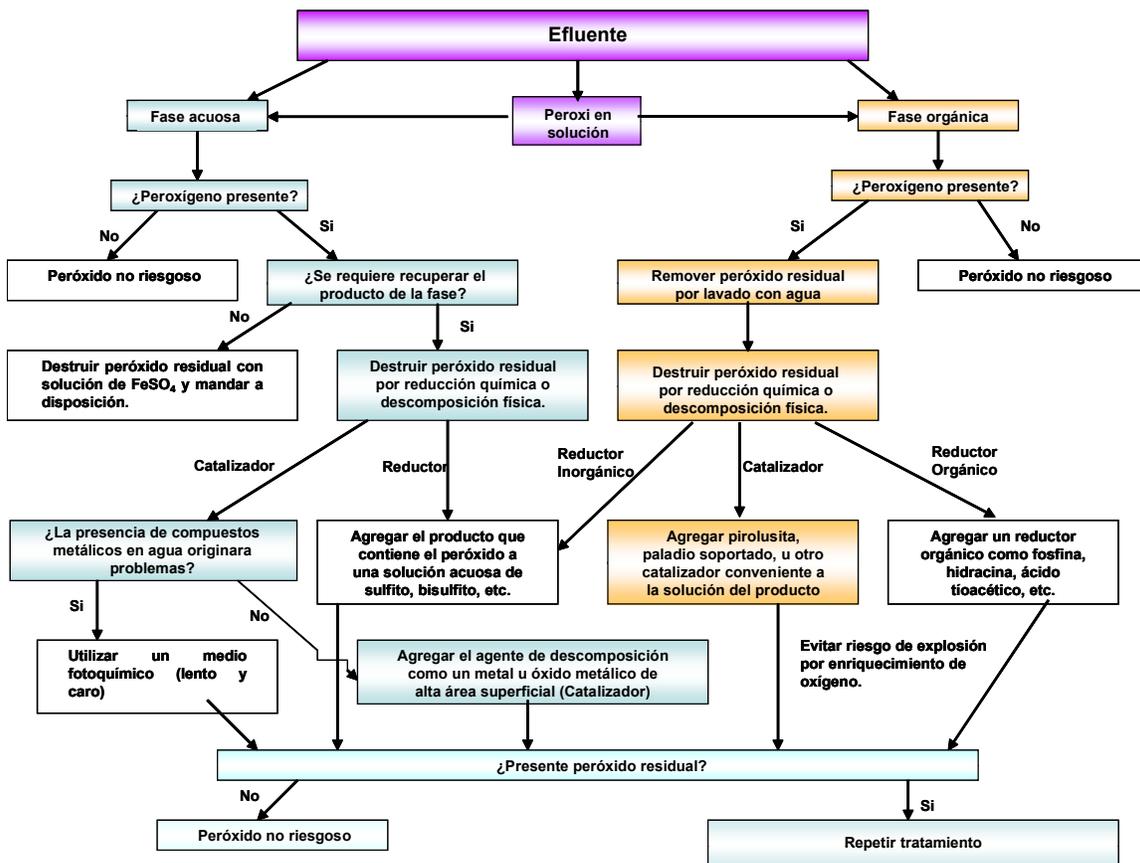


Figura 5. Peróxidos residuales: remoción y destrucción [Jones, 1999].

Tabla 4. Remoción de peróxido residual en pH<sup>a</sup> ácido (licor simulado: 10% ácido acético glacial; 3% peróxido de hidrógeno; 87% agua) [Jones, 1999].

Agente	Cantidad agregada (% m/m)	Promedio de O <sub>2</sub> removido a 25°C (%)	Tiempo de reacción (horas)	Promedio de O <sub>2</sub> removido a 60°C (%)	Tiempo de reacción (horas)
Blanco pH=2	-	0.0	3.00	0.5	3.00
Pd <sup>b</sup> reducido	0.02 como Pd	100	0.25	100	0.25
MnO <sub>2</sub>	1.0	21.0	3.00	64.0	3.00

<sup>a</sup> pH = 2; <sup>b</sup> 2% en aluminosilicato (<200 mallas)

Como ejemplo, la Tabla 5 ilustra el funcionamiento de algunos agentes de descomposición en un licor conteniendo peróxido de hidrógeno a pH neutro.

Tabla 5. Remoción de peróxido residual en pH<sup>a</sup> neutro (licor simulado: 10% metanol; 3% peróxido de hidrógeno; 87% agua) [Jones, 1999].

Agente	Cantidad agregada (% m/m)	Promedio de O <sub>2</sub> removido a 25°C (%)	Tiempo de reacción (horas)	Promedio de O <sub>2</sub> removido a 60°C (%)	Tiempo de reacción (horas)
Blanco pH = 7	-	2.8	3.00	7.1	3.00
Pd <sup>b</sup> reducido	0.02 como Pd	100	0.25	100	0.25
MnO <sub>2</sub>	1.0	97.3	1.50	98.9	1.00

<sup>a</sup> pH = 7 ajustado con NaOH; <sup>b</sup> 2% en aluminosilicato (<200 mallas)

En contraste a las soluciones ácidas, los ambientes a pH más elevados son mucho menos agresivos hacia la lixiviación de los metales soportados. Las soluciones de peróxido se descomponen rápidamente en soluciones alcalinas, considerando que los procesos de descomposición cerca del punto neutro promueven la actividad catalítica del agente de descomposición, esto por la inestabilidad inherente del anión perhidroxil ó perhidroxilo (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) bajo las condiciones de pH alto.



La Tabla 6 muestra algunos catalizadores para remover peróxidos residuales de un licor conteniendo peróxido de hidrógeno en medio alcalino [Jones, 1999].

Tabla 6. Remoción de peróxido residual en pH<sup>a</sup> alcalino (licor simulado: 10% metanol; 3% peróxido de hidrógeno; 87% agua) [Jones, 1999].

Agente	Cantidad agregada (% m/m)	Promedio de O <sub>2</sub> removido a 25°C (%)	Tiempo de reacción (horas)	Promedio de O <sub>2</sub> removido a 60°C (%)	Tiempo de reacción (horas)
Blanco pH = 12	-	41.5	3.00	93.7	3.00
Pd <sup>b</sup> reducido	0.02 como Pd	100	0.25	100	0.25
MnO <sub>2</sub>	1.0	99.7	0.50	99.7	0.50

<sup>a</sup> pH = 12 ajustado con NaOH; <sup>b</sup> 2% en aluminosilicato (<200 mallas)

## 1.5 Tipos de materiales catalíticos para la descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En catálisis, se conoce que la actividad de catalizadores de óxidos metálicos depende de muchos factores, como los métodos de preparación, condiciones de la calcinación y la interacción entre los componentes del catalizador. Estos óxidos pueden usarse como catalizadores para la producción de oxígeno a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en lugar del óxido de plata o platino metálico los cuales son más costosos [El-Aiashy, et al., 1995].

Entre los catalizadores más conocidos para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , está el óxido de manganeso,  $\beta\text{-MnO}_2$  ( $= \text{MnO}_{2-1.986}$ ) [Han, et al., 2007]. Sin embargo, el problema con este catalizador, es que no puede perder oxígeno sin la aparición de la fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Tal cambio de fase ( $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_5\text{O}_8 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ ) se ha encontrado recientemente que causa una pérdida considerable en la actividad del catalizador. En contraste, el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  producto de alta temperatura del  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , funciona como el  $\beta\text{-MnO}_2$  en las reacciones de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Lo mismo se ha encontrado para el óxido intermedio  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ . Estos resultados se han atribuido a las composiciones de mezcla de valencias de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  ( $= 2\text{Mn}^{\text{II}}3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_8 = 2\text{MnO} \cdot 3\text{MnO}_2$ ) y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $= \text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4 = \text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Los átomos de Mn de diferentes estados de oxidación, residiendo en la misma red, tienen interacciones de intercambio electrónico d-d para que se lleve a cabo la catálisis de estos materiales. [Hasan, et al., 1999].

El óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) se utiliza ampliamente como catalizador para reacciones de reducción-oxidación, debido a su estructura cúbica tipo espinel y propiedades electrónicas [Shobaky, et al., 2001; Deraz, 2002]. Generalmente el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como catalizador para la descomposición de peróxido se encuentra dopado ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , etc.) para incrementar la concentración de pares iónicos  $\text{Co}^{+3} - \text{Co}^{+2}$  y así incrementar su capacidad catalítica [Turky et al., 2000; Deraz, 2002; Shobaky et al., 2003].

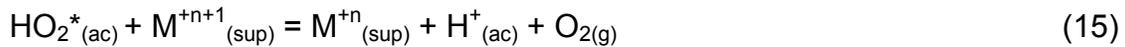
El óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) ha tenido gran interés por sus propiedades catalíticas, electrónicas y magnéticas [Carnes et al., 2003], sin embargo, este óxido tiene actividades relevantes para la descomposición de peróxido cuando se encuentra dopado ( $\text{AgO}$  y  $\text{CuO}$ ) [Turky, 2003].

### 1.5.1 Mecanismo de reacción.

Un posible mecanismo de reacción para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  involucra dos vías:

- Una vía redox en la cual un intercambio de electrones con la superficie de algunos óxidos metálicos de transición resulta en la formación de radicales libres H y  $\text{HO}_2$ .

- Una reacción en cadena en la cual los radicales libres formados reaccionan para generar los productos ( $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$ ). [Hasan, et al., 1999 y Lee, et al., 2001].



De la revisión que realizan Hasan et al [1999] sobre estudios cinéticos de la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno sobre óxidos metálicos semiconductores se resumen los siguientes puntos:

- Los óxidos metálicos de cationes polivalentes puros y dopados son mucho más activos para esta reacción que los óxidos de metal monovalente.
- El paso determinante en la velocidad de la reacción es el desprendimiento del electrón de las moléculas del  $\text{H}_2\text{O}_2$  por la superficie del catalizador.

## 1.6 Óxidos metálicos no-estequiométricos como catalizadores.

Óxidos de níquel, cobalto y manganeso pertenecen a los más importantes catalizadores para la oxidación completa entre los óxidos metálicos de transición. Su gran actividad catalítica en el campo del control de la contaminación del aire y en el control de contaminantes orgánicos en agua de desecho ha sido reportada en un gran número de artículos. Dependiendo del método de preparación, óxidos no-estequiométricos de esos metales (estados de oxidación altos) pueden ser obtenidos como resultado de la incorporación de oxígeno sobre-estequiométrico (activo) en su composición, lo que origina que su comportamiento catalítico mejore considerablemente [Stoyanka et al., 2006].

D. G. Klissurski y M. Kuntcheva [1977] sugieren que la actividad catalítica inicial y la selectividad de algunos óxidos de metales que pueden trabajar con varias valencias, dependerá en gran medida de su composición estequiométrica. Este comportamiento lo asocian a la diferencia entre las energías de enlace del oxígeno estequiométrico y el de exceso, la cual resulta en presiones de disociación diferentes para los dos tipos de oxígeno.

Recientes estudios realizados con óxidos de manganeso han demostrado que la presencia de pares de iones  $\text{Mn}^{+3}\text{-Mn}^{+4}$  o  $\text{Mn}^{+2}\text{-Mn}^{+3}$  son esenciales para la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a través del intercambio de electrones. Estos pares iónicos se encuentran en forma inherente en las fases de los óxidos de manganeso conformadas por valencias mixtas, tales como  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , originando que estos materiales exhiban actividades catalíticas

considerablemente altas para las reacciones redox. [Zhang, et al., 2007; Xing, et al., 2008].

En estudios recientes sobre sistemas de óxido de cobalto, preparado por el método de precipitación-oxidación, el cual contenía una cantidad de oxígeno sobre-estequiométrico e iones de cobalto en un estado de oxidación alto, se encontró que estos materiales presentan una gran actividad hacia algunas reacciones redox tanto en fase gaseosa como en fase acuosa así como hacia la descomposición de ozono. Esta notable actividad catalítica, los autores la atribuyeron al gran contenido de oxígeno móvil y activo obtenido durante la síntesis del catalizador [Konova et al., 2006].

Wang et al, [2005] sintetizaron y caracterizaron óxido de níquel con un tamaño nanométrico a partir de un proceso simple en fase líquida para obtener el hidróxido precursor y después calcinarlo para obtener el óxido. Las temperaturas que utilizaron para calcinar y controlar el tamaño de la partícula del material estuvieron en el intervalo de 250 – 500°C y encontraron que coexisten fases mixtas de óxido de níquel e hidróxido de níquel hasta una temperatura de calcinación cercana a 300°C; además de confirmar de que se forma óxido de níquel no-estequiométrico (NiO<sub>x</sub>, x = 1.2) a bajas temperaturas de calcinación (250 - 400°C) y estequiométrico a una temperatura de 500°C. En este estudio se concluye que el óxido de níquel no-estequiométrico es un buen semiconductor tipo-p debido a sus defectos en su estructura, esta característica es fuertemente dependiente del tamaño de partícula y puede ser mejorada por la disminución en el tamaño de esta, preferentemente a menos de 20 nm; para esto es preciso que se mantenga durante la síntesis el control del tamaño y su distribución de la partícula en un régimen nanométrico [Wang C-B., et al. 2005].

En función al mecanismo de reacción, Turky [2003] establece que el NiO no-estequiométrico contiene algunos iones de níquel trivalente, los cuales son considerados como defectos de la red que contribuyen a su conductividad eléctrica extrínseca que a su vez induce a incrementar su actividad catalítica. La concentración de Ni<sup>+3</sup> puede ser aumentada por dopaje con un catión de valencia menor con su respectivo incremento en la conductividad-p.

## **1.7 Catalizadores nanoestructurados.**

El funcionamiento de los materiales depende de sus propiedades y éstas a su vez dependen de la estructura atómica, composición, microestructura, defectos e interfaces que se controlan por la termodinámica y la cinética de la síntesis. Los materiales nanoestructurados a menudo son caracterizados por una dimensión física de 1-100 nm y una cantidad significativa de superficies e interfaces, y esto ha atraído mucho interés debido a sus propiedades únicas comparadas a los materiales convencionales [Chow y Kurihara, 2002].

Debido a su microestructura se desprenden una cantidad única de propiedades: características de espectro, mecánicas, eléctricas y acústicas [Chen, et al., 1999]. Esta reducción del tamaño de partícula a escala nanométrica resulta en varias propiedades especiales tales como efectos cuánticos, alta área superficial y baja temperatura de sinterización. Las técnicas para la preparación de partículas nanométricas se pueden dividir en 3 tipos: química, mecano-químicas y métodos termo físicos [Xiang, et al., 2002]. La síntesis de nanopartículas ha sido extensamente investigada en las últimas dos décadas [Han, et al., 2004].

Las propiedades eléctricas de materiales nanométricos, son profundamente diferentes en monocristales, policristales, vidrios y películas delgadas de idéntica composición química, con posibles aplicaciones en campos que van desde los sensores, electrodos, celdas solares hasta los dispositivos microelectrónicos. La desviación en las propiedades eléctricas de materiales nanoestructurados respecto a sus contrapartes microscópicas se atribuye principalmente al confinamiento espacial de cargas libres y a la mayor fracción volumen del límite de grano. Se ha reportado que las fronteras de grano en materiales nanocristalinos exhiben un arreglo atómico aleatorio sin orden de corto y largo alcance. La naturaleza y la fracción volumen de las fronteras de grano son muy importantes en la determinación de las propiedades eléctricas de las nanopartículas [Biju, et al., 2001].

En los materiales nanoestructurados, las nanopartículas tienen una relación de mayor área superficial/cantidad de átomos. La energía libre de los iones en la superficie es más alta que aquellos en el interior de ésta, por lo que las nanopartículas incrementan su energía superficial. El incremento en la fracción de átomos de la superficie afectará la estructura de límite de grano y la interacción de los granos entre sí en las muestras policristalinas. Esto se manifiesta en efectos significativos en las propiedades macroscópicas como la actividad catalizadora y las propiedades electrónicas [Sunstrom IV, et al., 1996].

### **1.7.1 Preparación de catalizadores nanoestructurados.**

#### **1.7.1.1 Microemulsión.**

Las microemulsiones de agua en aceite consisten en gotas de agua nanométricas dispersadas en un medio continuo de aceite, el cual se estabiliza por moléculas de surfactante. Las micelas son medios convenientes de reacción para la síntesis de nanopartículas, ya que las gotas de agua representan nanoreactores que favorecen la formación de pequeños cristallitos con una distribución de tamaño estrecha. Este método ofrece varias ventajas: es una técnica sencilla, no demanda condiciones de temperatura o presión

extremas, puede usarse para realizar varias reacciones químicas y no requiere de equipo especial [Han, et al., 2004].

#### **1.7.1.2 Método solvotérmico.**

El método solvotérmico es similar al método hidrotérmico, solo que el solvente orgánico se sustituye por agua. El tamaño de partícula y su distribución, homogeneidad de fase y morfología pueden ser controladas durante este proceso.

Se emplea etanol como agente reductor, el cual también trabaja como el solvente orgánico en una autoclave. Una cantidad apropiada del óxido con un estado de oxidación mayor (por ejemplo  $\beta\text{-MnO}_2$ ) se pone en una autoclave de acero inoxidable, después se llena con etanol a 80% del volumen total. Se mantiene a 130°C por 24 horas bajo presión, seguido por enfriamiento a temperatura ambiente. El precipitado formado se filtra y se lava con agua destilada, posteriormente se seca a 100°C por 2 horas [He, et al., 2003].

#### **1.7.1.3 Irradiación gama.**

Es bien conocido que el agua irradiada con rayos gama puede generar muchas partículas activas tales como electrones hidratados y átomos de hidrógeno. El electrón hidratado se puede visualizar como un exceso de electrones rodeando una pequeña cantidad de moléculas de agua orientadas y comportándose en cierto modo como un anión simple cargado. El átomo del hidrógeno es el ácido conjugado del  $e_{aq}^-$  y él es la principal especie que reduce en la solución ácida, que pueden reducir los iones de metal a átomos metálicos. En 1985, Belloni et al. obtuvieron exitosamente nanopartículas de cobalto y níquel de soluciones coloidales irradiadas por rayos gama. Desde entonces, muchos metales nobles y no nobles o aleaciones bimetalicas han sido preparados por la técnica de irradiación gama a temperatura y presión ambientes. En los últimos años la irradiación gama se ha utilizado extensamente para preparar metales, aleaciones y sulfuros nanocristalinos [Ni, et al., 2001]

#### **1.7.1.4 Proceso poliol.**

Es un método de síntesis no acuoso, que se emplea para producir partículas metálicas finamente dispersadas, como Cu, Ni y Co. En este método, precursores como óxidos, nitratos y acetatos son disueltos o suspendidos en etilen-glicol o dietilen-glicol. La mezcla es calentada a reflujo a 200°C por un tiempo aproximado de 2 horas. Durante la reacción, los precursores son reducidos y las partículas de metal precipitan, posteriormente se colectan y se secan. Una temperatura alta favorece la nucleación y la monodispersidad de partículas cuando se forman muchos núcleos.

Comparado con métodos acuosos, este método ayuda a minimizar el problema de oxidación, ya que las partículas son protegidas por el glicol adsorbido. El

uso de solventes no acuosos como el poliol también reduce el problema de hidrólisis de partículas finas metálicas que frecuentemente ocurre en medio acuoso. [Salado, et al., 2008].

#### **1.7.1.5 Métodos sol-gel.**

El proceso sol-gel se puede aplicar para preparar una variedad de materiales, incluyendo: polvos, películas, fibras. Tradicionalmente, el proceso involucra hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos. Los alcóxidos metálicos tienen la fórmula general  $M(OR)_x$  un ion alcóxido es la base conjugada de un alcohol. La síntesis general de alcóxidos metálicos involucra la reacción de especies metálicas (un metal, hidróxido, óxido o haluro metálicos) con un alcohol. Los alcóxidos metálicos son buenos precursores porque se hidrolizan rápidamente: el paso de hidrólisis reemplaza un alcóxido con un grupo hidróxido desde el agua y se forma un alcohol libre.

Una vez que la hidrólisis ha ocurrido los soles pueden reaccionar y ocurre la condensación (la polimerización), esta ocurre por sustitución ó adición nucleofílica.

Los factores que se deben considerar en un proceso sol-gel son el solvente, temperatura, precursores, catalizadores, pH, aditivos y agitación mecánica. Estos factores influyen en la cinética, reacciones de crecimiento, hidrólisis y reacciones de condensación. El solvente influye en la cinética y conformación de los precursores y el pH afecta las reacciones de hidrólisis y condensación. Las condiciones ácidas favorecen la hidrólisis y las básicas la condensación. Materiales como óxidos metálicos también se pueden preparar por este método [Chow y Kurihara, 2002].

#### **1.7.1.6 Aleación mecánica.**

Es un proceso de molienda de alta energía en el cual polvos elementales mezclados son continuamente fracturados para lograr la aleación a nivel atómico.

Existen factores que influyen en el proceso aleación mecánica/molienda, como el tiempo de molienda, proporción de carga, ambiente de molienda. Debido a la continua deformación plástica, ocurre un continuo refinamiento de la estructura interna de la partícula a nivel nanométrico. Este refinamiento depende de la energía mecánica de entrada y del trabajo de endurecimiento del material.

Para todos los materiales nanocristalinos la contaminación es el mayor problema. Contaminación por las herramientas de molienda (Fe) y de la atmósfera (trazas de elementos como  $O_2$ ,  $N_2$ ). Minimizando el tiempo de molienda y usando los polvos de metal más dúctiles, se puede reducir la contaminación de Fe de manera significativa [Fecht, 2002].

### 1.7.1.7 Síntesis por precipitación.

El término precipitación se usa para describir la serie de eventos en los que la síntesis de partículas en una solución ocurre por reacción química lo que resulta en la formación de un núcleo estable y un subsiguiente crecimiento de partícula. Los reactantes frecuentemente son introducidos como sólidos o líquidos y algunas veces como gases, en solventes acuosos o no acuosos. Partículas elementales o multicomponentes pueden ser precipitadas. Cuando se desea un material multicomponente se requiere especial control de las condiciones de la co-precipitación para lograr la homogeneidad química del producto. Esto porque iones diferentes pueden precipitar bajo diferentes condiciones de pH y temperaturas y tener diferentes constantes de producto de solubilidad.

Con la adición de reactivos como agentes reductores u oxidantes a la solución ocurren reacciones químicas que la vuelven supersaturada con el producto. La supersaturación guía al sistema químico lejos de la configuración de energía libre mínima. El estado de equilibrio termodinámico del sistema es restaurado por la condensación de núcleos del producto de la reacción.

La reacción y las velocidades de transporte son afectadas por la concentración de reactantes, temperatura, pH, el orden en que los reactivos se agregan a la solución y el mezclado. La estructura y la cristalinidad de la partícula pueden ser influenciadas por la velocidad de reacción e impurezas. La morfología de la partícula es influenciada por factores como supersaturación, nucleación y velocidad de crecimiento, estabilidad coloidal, recristalización y el proceso de envejecimiento. Generalmente la supersaturación tiene un efecto predominante en la morfología del precipitado. A una supersaturación baja, las partículas son pequeñas, compactas y la forma depende de la estructura cristalina y la energía superficial. A niveles de supersaturación altas, se forman partículas grandes y dendríticas. A una supersaturación mayor, se forman aglomerados de partículas más pequeñas pero compactas [Chow y Kurihara, 2002].

Los procesos de molienda mecánica y co-precipitación se utilizan para manufacturar grandes cantidades de partículas micrométricas con granos nanoestructurados (kilogramos/batch). [Lau y Lavernia, 2002].

## 1.8 Justificación.

Considerando que:

- Las especies peroxígeno (especies que contienen el grupo peroxo ó peróxido  $O^{-1}$ , como el peróxido de hidrógeno y ácido peracético) por su contenido de oxígeno activo, se utilizan como agentes oxidantes

poderosos capaces de destruir muchos de los contaminantes en efluentes acuosos para dar productos inocuos o fácilmente biodegradables, por lo que pueden proporcionar una solución eficaz para la prevención y disminución de la contaminación.

- Estos efluentes de reacciones de peróxigeno pueden contener cantidades variables de peróxido sin reaccionar, usualmente en la forma de peróxido de hidrógeno y ácidos peroxicarboxílicos ( $\text{RCO}_3\text{H}$ ); frecuentemente.
- Por razones de seguridad es normalmente necesario destruir estas especies de peróxido sin reaccionar en la solución o efluente antes de descargar y antes de cualquier proceso de concentración o recuperación de productos.
- Cuando el proceso de lavado en el efluente no es viable, donde se requiere la recuperación de material de la fase acuosa (por ejemplo la recuperación de solvente) y donde es indeseable introducir un agente reductor a la solución, se requieren métodos de remoción alternativos. En estos casos es muy recomendable utilizar un agente para la descomposición del peróxido en la forma de un catalizador homogéneo o heterogéneo.
- Entre los catalizadores mas conocidos por ser muy activos en la descomposición del peroxido de hidrogeno se incluyen al platino, negro de platino, plata, cobalto o paladio reducido.
- El principal problema de este tipo de catalizador es su elevado costo, existen materiales más económicos (óxidos metálicos) que presentan una actividad relativamente buena, sin embargo generalmente se recomienda su dopaje.
- En función a estas premisas se requiere continuar con el estudio de estos materiales (óxidos metálicos) para incrementar su actividad sin la necesidad de doparlos.

## 1.9 Hipótesis.

Los óxidos de metales de transición nanoestructurados sintetizados a baja temperatura (300 – 400 °C) contienen oxígeno no-estequiométrico, lo que da lugar a que estos materiales posean mayor cantidad de pares iónicos ( $\text{Me}^{+n}$ - $\text{Me}^{+n+1}$ ) o presenten fases con valencias mixtas (lo que hará el efecto del dopaje) originando catalizadores que tengan mayor actividad hacia la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comparada con la que exhiben los óxidos puros comerciales.

## **1.10 Objetivo General.**

Sintetizar, caracterizar y evaluar óxidos nanométricos de Manganeso, Cobalto y Níquel para la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno.

### **1.10.1 Objetivos Específicos.**

- Sintetizar por precipitación los óxidos metálicos nanométricos.
- Determinar el efecto del precipitante en las propiedades catalíticas de los óxidos nanométricos.
- Obtener materiales con contenidos de oxígeno no estequiométricos y correlacionarlos con su actividad catalítica hacia la descomposición del  $H_2O_2$ .

## 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos.

#### 2.1.1 Síntesis de Catalizadores.

Nombre	Formula	Pureza	Marca
Nitrato de Níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100%	J.T. Baker
Nitrato de Cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Acros Organics
Nitrato de Manganeso tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	>98%	Sigma-Aldrich
Carbonato de Sodio	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	99%	Faga Lab
Hidróxido de Amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	30%	J.T. Baker
Hidróxido de Potasio	$\text{KOH}$	86%	J.T. Baker

#### 2.1.2 Catalizadores Comerciales.

Nombre	Formula	Pureza	Marca
Óxido de Cobalto	$\text{Co}_3\text{O}_4$	99%	GFS Chemicals
Dióxido de Manganeso	$\text{MnO}_2$	100%	J.T. Baker
Óxido de Níquel	$\text{NiO}$	99.8%	NAM, Inc.

#### 2.1.3 Actividad Catalítica.

Nombre	Formula	Pureza	Marca
Peróxido de Hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2$	30%	Faga Lab

### 2.2 Equipo y Materiales.

- Bomba peristáltica Watson-Marlow modelo 323 E/D 4000 rpm
- pHmetro modelo 211 Hanna instruments

- Mufla Thermolyne 62700
- Estufa
- Plato caliente Corning
- Baño Ultrasónico modelo 1510 Branson
- Matraces volumétricos de 100 y 250 ml
- Vasos de precipitado 50, 250 y 2000 ml
- Embudos de vidrio
- Pipetas 10 ml
- Termómetro de vidrio y espátulas
- Soportes universales y pinzas

## 2.3 Síntesis.

La síntesis de los óxidos metálicos se realizó mediante precipitación química usando dos diferentes precipitantes para cada uno. Un esquema general del arreglo utilizado en la preparación de los óxidos nanométricos se presenta en la Figura 6.

### 2.3.1 Óxido de Manganeseo.

#### 2.3.1.1 MnO<sub>x</sub>-Car

Consistió en una adaptación del procedimiento experimental propuesto por Luengnaruemitchai, et al., [2005] para la obtención de catalizadores nanoestructurados base Au/MnO<sub>x</sub>. 100 ml de una solución 0.1 M de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O se agregaron mediante una bomba peristáltica a un flujo de 3 ml/min a 500 ml de una solución 0.2 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> grado reactivo, la cual se encuentra a 55°C, a fin de efectuar la precipitación del carbonato de manganeseo. La solución se filtra y el precipitado se lava varias veces con agua destilada a ≈ 40°C, se seca a 100°C por toda la noche y se calcina a 300°C por 2 horas en una mufla en atmósfera de aire.

#### 2.3.1.2 MnO<sub>x</sub>-Hid

Se basó en una adaptación del procedimiento para la síntesis de nanopartículas de NiO propuesto por Xiang, et al., [2002]. 250 ml de una solución 0.3 M de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O fueron agregados mediante una bomba peristáltica a un flujo de 5 ml/min a 500 ml de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) 2 M con un pH de 9.5 y una temperatura de 55°C para precipitar el hidróxido de manganeseo. La solución se filtra y el precipitado resultante se lava varias veces con agua destilada, se seca a 100°C por toda la noche y se calcina a 300°C por 3 horas en una mufla en atmósfera de aire.

## **2.3.2 Óxido de Cobalto.**

### **2.3.2.1 CoO<sub>x</sub>-Car**

Basado en el método para obtener partículas de oro soportadas en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> planteado por Wang, et al., [2000]. 250 ml de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0.2 M se agregan con una bomba peristáltica a un flujo de 5 ml/min a 250 ml de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.4 M la cual se encuentra a temperatura ambiente y en agitación. Precipitando el carbonato de cobalto, la solución se filtra y se lava varias veces con agua destilada a ≈40°C, se seca a 100°C por toda la noche y se calcina 2 horas a 200°C, 2 horas a 300°C y por último 1 hora a 380°C en mufla en atmósfera de aire.

### **2.3.2.2 CoO<sub>x</sub>-Hid**

Adecuando el procedimiento reportado por Xiang, et al., [2002]. 225 ml de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0.1 M y 225 ml de NH<sub>4</sub>OH 0.2 M se agregan con bombas peristálticas a razón de 5 ml/min en 300 ml de agua destilada a temperatura ambiente y en agitación para precipitar el hidróxido de cobalto, la solución se filtra y se lava varias veces con agua destilada a ≈40°C, se seca a 100°C por toda la noche y se calcina 2 horas a 200°C y 2 horas a 300°C en mufla en atmósfera de aire.

## **2.3.3 Óxido de Níquel.**

### **2.3.3.1 NiO-Hid1**

Basada en el procedimiento para obtener óxidos nanocristalinos reportado por Sunstrom IV, et al., [1996]. 100 ml de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0.125 M se agregan con bomba peristáltica a un flujo de 3 ml/min a 500 ml de KOH 0.25 M la cual se encuentra a temperatura ambiente y en agitación. Precipitando el hidróxido de níquel, la solución se filtra y se lava varias veces con agua destilada a ≈40°C, se seca a 100°C por toda la noche y se calcina 4 horas a 400°C en mufla en atmósfera de aire.

### **2.3.3.2 NiO-Hid2**

Adaptación del procedimiento para la síntesis de nanopartículas de NiO propuesto por Xiang, et al., [2002]. 225 ml de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0.1 M y 225 ml de NH<sub>4</sub>OH 0.2 M se agregan con bombas peristálticas a razón de 5 ml/min en 300 ml de agua destilada a temperatura ambiente y en agitación para precipitar el hidróxido de níquel, la solución se filtra y se lava varias veces con agua destilada a ≈40°C, se seca a 100°C por 8 horas y se calcina 1 hora a 300°C y 3 horas a 400°C en mufla en atmósfera de aire.

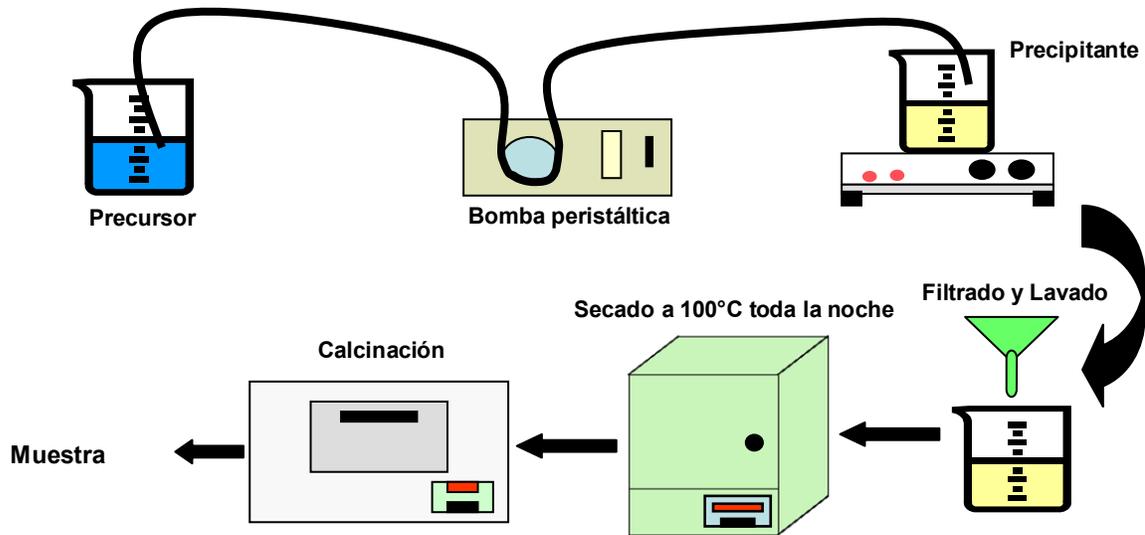


Figura 6. Esquema general del arreglo utilizado en la síntesis de catalizadores.

## 2.4 Técnicas de Caracterización.

- La determinación de la temperatura de calcinación de los catalizadores se realizó mediante análisis termogravimétrico bajo un barrido de temperatura en un instrumento TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer calentando las muestras a una velocidad de 10°C/min hasta 1000°C en flujo de aire de 100cc/min. Las temperaturas determinadas fueron especificadas en la sección de síntesis.
- La fase cristalina de los catalizadores (óxidos) fue determinada mediante difracción de rayos X (XRD, X ray diffraction) usando un difractómetro Phillips XPERTMPD con Cu-K $\alpha$ . En un intervalo de 2 $\theta$  de 5 a 85° a un paso de 0.05 ° cada 5s.
- La morfología, tamaño de partícula y análisis elemental de los catalizadores nanoestructurados fueron determinadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy) usando un Phillips CM200 (200kV) equipado con EDS (Espectroscopía de energía dispersiva).
- La determinación del área superficial específica (BET) y porosidad de los catalizadores se realizó mediante isoterma de adsorción de Nitrógeno en un equipo Autosorb-1, Gas Sorption System (Quantachrome Corporation).
- La determinación del oxígeno no estequiométrico se llevó a cabo mediante la reducción de los materiales mediante análisis

termogravimétrico, utilizando un equipo TA Instruments Q 500, bajo una atmosfera reductora de 5% de H<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, flujo de 250 cc/min y una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

- El tamaño de cristal se obtuvo a partir de los patrones de difracción de rayos X y aplicando la fórmula de Scherrer, la cual indica:

$$L = K\lambda/\beta\cos\theta$$

Donde L es el tamaño medio de cristal, K el factor de Scherrer (tomado usualmente como 0.9),  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X (0.151874nm),  $\beta$  el ancho medio del pico máximo en radianes, y  $\theta$  el ángulo de Bragg en el cual se encuentra la máxima difracción. [Garza, et al., 2006].

## 2.5 Actividad Catalítica.

La actividad de los catalizadores se determinó mediante seguimiento por gasometría de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno [ $\text{H}_2\text{O}_{2(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$ ], mediante el procedimiento descrito por Deraz, [2002], el cual consiste en colocar 10 mg del catalizador en un matraz, conteniendo agua destilada para ser sometido a agitación por ultrasonido por 30 minutos. Posteriormente este es sellado herméticamente, se le coloca un termómetro, septa de inyección y una micro-manguera conectada a una bureta invertida e igualmente sellada a fin de medir el desplazamiento de agua mediante la evolución de oxígeno. El matraz se mantiene en agitación constante y a temperatura ambiente (25°C) y a tiempo cero se inyecta a través de la septa la cantidad necesaria de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a fin de obtener una solución de 0.5%V de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el matraz. Finalmente, el volumen de oxígeno generado se mide en la bureta a diferentes intervalos de tiempo, hasta que la reacción llega a su fin. Los datos recolectados se utilizan posteriormente para obtener la actividad catalítica mediante la constante de la velocidad de reacción para cada material estudiado.

En la Figura 7 se presenta el arreglo que se empleó para llevar a cabo la gasometría. Es importante hacer notar que la literatura [Hasan et al., 1999] recomienda el seguimiento de la reacción mediante gasometría, ya que se considera que es un método mas preciso comparado con el de titulación, también utilizado para evaluar la reacción de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

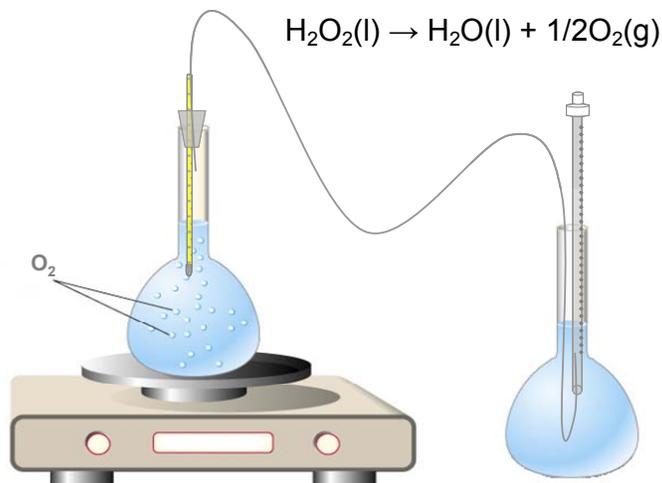


Figura 7. Arreglo experimental para evaluar la actividad catalítica de los óxidos metálicos en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 2.6 Nomenclatura.

La nomenclatura utilizada para cada uno de los óxidos en estudio se presenta en la Tabla 7. El conector del óxido indica la procedencia ya sea comercial o el precipitante empleado.

Tabla 7. Nomenclatura para cada uno de los óxidos estudiados.

CATALIZADOR	PRECIPITANTE
$\text{MnO}_2$ -Com	Comercial
$\text{MnO}_x$ -Hid	$\text{NH}_4\text{OH}$
$\text{MnO}_x$ -Car	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
$\text{NiO}$ -Com	Comercial
$\text{NiO}$ -Hid1	$\text{KOH}$
$\text{NiO}$ -Hid2	$\text{NH}_4\text{OH}$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -Com	Comercial
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -Hid	$\text{NH}_4\text{OH}$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -Car	$\text{Na}_2\text{CO}_3$

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Fase Cristalina (Difracción de rayos X).

En la Figura 8 se presentan los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los óxidos de manganeso tanto del comercial como de los sintetizados. En esta Figura se puede apreciar que el patrón del  $\text{MnO}_2$ -Com es de un material completamente cristalino, donde es evidente que no hay impurezas y que únicamente se presenta la fase Pirolusita ( $\beta\text{-MnO}_2$ ).

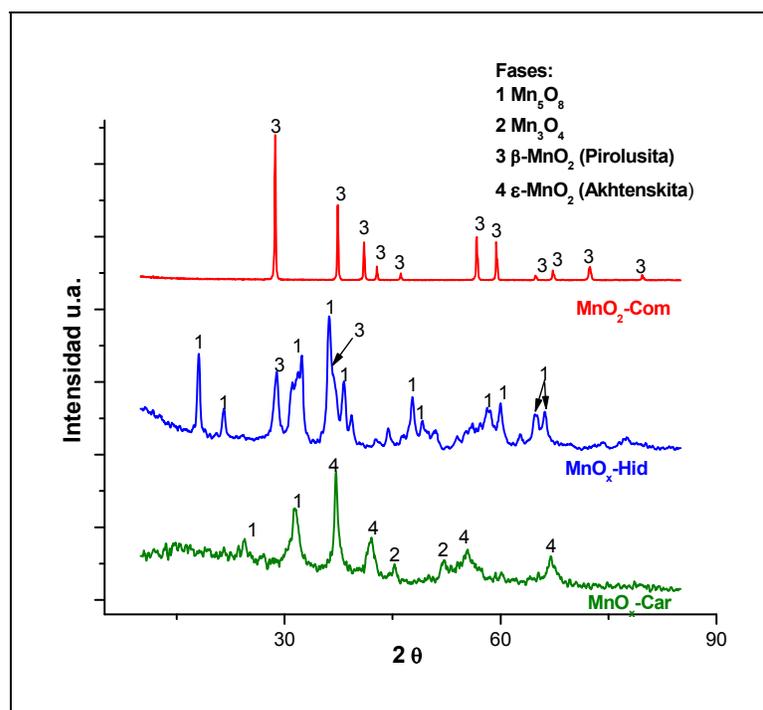


Figura 8. Patrones de difracción de los óxidos de manganeso estudiados.

El análisis de los difractogramas de los materiales de manganeso sintetizados (Figura 8) indica que la muestra  $\text{MnO}_x$ -Car esta compuesta por una mezcla de fases de óxidos de manganeso que según la base de datos ICDD [2005] sobresalen la fase  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  como mayoritaria, seguida por la  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\epsilon\text{-MnO}_2$  (Akhtenskita). Mientras que para la muestra  $\text{MnO}_x$ -Hid se revelan las fases  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (mayoritaria) y  $\text{MnO}_2$ . Estos resultados son de esperarse ya que según la literatura el método de precipitación y calcinación a baja temperatura generaría para los óxidos de manganeso materiales compuestos que contienen fases con mezcla de valencias [Hasan, et al., 1999].

La diferencia de las fases que están presentes en cada uno de los óxidos de manganeso sintetizado se puede atribuir al tiempo de exposición a los que

fueron sometidos. Para el caso del  $\text{MnO}_x\text{-Car}$  fue de 2 horas a  $300^\circ\text{C}$  mientras que para el  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$  fue de 5 horas a la misma temperatura. Esta diferencia de 3 horas favorece a que el  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$  pueda alcanzar una mezcla de fases de mayor estado de oxidación ( $\text{Mn}_5\text{O}_8$  y  $\text{MnO}_2$ ); mientras que en el  $\text{MnO}_x\text{-Car}$  se obtuvo además de las fases anteriores una de menor estado de oxidación ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). Este comportamiento fue reportado por [Tang, et al., 2007].

En la Figura 9 se muestran los patrones XRD de los óxidos de cobalto estudiados. Como puede apreciarse en esta Figura el difractograma tanto del óxido de cobalto comercial como el de los óxidos sintetizados son muy semejantes. Además, todos los picos de difracción indexan perfectamente con la estructura espinel cúbica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , no mostrando señales de impurezas.

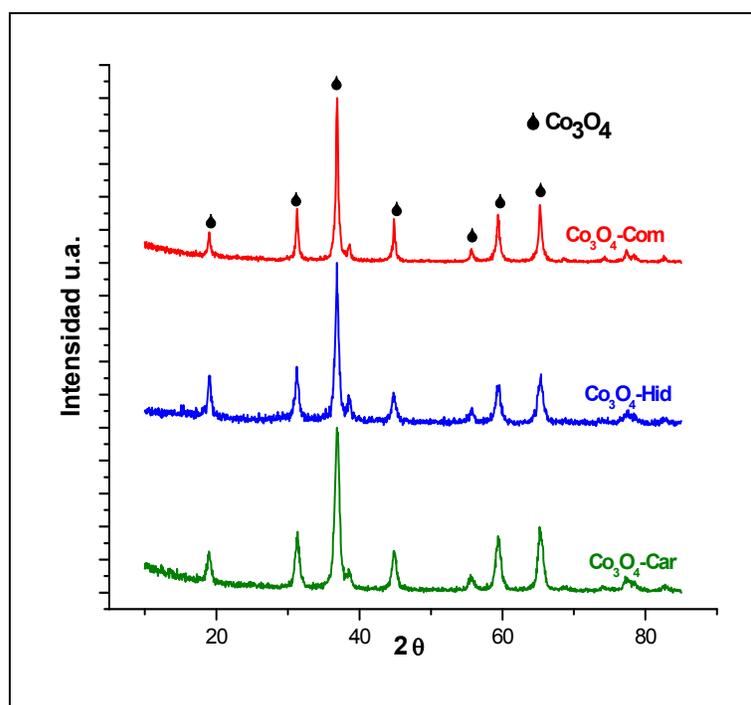


Figura 9. Patrones de difracción de los óxidos de cobalto estudiados.

Los patrones de difracción de rayos X para los óxidos de níquel estudiados se presentan en la Figura 10. Al igual que para el óxido de cobalto, los patrones DRX de los óxidos de níquel (comercial y sintetizados) son similares, indexando exclusivamente la fase cristalina  $\text{NiO}$ .

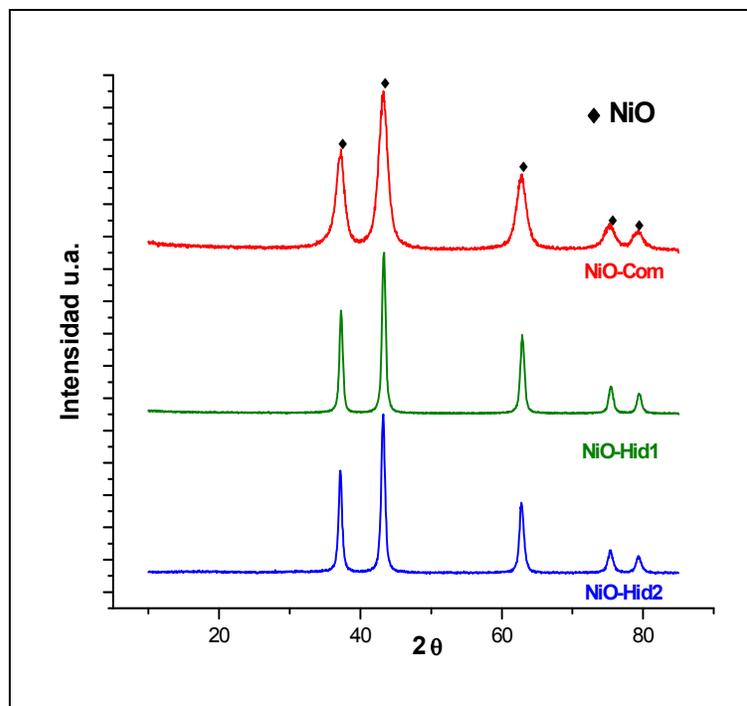


Figura 10. Patrones de difracción de los óxidos de níquel estudiados.

## 3.2 Propiedades Texturales.

### 3.2.1 Morfología y Tamaño de Partícula.

Considerando que el tamaño de las partículas del óxido de manganeso comercial es del orden de micras, la morfología y el tamaño de partícula fueron obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy), utilizando un JEOL JSM-5800LV. En la Figura 11 se presentan las imágenes de SEM a 200X y 400X del  $\text{MnO}_2\text{-Com}$ , donde se puede apreciar partículas con forma de prisma rectangular y con tamaño alrededor de 100  $\mu\text{m}$ .

Las Figuras 12 y 13 corresponden a las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) bajo un aumento de 115 kX y en dos áreas diferentes de los catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-Car}$  y  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$ , respectivamente.

Como puede apreciarse en las imágenes de  $\text{MnO}_x\text{-Car}$  (Figura 12) las partículas forman aglomerados, presentando una forma ovoide, y un tamaño promedio de 10 nm. Entretanto, las partículas del catalizador  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$  presentan forma esferoidal y tamaño promedio de 20 nm (Figura 13).

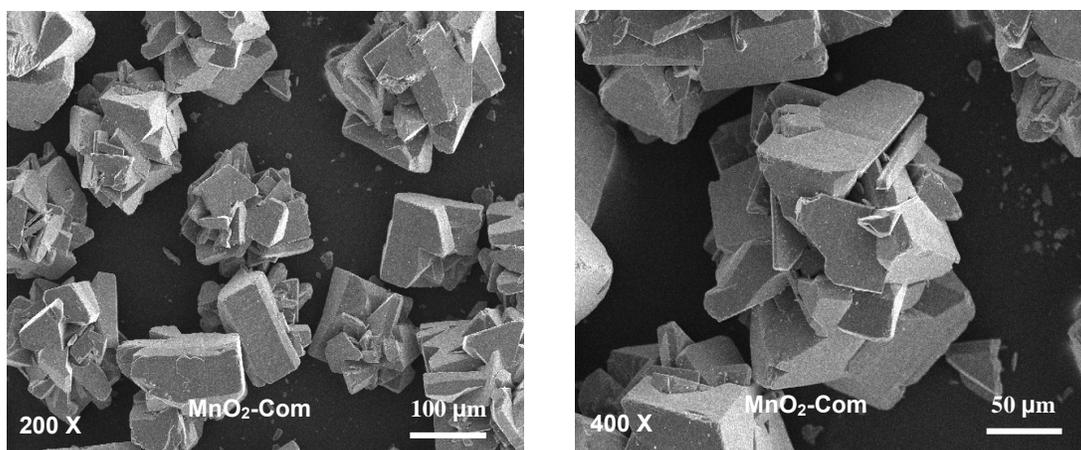


Figura 11. Imágenes SEM de las partículas del catalizador  $\text{MnO}_2\text{-Com}$ .

La diferencia en el tamaño de partícula entre los 2 materiales se atribuye al mayor tiempo de calcinación al que se expuso el  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$ , dando la oportunidad al crecimiento de la partícula.

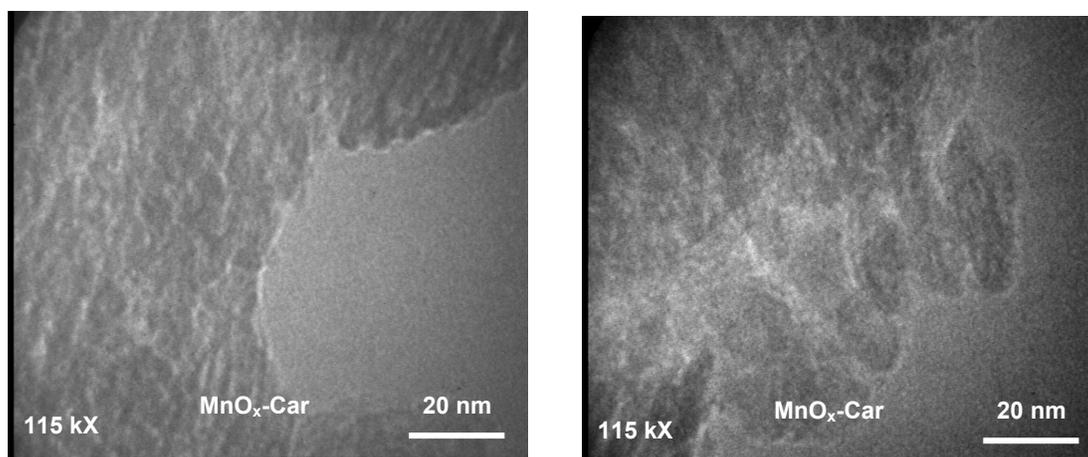


Figura 12. Imágenes TEM de las partículas del catalizador  $\text{MnO}_x\text{-Car}$ .

Las Figuras 14, 15 y 16 muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores de óxido de cobalto. Tanto el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Comercial como los sintetizados presentan características similares: partículas con una forma esferoidal y un tamaño promedio de alrededor de 20 nm. Al parecer una diferencia a considerar sería el grado de aglomeración de las partículas que presenta cada material, siguiendo un orden descendente  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Com} > \text{Co}_3\text{O}_4\text{-Hid} > \text{Co}_3\text{O}_4\text{-Car}$ .

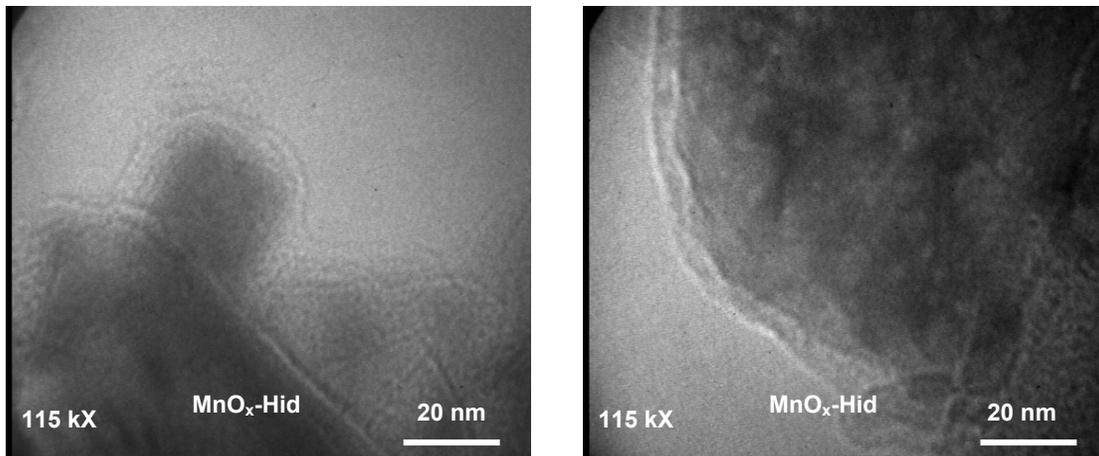


Figura 13. Imágenes TEM de las partículas del catalizador MnO<sub>x</sub>-Hid.

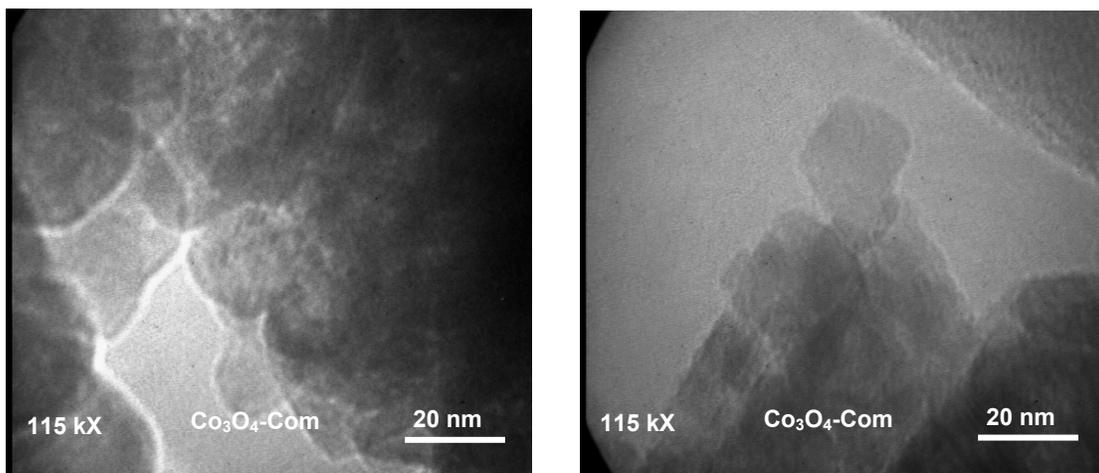


Figura 14. Imágenes TEM de las partículas del catalizador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Com.

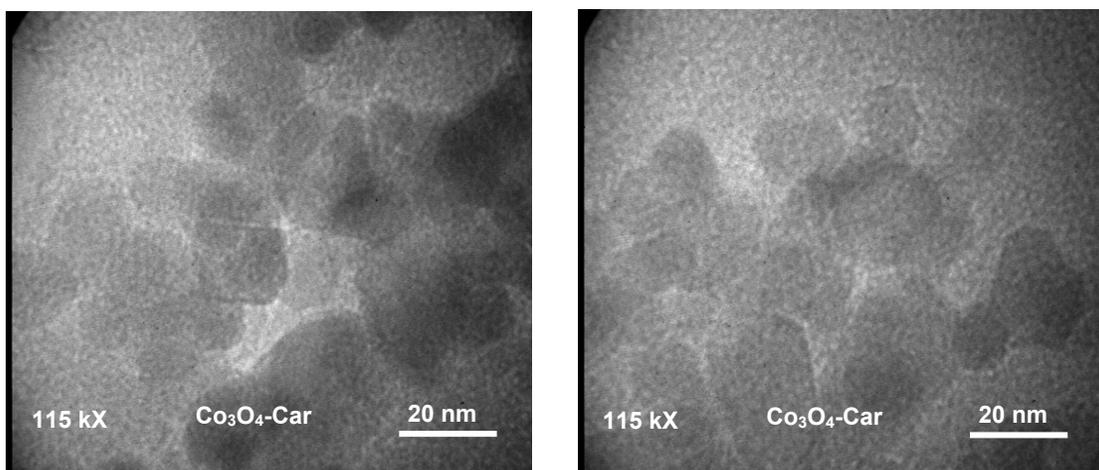


Figura 15. Imágenes TEM de las partículas del catalizador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Car.

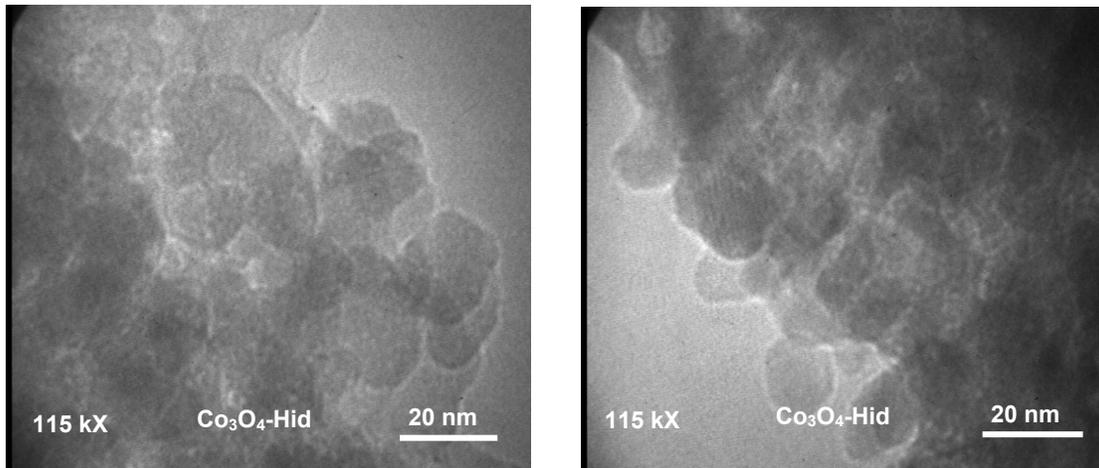


Figura 16. Imágenes TEM de las partículas del catalizador  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Hid}$ .

La morfología y tamaño de partícula de los catalizadores de NiO se presenta en las Figuras 17 – 19. En las imágenes TEM del NiO-Com se observa que este material está formado de partículas esféricas de aproximadamente 10 nm (Figura 17).

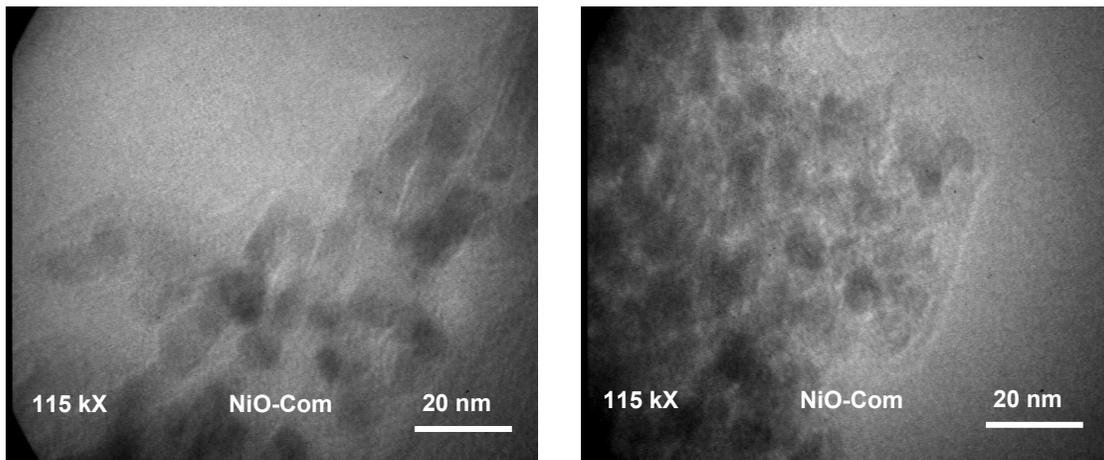


Figura 17. Imágenes TEM de las partículas del catalizador NiO-Com.

Analizando las micrografías para los catalizadores de níquel sintetizados (Figura 18 y 19), se percibe claramente que la muestra NiO-Hid1 está compuesta por partículas de forma y tamaño relativamente uniforme, hallándose formas poligonales entre 10 y 20 nm. Mientras, que para el material NiO-Hid2 se observa principalmente dos tipos de morfología, partículas en forma de barra y poligonales, con tamaños promedio entre 20 y 10 nm, respectivamente. Esta diferencia en la forma de las partículas puede ser atribuida al efecto que tiene el precipitante en la síntesis de los catalizadores; ya que KOH utilizado en la preparación del NiO-Hid1, reacciona con el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  para únicamente formar el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Sin embargo, Deng y Chen [2004] reportan

que el  $\text{NH}_4\text{OH}$  empleado en la síntesis del NiO-Hid2, además de producir el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  también genera el complejo  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ , el cual en el equilibrio coexisten ambas especies y en el momento de realizar la calcinación, estas especies generan partículas de diferente forma y tamaño.

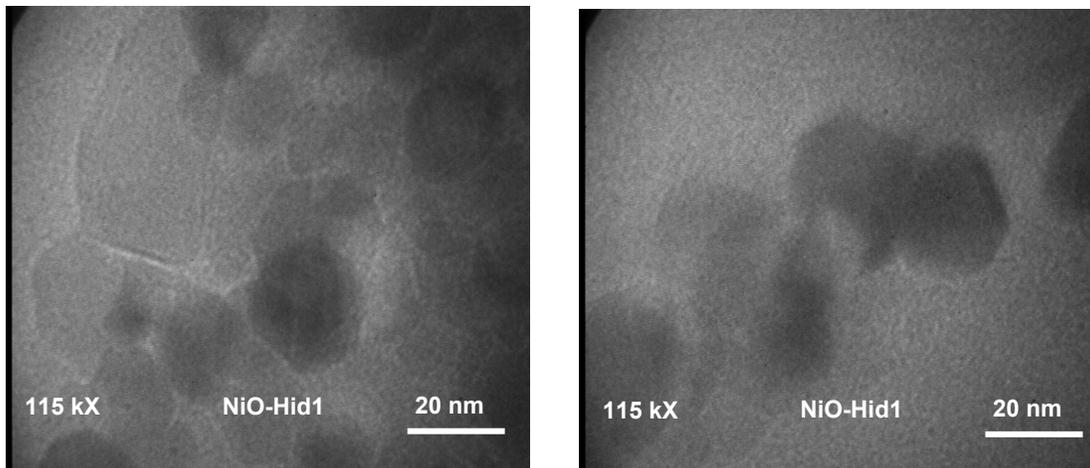


Figura 18. Imágenes TEM de las partículas del catalizador NiO-Hid1.

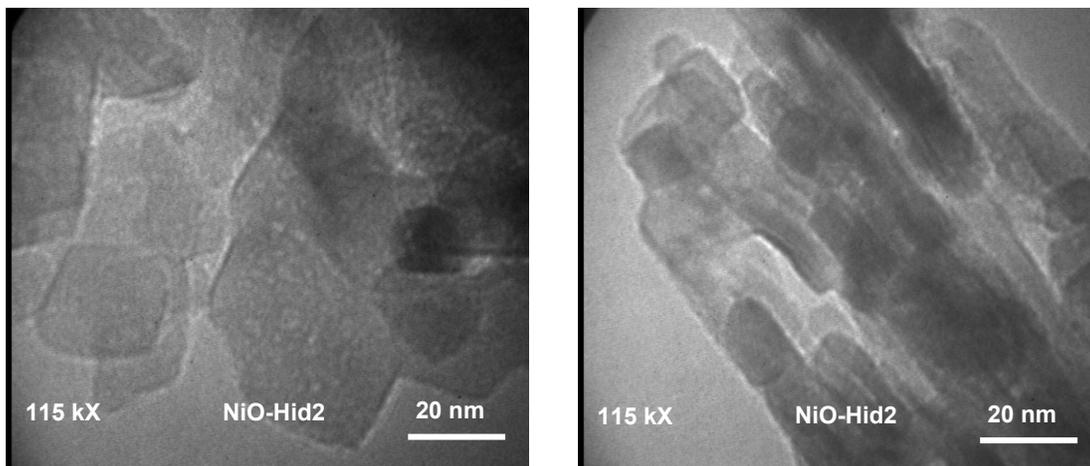


Figura 19. Imágenes TEM de las partículas del catalizador NiO-Hid2.

No obstante, que la literatura establece que se pueden obtener materiales nanoparticulados utilizando el método de precipitación y baja temperatura de calcinación, la mayoría de los autores reportan pobre cristalinidad en estos materiales. Por otro lado, considerando los resultados de difracción de rayos X y microscopía anteriormente presentados, la presencia de partículas totalmente cristalinas de tamaños nanométricos en todas las muestras, establece la viabilidad de utilizar este método precipitación-oxidación a baja temperatura de calcinación, como una vía relativamente sencilla de producir estos materiales con gran repetibilidad, condiciones de química suave y precursores de bajo costo.

Como información adicional y con el fin de descartar impurezas o contaminación en los materiales, a todas las muestras se les realizó un análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS, energy dispersive spectroscopy), el cual se resume en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis elemental por EDS de cada catalizador estudiado.

CATALIZADOR	ELEMENTO	MEDIA		Relación Ox/Metal
		% Peso	% Atómico	Atómico
MnO <sub>x</sub> -Car	Manganeso	70.3	41.1	<b>1.4</b>
	Oxígeno	29.7	58.9	
MnO <sub>x</sub> -Hid	Manganeso	83.6	59.7	<b>0.68</b>
	Oxígeno	16.4	40.3	
MnO <sub>2</sub> -Com	Manganeso	69.2	39.6	<b>1.53</b>
	Oxígeno	30.8	60.4	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Car	Cobalto	63.2	32	<b>2.13</b>
	Oxígeno	36.8	68	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Hid	Cobalto	69.9	40	<b>1.5</b>
	Oxígeno	30.1	60	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Com	Cobalto	79.2	50.6	<b>0.98</b>
	Oxígeno	20.8	49.4	
NiO-Hid1	Níquel	69.9	38.9	<b>1.57</b>
	Oxígeno	30.1	61.1	
NiO-Hid2	Níquel	63.6	32.3	<b>2.10</b>
	Oxígeno	36.4	67.7	
NiO-Com	Níquel	79.2	51.1	<b>0.96</b>
	Oxígeno	20.8	48.9	

Revisando los datos proporcionados en la Tabla anterior, se determina que los materiales se encuentran libres de elementos no deseados.

### 3.2.2 Distribución de Tamaño de Partícula.

La distribución del tamaño de partícula se obtuvo por conteo entre 80 y 150 partículas para cada muestra, utilizando las imágenes de microscopía electrónica. A continuación se presenta la distribución de tamaño de partícula para cada uno de los materiales, en términos de porcentaje de frecuencia *vs* intervalo de tamaño de partícula en nanómetros, excepto para el MnO<sub>2</sub>-Com que se expresa en micras, dado que el tamaño de sus partículas se encuentra en el orden de esta unidad. De manera general, se puede considerar que todas

las muestras presentan una distribución en el tamaño de sus partículas de tipo Gaussiana.

En las Figuras 20 – 22 se muestran los histogramas de la frecuencia del tamaño de partícula de los óxidos de manganeso. La extensión de la distribución que presenta el MnO<sub>2</sub>-Com (Fig. 20) se encuentra entre 50 a 200 μm, siendo el intervalo de 100-150 μm donde existe el mayor número de partículas.

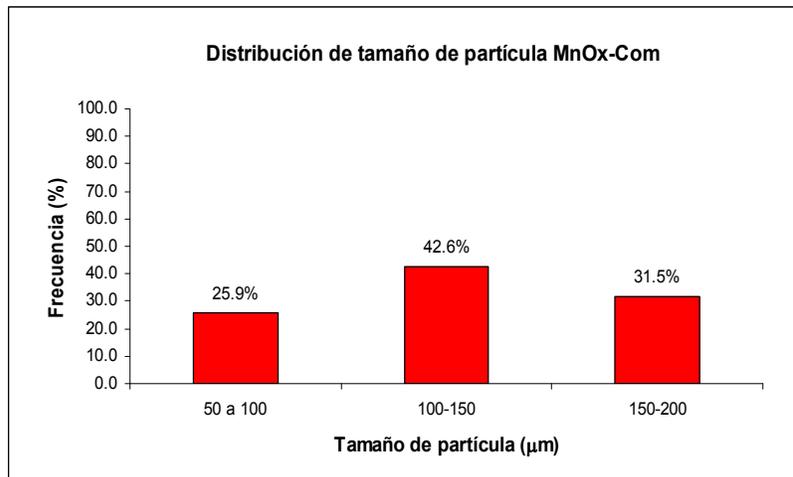


Figura 20. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del MnO<sub>2</sub>-Com.

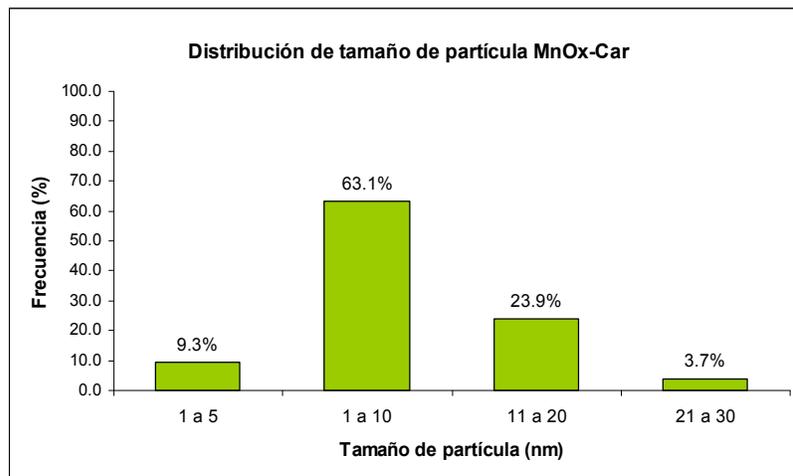


Figura 21. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del MnO<sub>x</sub>-Car.

Con respecto a la distribución de los materiales sintetizados, el MnO<sub>x</sub>-Car (Fig. 21) exhibe partículas con una dimensión de hasta 30 nm y su intervalo de 1-10 nm es el que presenta la mayor frecuencia comprendiendo más del 63% del total de las partículas contadas. Estas características del MnO<sub>x</sub>-Car lo coloca como el catalizador de entre los óxidos de manganeso que posee las partículas

más pequeñas; ya que el  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$  (Fig. 22) exhibe una distribución más amplia, con partículas hasta de 50 nm (~6%) concentrando su mayor población (~41%) en el intervalo de 11-20 nm.

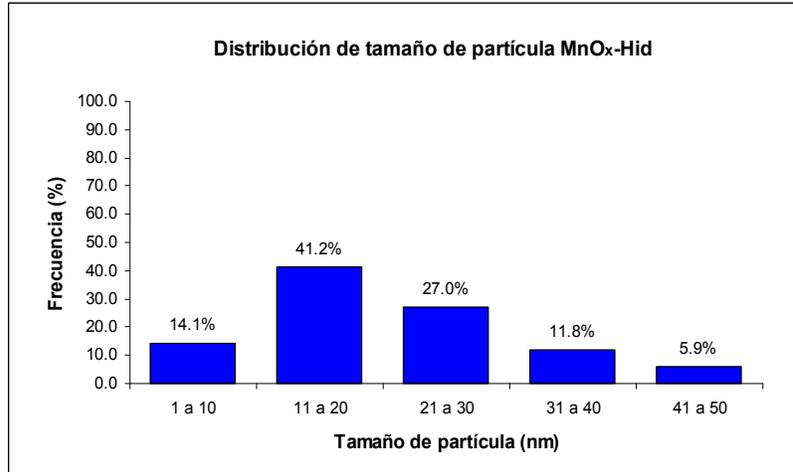


Figura 22. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$ .

En las Figuras 23, 24 y 25 se presentan los histogramas de la frecuencia del tamaño de partícula de los óxidos de cobalto, mostrando los tres la misma amplitud, hasta de 30 nm y su mayor frecuencia en el intervalo de 11 a 20 nm. Sin embargo, esta frecuencia mayoritaria de tamaño de partículas del catalizador  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Com}$  (Fig. 23) esta constituida por solo un 45.5%, mientras que para el  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Car}$  (Fig. 24) y el  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Hid}$  (Fig. 25) se encuentra representada por el 55.7 y 65.4%, respectivamente. En otras palabras el  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Hid}$  es el que posee la distribución mas estrecha comparada con la de los otros dos materiales.

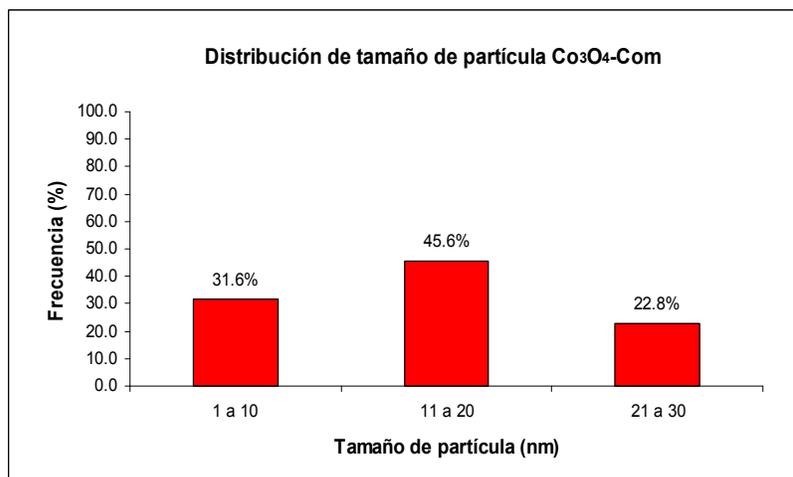


Figura 23. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Com}$ .

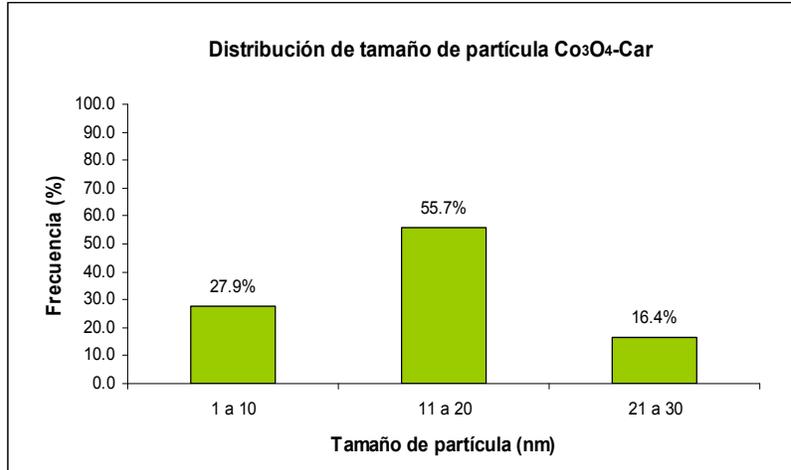


Figura 24. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Car.

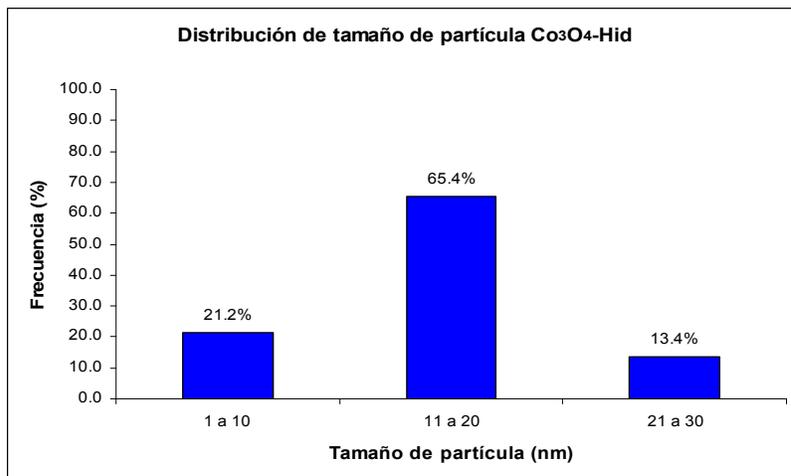


Figura 25. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Hid.

Las Figuras 26, 27 y 28 muestran los histogramas de la frecuencia del tamaño de partícula de los óxidos de níquel. En la Figura 26 se presenta la distribución del NiO-Com, en donde se puede distinguir que tamaño de partícula máximo se encuentra en 15 nm y que posee el 60.3% de sus partículas entre 6 y 10 nm. En la Figura 27 y 28 se presenta el histograma de tamaño de partícula de NiO-Hid1 y NiO-Hid2, la extensión de estas distribuciones se localiza próxima a 40 nm y en el intervalo de 11 a 20 nm se encuentra la mayor población de partículas con un 52.6 y 47.7% para el NiO-Hid1 y NiO-Hid2, respectivamente. Por consiguiente, en el caso de los óxidos de níquel el catalizador comercial es el que presenta menor tamaño de partícula promedio y una distribución centralizada en forma aguda alrededor de los 10 nm.

Todos los resultados de morfología, tamaño y distribución de tamaño de partícula de los materiales sintetizados, concuerdan con los reportados en la literatura [Luengnaruemitchai, et al., 2005; Xiang, et al., 2002; Wang, et al., 2000; Sunstrom IV, et al., 1996].

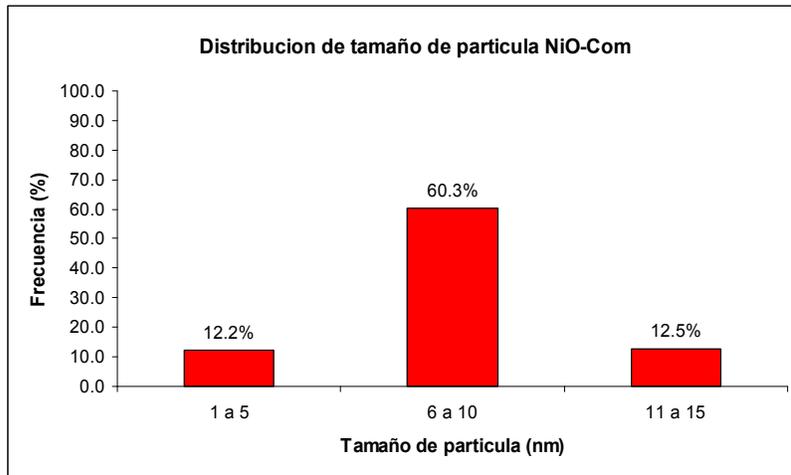


Figura 26. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del NiO-Com.

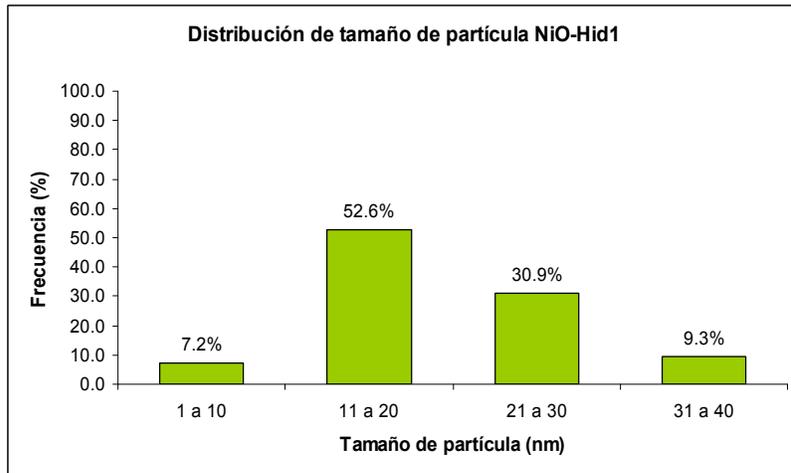


Figura 27. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del NiO-Hid1.

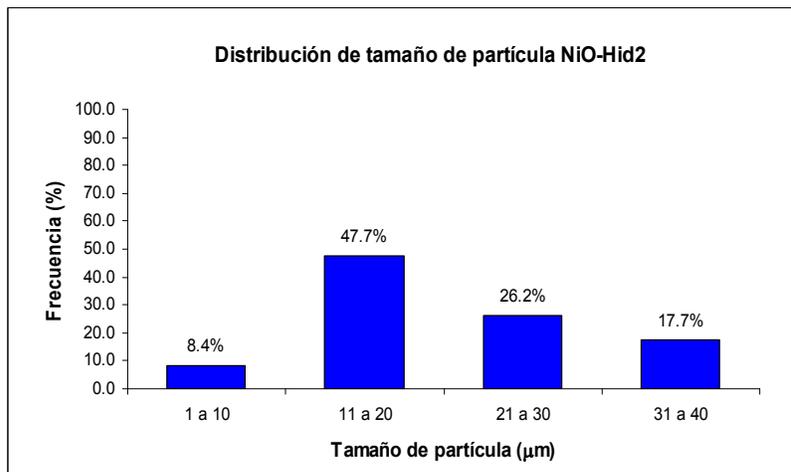


Figura 28. Histograma de la frecuencia del tamaño de partícula del NiO-Hid2.

### 3.2.3 Porosidad y Área Superficial Específica.

Se realizaron las isothermas de adsorción de  $N_2$  sobre cada uno de los materiales, para obtener información acerca de su área superficial específica y su porosidad.

Las curvas de las isothermas de adsorción para el caso de los catalizadores de óxido de manganeso se muestran en las Figuras 29-31. Como puede observarse, estas tres isothermas no presentan lazo de histéresis, por lo que se puede afirmar que estas muestras son materiales no-porosos; además, las tres curvas son isothermas tipo III de acuerdo a la clasificación IUPAC, que es característica de materiales que exhiben interacciones adsorbato-adsorbente débiles [Rouquerol, et al., 1999].

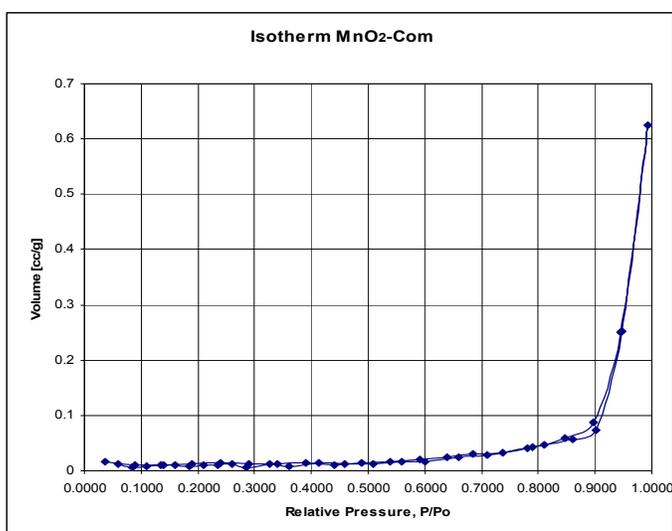


Figura 29. Isotherma de adsorción MnO<sub>2</sub>-Com.

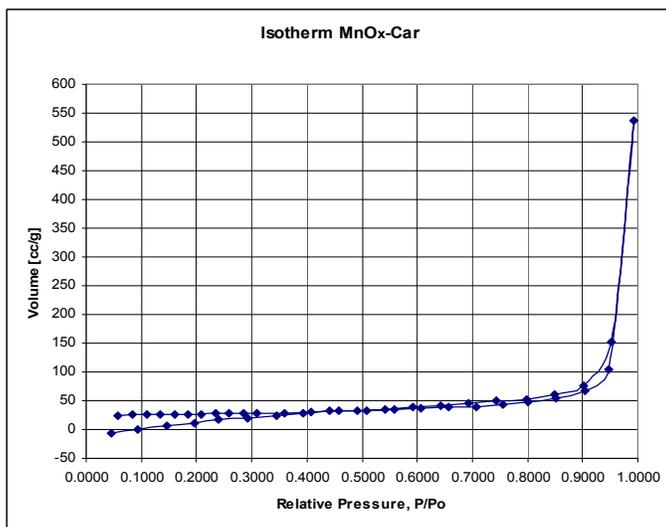


Figura 30. Isotherma de adsorción MnO<sub>x</sub>-Car.

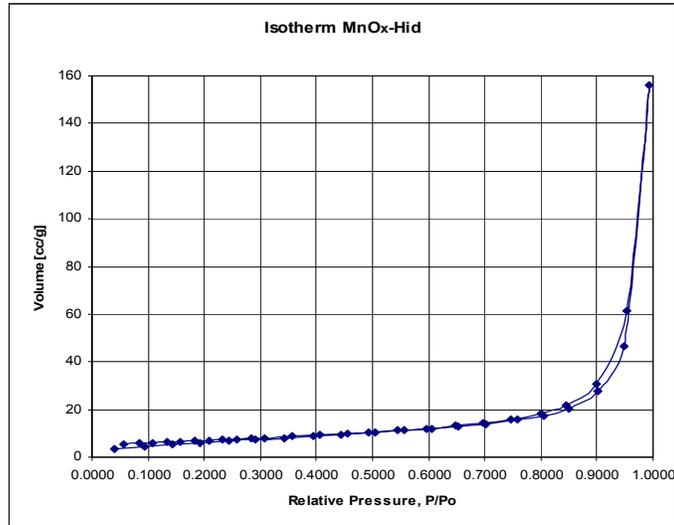


Figura 31. Isotherma de adsorción MnO<sub>x</sub>-Hid.

En la Figura 32 se muestra la isoterma del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Com, la cual al igual que las anteriores indica de que se trata de un material que no tiene porosidad. En cuanto a los óxidos de cobalto sintetizados, sus isotermas muestran histéresis en el rango de mesoporos (presiones relativas de 0.1 a 0.95) pero aparentemente de diferente tamaño de apertura. Para el caso del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Car (Fig. 33) se aprecia que el ciclo de histéresis podría ser generado por poros con forma cilíndrica y se encuentra entre la presión parcial de 0.75 a la presión de 0.96. Mientras que la isoterma del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Hid (Fig. 34) presenta su histéresis desde una presión parcial de 0.50 hasta 0.95 y con una forma que podría asociarse igualmente con poros cilíndricos un poco mas estrechos.

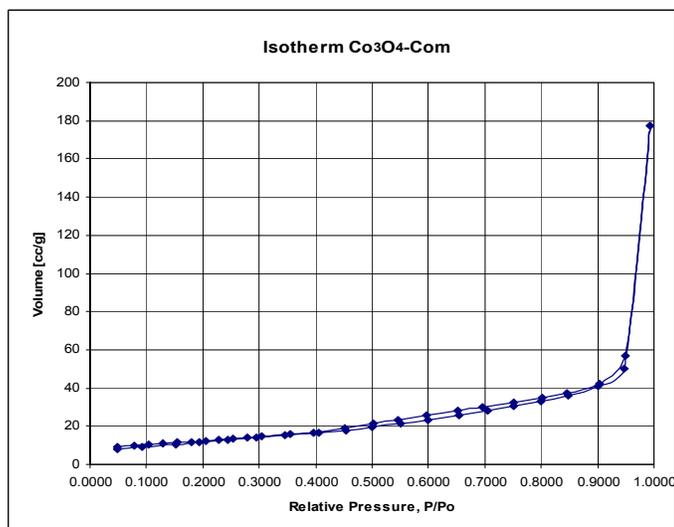


Figura 32. Isotherma de adsorción Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Com.

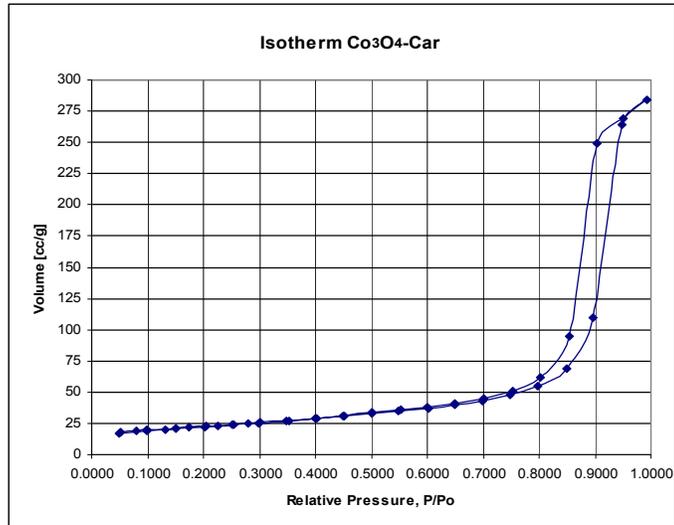


Figura 33. Isotherma de adsorción Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Car.

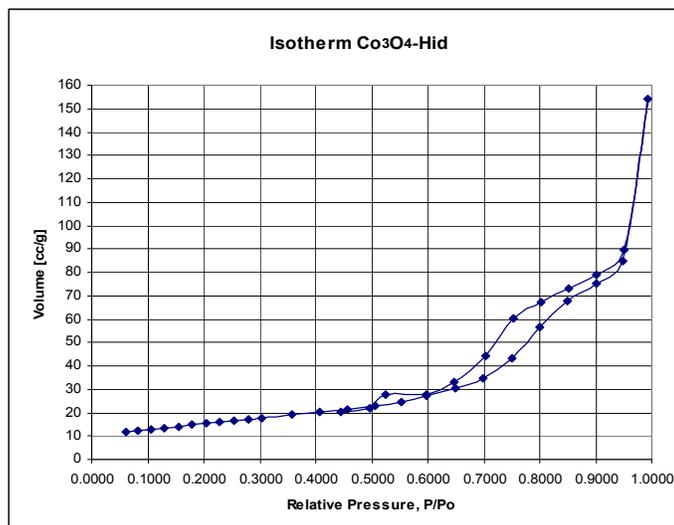


Figura 34. Isotherma de adsorción Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Hid.

En cuanto a las isothermas de adsorción de los catalizadores de óxido de níquel, el NiO-Com (Fig. 35), prácticamente no presenta histéresis, caso contrario para los sintetizados, la forma del lazo de histéresis tanto para el NiO-Hid1 (Fig. 36) como para el NiO-Hid2 (Fig. 37) corresponde a poros de forma cilíndrica, aunque la histéresis del NiO-Hid1 comienza en 0.6; en cambio la NiO-Hid2 inicia a una presión parcial de 0.1, lo que se interpreta como una distribución de tamaño de poro mas amplia; ambos en el rango de mesoporos.

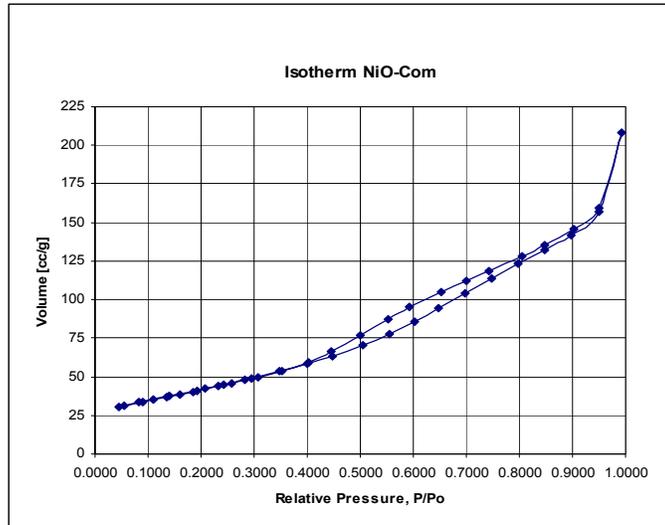


Figura 35. Isotherma de adsorción NiO-Com.

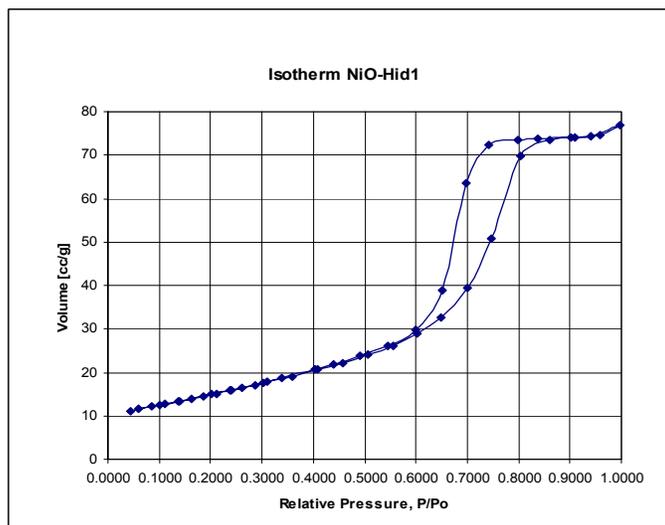


Figura 36. Isotherma de adsorción NiO-Hid1.

Los resultados de porosidad que presentan los óxidos de cobalto y níquel sintetizados, además de estar en concordancia con la literatura [Sunstrom IV, et al., 1996; Wang, et al., 2000; Xiang, et al., 2002], se pueden explicar por el principio teórico en que se basa el método de síntesis de precipitación, el cual tiene por objetivo precipitar un sol, una partícula coloide con un diámetro en el régimen nanométrico. Las partículas en forma de sol y que no están sedimentadas (no visibles a simple vista) son difíciles de filtrar, ellas son las responsables de iniciar el proceso que conduce a la formación de la estructura porosa en el material. La formación y crecimiento de estas partículas coloidales son susceptibles a la temperatura y pH de síntesis [Richardson, 1992], temperatura ambiente y pH alto son condiciones óptimas para llevar a cabo la precipitación. Sin embargo, no obstante que los óxidos de manganeso

nanométricos se prepararon también por precipitación, durante su síntesis se aplicó temperatura (55°C) para que se presentara esta, lo que provocó que la nucleación fuera mas rápida y la precipitación enérgica ocasionó la formación de partículas de manera masiva y esta a su vez la disminución o eliminación de la formación de sistemas porosos [Richardson, 1992].

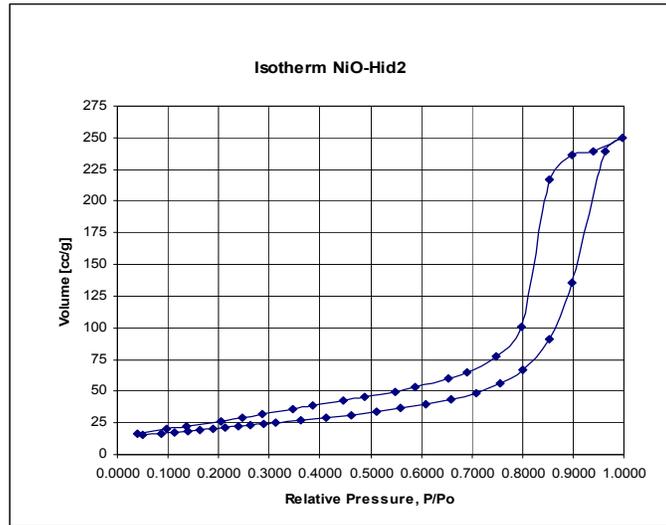


Figura 37. Isotherma de adsorción NiO-Hid2.

Para calcular el área superficial específica (unidad de área/unidad de masa) se utilizó el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) que se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se usa Nitrógeno como adsorbato y se determina la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio a su punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a la atmósfera. Los datos obtenidos son los de volumen de gas adsorbido a una serie de presiones en la cámara de adsorción.

El área superficial específica que se estimó a partir de las isotermas de adsorción para cada catalizador se proporciona en la Tabla 9.

### 3.2.4 Tamaño de Cristal.

La dimensión del tamaño de cristal obtenido por la ecuación de Scherrer y el ancho a la altura media del pico característico del patrón DRX se presenta en la Tabla 9. (Propiedades Texturales).

En la Tabla 9 se muestran los valores de tamaño de cristal, así como el tamaño de partícula promedio (intervalo de mayor frecuencia en distribución de tamaño de partícula) y área BET para cada uno de los materiales estudiados.

Tabla 9. Propiedades Texturales.

Material	Fases	Tamaño de cristal (nm)	Tamaño de partícula promedio (nm)	Área BET (m <sup>2</sup> /gr)
MnO <sub>x</sub> -Car	Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	8.4	1-10	81.7
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10.3		
	MnO <sub>2</sub>	9.6		
MnO <sub>x</sub> -Hid	Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	9.9	11-20	25.2
MnO <sub>2</sub> -Com	MnO <sub>2</sub>	43.8	100-150µm	1.1
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Car	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10.8	11-20	78.0
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Hid	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14.3	11-20	55.3
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Com	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	23.2	11-20	45.0
NiO-Hid1	NiO	11.1	11-20	54.6
NiO-Hid2	NiO	8.6	11-20	69.6
NiO-Com	NiO	5.3	1-10	151.7

En el caso del MnO<sub>x</sub>-Car se obtuvieron los tamaños de cristal de cada una de las fases que lo conforman, las fases Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> y MnO<sub>2</sub> tienen un tamaño de cristal menor al tamaño de partícula promedio, que es de 1-10 nm (8.4 y 9.6 nm respectivamente), no así la fase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que tiene cristales de 16.3 nm, aunque según la distribución de tamaño de partícula el 23.9% de las partículas tienen un tamaño de 11-20 nm, lo que podría explicar este dato. En los otros dos catalizadores de óxido de manganeso el tamaño de cristal es menor al tamaño de partícula, lo que nos indica que se trata de materiales policristalinos. En cuanto al área BET esta aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, lo que era de esperarse ya que estos materiales son no porosos y el área depende principalmente del tamaño de partícula.

En cuanto a los óxidos de cobalto, las muestras sintetizadas Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Car y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Hid tienen tamaño de cristal inferior al de partícula, no sucediendo lo mismo con el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Com en el que el valor que se obtuvo de tamaño de cristal es superior al tamaño promedio de partícula (23.2 contra un promedio 11-20 nm de tamaño de partícula); aunque considerando la distribución total se tiene el 22.8% de las partículas con un tamaño entre 21-30 nm. El área BET de estos materiales al igual que en el caso de los óxidos de manganeso aumenta

conforme disminuye el tamaño promedio de partícula, aunque para este caso hay contribución de la porosidad que poseen los catalizadores al área superficial.

Con los materiales de óxido de níquel los tamaños de cristal son menores a los de la partícula, siendo la más pequeña la del NiO-Com 5.3 nm de cristal y de 1-10 nm tamaño de partícula, el resto de los catalizadores tiene un tamaño de 11-20 nm, las áreas BET siguen la misma tendencia que los otros óxidos metálicos sintetizados.

### 3.3 Oxígeno no- estequiométrico.

Se realizaron reducciones de los óxidos de cobalto y níquel en atmósfera de hidrógeno al 5%; con la finalidad de obtener el oxígeno no estequiométrico contenido en los mismos.

En la Figura 38 aparecen las reducciones de los óxidos de cobalto, observándose dos caídas, la primera corresponde a la reducción del CoO ( $\text{Co}^{+2}$ ) siendo el teórico estequiométrico de 6.65%, el medido para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Com es de 6.334%,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Hid 6.379%; siendo ambos inferiores al estequiométrico, el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Car 6.69% quedando sobre el estequiométrico.

La segunda caída corresponde a la reducción de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\text{Co}^{+3}$ ) siendo el teórico estequiométrico de 19.93%; en esta etapa los 3 materiales quedaron con oxígeno en exceso;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Com 20.7%,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Hid 20.52%,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Car 20.06%.

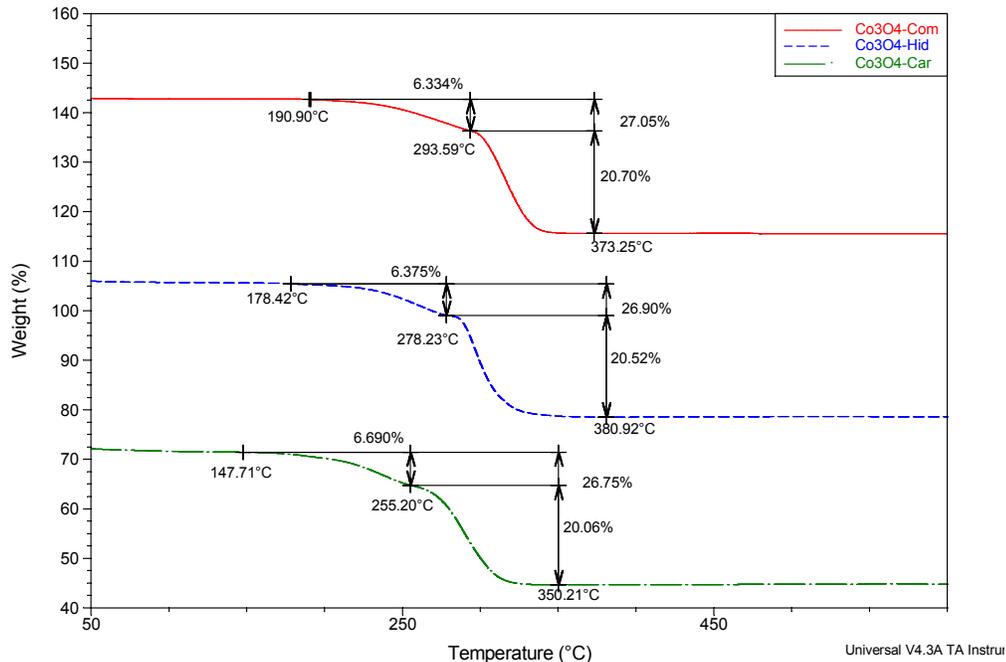


Figura 38. Reducciones de los óxidos de cobalto estudiados.

En la Tabla 10 se presenta el manejo de los datos para la obtención de la desviación respecto al estequiométrico de la cantidad de oxígenos involucrada y posteriormente calcular la estequiometría de la fórmula real (sub o sobre-estequiométrica) del material. La expresión estequiométrica es  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ , la fórmula más aproximada es la del catalizador preparado por carbonato siendo esta  $\text{CoO}_{1.01} \cdot \text{Co}_2\text{O}_{3.01}$ ; seguida por la del obtenido por hidróxido siendo esta:  $\text{CoO}_{0.96} \cdot \text{Co}_2\text{O}_{3.03}$ , quedando sub-estequiométrica en  $\text{Co}^{+2}$  y sobre-estequiométrica en  $\text{Co}^{+3}$ ; lo mismo sucede con el comercial pero con mayor desviación  $\text{CoO}_{0.95} \cdot \text{Co}_2\text{O}_{3.04}$ .

Tabla 10. Oxígeno no-estequiométrico en los óxidos de cobalto.

Catalizador	Área BET $\text{m}^2/\text{gr}$	$\text{Co}^{+2}$ $\text{mg O}_2/\text{g Cat}$	$\text{Co}^{+3}$ $\text{mg O}_2/\text{g Cat}$	X	Y	$\text{CoO}_{1+x} \cdot \text{Co}_2\text{O}_{3+y}$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -Com	45.02	63.36	207.05	-0.05	0.04	$\text{CoO}_{0.95} \cdot \text{Co}_2\text{O}_{3.04}$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -Car	78.02	67.08	200.55	0.009	0.006	$\text{CoO}_{1.01} \cdot \text{Co}_2\text{O}_{3.01}$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ -Hid	55.33	63.60	205.32	-0.04	0.03	$\text{CoO}_{0.96} \cdot \text{Co}_2\text{O}_{3.03}$

X = desviación  $\text{CoO}$  respecto al estequiométrico

Y = desviación  $\text{Co}_2\text{O}_3$  respecto al estequiométrico

En la Figura 39 se presentan los óxidos de níquel, exhibiendo una sola caída, la cual corresponde a la reducción de  $\text{NiO}$  ( $\text{Ni}^{+2}$ ) cuyo oxígeno estequiométrico es de 21.42%, quedando el catalizador  $\text{NiO}$ -Com con 21.81% y el  $\text{NiO}$ -Hid2 23.27% ambos con oxígeno en exceso y el  $\text{NiOHid1}$  sub-estequiométrico 20.9%.

El manejo de datos de los óxidos de níquel se presenta en la Tabla 11, la expresión estequiométrica es  $\text{NiO}$ , en este caso el catalizador  $\text{NiO}$ -Hid1 resulta con una relación molar de  $\text{NiO}_{0.98}$  (sub-estequiométrico); seguido por  $\text{NiO}$ -Com con  $\text{NiO}_{1.02}$ , y  $\text{NiO}$ -Hid2 con  $\text{NiO}_{1.09}$  ambos sobre-estequiométricos.

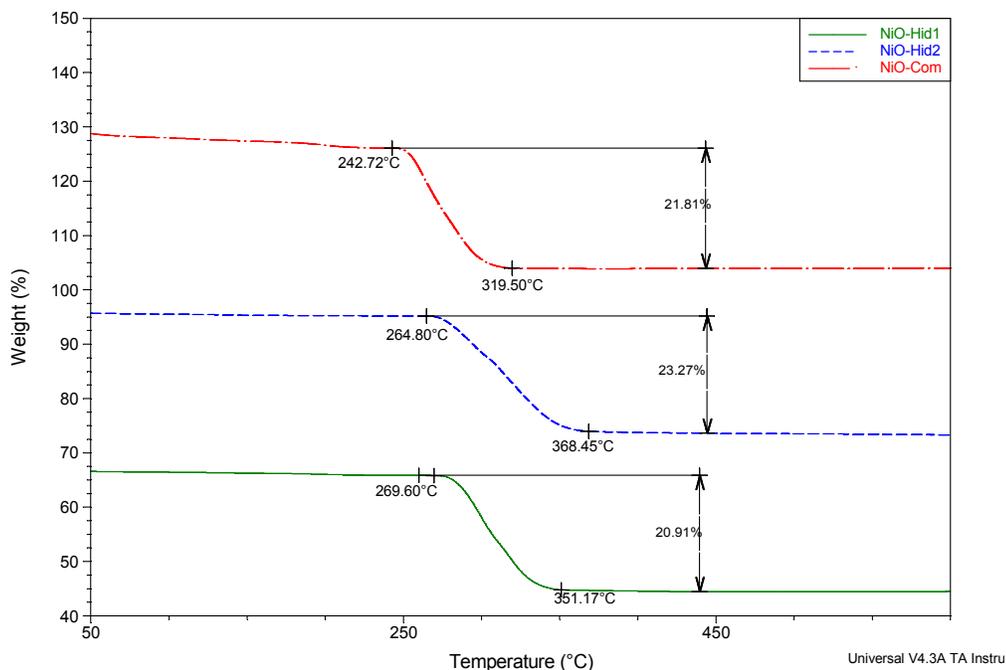


Figura 39. Reducciones de los óxidos de níquel estudiados.

Tabla 11. Oxígeno no-estequiométrico en los óxidos de níquel.

Catalizador	Área BET m <sup>2</sup> /gr	mg O <sub>2</sub> /g Cat	X	NiO <sub>1+x</sub>
NiO-Hid1	54.6	209.1	-0.02	<b>NiO<sub>0.98</sub></b>
NiO-Hid2	69.63	232.7	0.09	<b>NiO<sub>1.09</sub></b>
NiO-Com	151.7	151.7	0.02	<b>NiO<sub>1.02</sub></b>

X = desviación respecto al estequiométrico

Los resultados obtenidos sobre la cantidad de oxígeno no estequiométrico encontrada para los óxidos de níquel puede ser explicado por lo que reportan Wang et al [2005], quienes indican que un NiO no estequiométrico puede ser obtenido mediante una ruta química tal como un proceso simple de líquido-fase para obtener el hidróxido precursor y posteriormente llevarlo a calcinación para formar el óxido. Mencionan también que a bajas temperaturas y este método

de síntesis es muy viable la obtención de NiO nanométrico-no-estequiométrico ( $T < 400^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.4 Actividad catalítica.

En las Figuras 40 y 41 se muestran las constantes de velocidad de los catalizadores de óxido de manganeso resultado del seguimiento de reacción a través de la gasometría; las constantes mayores son la de los materiales sintetizados, 312 y 230  $\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$  para el  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$  y  $\text{MnO}_x\text{-Car}$  respectivamente. La evolución total del oxígeno se llevó a cabo aproximadamente en 30 segundos; el catalizador comercial  $\text{MnO}_2\text{-Com}$  tiene una constante de 1.75  $\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ , la evolución completa de  $\text{O}_2$  se llevó a cabo por 1 hora siendo el más lento de los tres catalizadores, este material tiene partículas del orden de micras.

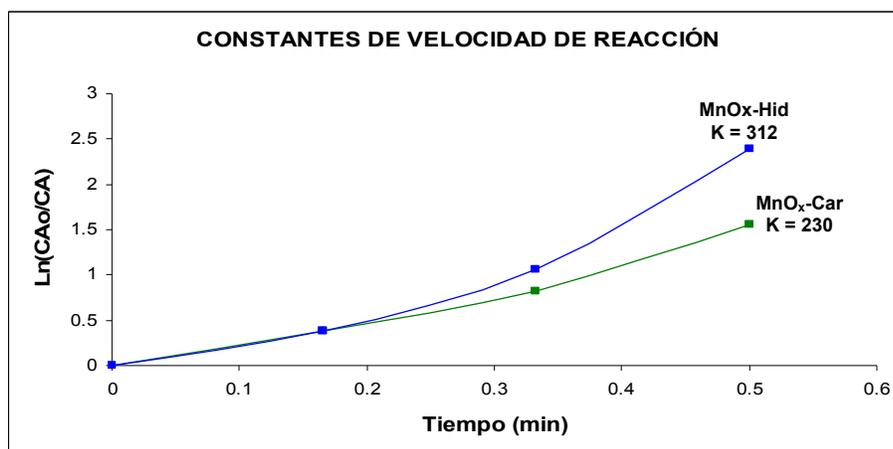


Figura 40. Constantes de velocidad de la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por  $\text{MnO}_x\text{-Car}$  y  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$ .

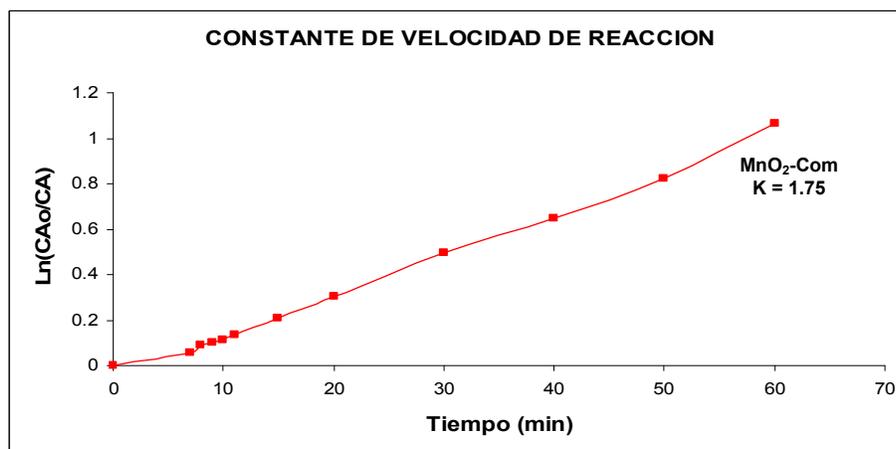


Figura 41. Constantes de velocidad de la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por  $\text{MnO}_2\text{-Com}$

La actividad catalítica de los óxidos de cobalto se presenta en la Figura 42, en donde se tiene que el catalizador que exhibe la mayor velocidad de reacción es el  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Car}$  con  $83.6 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ; seguido por el  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Hid}$  con  $37.7 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$  y el de menor velocidad es el  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Com}$  con  $14.6 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ; presentando una velocidad de reacción 6 veces menor que la del catalizador más activo ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Car}$ ).

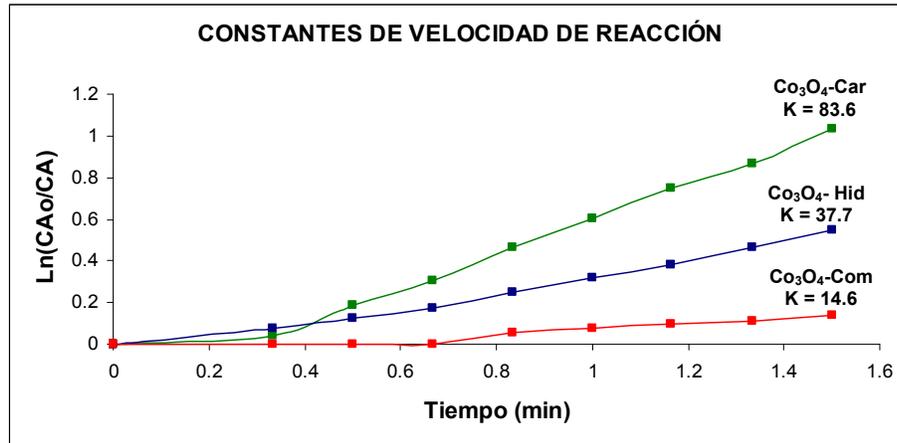


Figura 42. Constantes de velocidad de la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por óxidos de cobalto.

Las constantes de velocidad de reacción de los óxidos de níquel se presentan en la Figura 43. La mayor constante de velocidad corresponde a la del  $\text{NiO-Hid2}$  ( $1.28 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ), seguida por  $\text{NiO-Com}$  ( $0.96 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) y finalmente por el  $\text{NiO-Hid1}$  ( $0.88 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ).

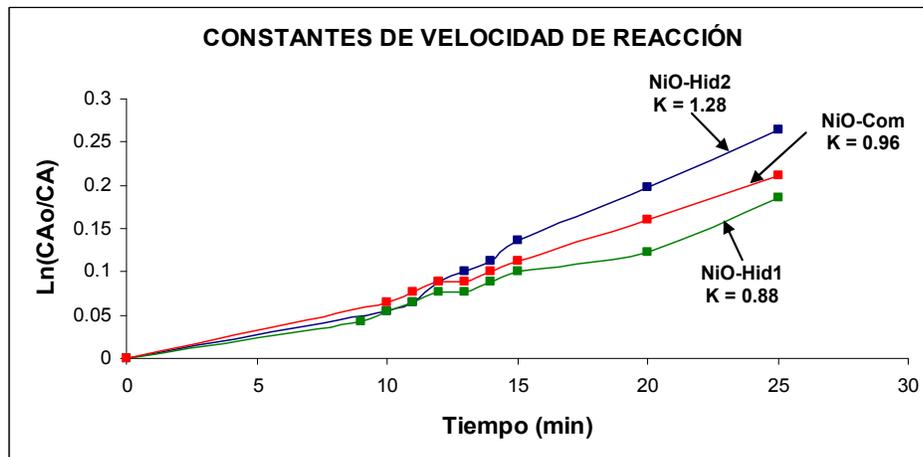


Figura 43. Constantes de velocidad de la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por óxidos de níquel.

Comparando la actividad de los tres diferentes óxidos los que presentan menor actividad son los óxidos de níquel, seguidos en orden ascendente los de

cobalto y los más activos los óxidos de manganeso, los cuales son aproximadamente de 5 a 8 veces más activos que los óxidos de cobalto y 200 a 300 veces mayores que los óxidos de níquel; esto se debe a que las fases de que está compuesto tienen mayor número de estados de oxidación y por lo tanto pueden formar más pares de iones, los cuales son fundamentales para descomponer el peróxido de hidrógeno.

En la tabla 12 se presenta un resumen de las constantes de velocidad por unidad de masa y por unidad de área (intrínseca) así como el oxígeno no estequiométrico de cada uno de los materiales estudiados.

En los catalizadores de níquel los que tienen mayor oxígeno no estequiométrico son los de mayor actividad catalítica, ya que se generan algunos iones  $\text{Ni}^{+3}$  y se convierten en pares iónicos con el  $\text{Ni}^{+2}$  que mejoran su conductividad electrónica dando así mayor actividad catalítica. El orden descendente en la velocidad de reacción es el siguiente: NiO-Hid2 > NiO-Com > NiO-Hid1.

Tabla 12. Constantes de velocidad por gramo e intrínseca, y oxígeno no estequiométrico.

Catalizador	Constante de Velocidad (k) $\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$	Cte. de Vel. Intrínseca ( $k_{\text{int}}$ ) $\text{min}^{-1}\text{m}^{-2} \times 10^{-2}$	Oxígeno No-Estequiométrico	Cte. de Vel. Intrínseca ( $k_{\text{int}}$ ) $\text{min}^{-1}\text{m}^{-2} \times 10^{-2}$ Referencias
MnO <sub>x</sub> -Car	230.0	281.5	Fases Mixtas	
MnO <sub>x</sub> -Hid	312.0	1240.6	Fases Mixtas	
MnO <sub>2</sub> -Com	1.8	175.0		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Car	83.6	107.2	CoO <sub>1.01</sub> *Co <sub>2</sub> O <sub>3.01</sub>	<sup>A</sup> 30.2 [Shobaky, 2003]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Hid	37.7	68.1	CoO <sub>0.96</sub> *Co <sub>2</sub> O <sub>3.03</sub>	<sup>B</sup> 35.7 [Shobaky, 2003]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Com	14.6	32.4	CoO <sub>0.95</sub> *Co <sub>2</sub> O <sub>3.04</sub>	<sup>C</sup> 49.4 [Shobaky, 2003]
NiO-Hid1	0.9	1.6	NiO <sub>0.98</sub>	<sup>D</sup> 0.7 [Turky, 2003]
NiO-Hid2	1.3	1.8	NiO <sub>1.09</sub>	
NiO-Com	1.0	0.6	NiO <sub>1.02</sub>	

A: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sin dopar

B: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con 2.5% mol de CuO

C: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con 7.5% mol de CuO

D: NiO sin dopar

En cuanto a los catalizadores de cobalto, la literatura [Deraz, 2002 y Shobaky, 2000] indica que dopando con iones de valencia +2 tales como  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  se incrementa la actividad hacia las reacciones redox, por la generación de mayor cantidad de pares iónicos con el  $\text{Co}^{+3}$ . Los resultados de la evaluación del oxígeno no-estequiométrico sugieren que los óxidos de cobalto con sobre-estequiometría en el  $\text{Co}^{+2}$  equivaldrían al efecto del dopaje para aumentar la actividad hacia la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El orden descendente en la velocidad de reacción coincide con la disminución en la sobre-estequiometría del  $\text{O}_2$  en la fase  $\text{CoO}$  resultando de la siguiente manera:  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Car} > \text{Co}_3\text{O}_4\text{-Hid} > \text{Co}_3\text{O}_4\text{-Com}$ .

En los catalizadores de manganeso el material con mayor constante de velocidad fue el  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$  esto se atribuye a las fases que lo componen, ya que cuenta únicamente con la fase  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  y ésta es de las más activas, porque contiene una mezcla de valencias que provee mayor interacción de intercambio electrónico para efectuar la actividad redox superficial. En cambio en  $\text{MnO}_x\text{-Car}$  (el siguiente en orden decreciente de actividad catalítica) aunque tiene una mezcla de fases ( $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ ) no tiene el suficiente intercambio electrónico que se equipare con la del  $\text{MnO}_x\text{-Hid}$ . La poca actividad del  $\text{MnO}_2\text{-Com}$  se debe a que su tamaño de partícula no es nanométrico.

En esta misma Tabla se presentan constantes de velocidad de reacción reportada en la literatura y obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales de evaluación de materiales tales como el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dopado y sin dopar (2.5 y 7.5% mol de  $\text{CuO}$ ) y de  $\text{NiO}$ . Al comparar los valores de estas constantes con la constante de velocidad de reacción del  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Car}$ , se obtiene que este es entre 4 y 2.5 veces más activo. Mientras que al comparar el valor de las constantes de los  $\text{NiO}$ , los  $\text{NiO}$  sintetizados y con un exceso de oxígeno exhiben más del doble en actividad hacia la reacción redox de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 4 CONCLUSIONES

- ✦ Se obtuvieron óxidos de Mn, Co y Ni nanoestructurados mediante precipitación.
- ✦ Al parecer el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como precipitante inhibe el crecimiento de la partícula en los óxidos metálicos presumiblemente debido a la pérdida de  $\text{CO}_2$  en forma continua durante el tratamiento térmico.
- ✦ El  $\text{MnO}_x$ -Hid fue el que presentó mayor actividad tanto por masa de catalizador como por área superficial, siendo atribuido este comportamiento a que este material es el que presenta como única fase cristalina al  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  la cual se considera más activa.
- ✦ La actividad hacia la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en los óxidos metálicos puros nanoparticulados es considerablemente mayor comparada con la que presentan estos mismos óxidos cuando son dopados (reportada en la literatura) para incrementar su actividad.
- ✦ **Los óxidos que contienen oxígeno en mayor cantidad al estequiométrico son los que presentan mayor actividad hacia la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  este comportamiento se puede asociar a que cuentan con mayor proporción de pares iónicos, principales responsables de la actividad catalítica en las reacciones redox.**

## 5 PROPUESTA PARA TRABAJO FUTURO

- Investigar la cantidad máxima de oxígeno no estequiométrico que bajo esta técnica de síntesis podría ser posible de adicionar al óxido.
- Investigar el efecto de la síntesis en la estequiometría para otros óxidos metálicos de transición, tales como Cu y Zn.
- Estudiar el efecto del dopaje en estos mismos materiales ( $\text{NiO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) con óxidos tales como  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{ZnO}$ ; para comparar su actividad catalítica con la de los catalizadores no estequiométricos.

## 6 REFERENCIAS

- Biju, V., and Khadar, M. A. 2001. Analysis of AC electrical properties of nanocrystalline nickel oxide, *Materials Science and Engineering*, A304-306, 814-817
- Carnes, C.L., Klabunde, K.J., The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 194, 227-236
- Chen, Z.W., Zhang, S.Y., Tan, S., Wang, J., and Jin, S.Z. 1999. Different aspects of the microstructure of nanometer sized  $Mn_2O_3$ , *Materials Research Bulletin*, 34, 1583-1587
- Chow, G. M., and Kurihara, L. K. 2002. Chemical Synthesis and Processing of Nanostructured Powders and Films. Carl C. Koch (ed.). *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications*. Noyes Publications. New York, U.S.A. Pp. 3-6, 8, 12, 15, 17, 20, 21, 23
- Christoskova, S., Stoyanova, M., and Vasilev, D. Active oxygen catalytic systems for environmental catalysis, *Monatshefte fur Chemie*, 137, 1043-1051
- Deng, X., and Chen, Z., 2004. Preparation of nano-NiO by ammonia precipitation and reaction in solution and competitive balance, *Materials Letters*, 58, 276-280
- Deraz, N., 2002. Catalytic decomposition of  $H_2O_2$  on promoted cobaltic oxide catalysts, *Materials Letters*, 57, 914-920
- El-Aiashy, M.K., Mazhar, H.S., and Kamal, S.M. 1995. Solid-solid interaction between manganese carbonate and zinc carbonate and the decomposition of  $H_2O_2$  over mixed zinc-manganese oxide catalysts, *Materials Letters*, 24, 97-101
- Fecht, H. J. 2002. Nanostructured Materials and Composites Prepared by Solid State Processing. Carl C. Koch (ed.). *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications*. Noyes Publications. New York, U.S.A. Pp. 76
- Garza, M.A., Hinojosa, M., y González, V.A. 2006. Desarrollo de nanocompuestos superparamagnéticos quitosán/magnetita, *Ingenierías*, 9, 14-20
- Han, D. Y., Yang, H. Y., Shen, C. B., Zhou, X., and Wang, F. H. 2004. Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion, *Powder Technology*, 147, 113-116
- Han, Y., Chen, F., Ramesh K., Zhong, Z., Widjaja, E., Chen, L. 2007. Preparation of nanosized  $Mn_3O_4$ /SBA-15 catalyst for complete oxidation of low concentration

- EtOH in aqueous solution with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 227-234
- Hasan, M. A., Zaki, M. I., Pasupulety, L., and Kumari, K. 1999. Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 181, 171-179
- He, W., Zhang, Y., Wang, H., and Yan, H. 2003. Low temperature preparation of nanocrystalline Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via ethanol-thermal reduction of MnO<sub>2</sub>, *Journal of Crystal Growth*, 252, 285-288
- Huang, H-H., Lu, M-C., and Chen, J-N. 2001. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides, *Wat. Res.*, 35, 2291-2299
- Jiang, T., Yang, Y., Huang, Z., Zhang, B., and Qiu, G. 2004. Leaching kinetics of pyrolusite from manganese-silver ores in the presence of hydrogen peroxide, *Hydrometallurgy*, 72, 129-138
- Jones, C.W. 1999. *Environmental Application of Hydrogen Peroxide. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives.* The Royal Society of Chemistry. Cambridge, Uk. Pp. 207, 209
- Jones, C.W. 1999. *Miscellaneous Uses for Hydrogen Peroxide Technology. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives.* The Royal Society of Chemistry. Cambridge, Uk. Pp. 231-233, 237-246
- Kirk-Othmer, 1999. *Encyclopedia of Chemical Technology.* Wiley. New York, U.S.A. Pp. 917, 919-922, 928, 931.
- Klissurski, D.G. and Kuntcheva, M. 1977. Non-stoichiometric oxygen in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts of different dispersities, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 7, 367-372
- Konova, P., Stoyanova, M., Naydenov, A., Chistoskova, St., and Mehandjiev, D. 2006. Catalytic oxidation of VOCs and CO by ozone over alumina supported cobalt oxide, *Applied Catalysis A: General*, 298, 109-114
- Lau, M. L., and Lavernia, E. J. 2002. *Thermal Spray Processing of Nanocrystalline Materials.* Carl C. Koch (ed.). *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications.* Noyes Publications. New York, U.S.A. Pp. 54, 57
- Lee, Y.N., Lago, R.M., Fierro, J.L., and González, J. 2001. Hydrogen peroxide decomposition over Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites, *Applied Catalysis A: General*, 215, 245-256

- Lee, Y-J., Chung, C-H., and Day, D.F. Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide, *Bioresource Technology*, 100, 935-941
- Luengnaruemitchai, A., Kim, D. T., Osuwan S., and Gulari, E. 2005. A comparative study of Au/MnO<sub>x</sub> and Au/FeO<sub>x</sub> catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 981-987
- Ni, Y., Ge, X., Zhang, Z., Liu, H., Zhu, Z., and Ye, Q. 2001. A simple reduction-oxidation route to prepare Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals, *Materials Research Bulletin*, 36, 2383-2387
- Ouchi, A. 2008. Efficient total halogen-free photochemical bleaching of kraft pulps using alkaline hydrogen peroxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200, 388-395
- Patnaik, P. 2003. Hydrogen Peroxide. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw Hill. USA. Pp. 373-377
- Pecina, T., Franco, T., Castillo, P. and Orrantia, E. 2008. Leaching of a zinc concentrate in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and complexing agents, *Minerals Engineering*, 21, 23-30
- Richardson, J.T. 1992. Catalyst Preparation: How they are made. Twigg, M.V., Spencer, M.S. (eds.). *Principles of Catalyst Development*. Plenum Press. New York, USA. Pp. 96-98
- Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., and Belgiorno V. 2008. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes, *Separation and Purification Technology*, 63, 648-653
- Rouquerol, J., Rouquerol F., and Sing, K. 1999. Assessment of Mesoporosity. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press. New York, USA. Pp. 204-206
- Salado, J., Insausti, M., Gil de Muro, I., Lezama, L., and Rojo, T. 2008. Synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with controlled sizes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 5207-5209
- Samanta, Ch. 2008. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process, *Applied Catalysis A: General*, 350, 133-149
- Shobaky, G.A., Deraz, N., 2001, Surface and catalytic properties of cobaltic oxide supported on an active magnesia, *Materials Letters*, 47, 231-240

- Shobaky, G.A., Shouman, M.A., Khouly, S.M., 2003, Effect of silver oxide doping on surface and catalytic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  system, *Materials Letters*, 58, 185-190
- Sunstrom IV, J. E., Moser, W. R., and Marshik-Guerts, B. 1996. General Route to Nanocrystalline Oxides by Hydrodynamic Cavitation, *Chem. Mater.*, 8, 2061-2067
- Tang, X., Hao, J., Xu, W., and Li J. 2007. Low temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over amorphous  $\text{MnO}_x$  catalysts prepared by three methods, *Catalysis Communications*, 8, 329-334
- Turky, A.M, Shobaky, G.A., Mohsen, A., 2000, Catalytic decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  doped with  $\text{MgO}$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 170, 161-172
- Turky, A.M., 2003, Electrical surface and catalytic properties of  $\text{NiO}$  as influenced by doping with  $\text{CuO}$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$ , *Applied Catalysis A: General*, 247, 83-93
- Wang, C-B., Gau, G-Y., Gau, S-J., Tang, C-W., and Bi, J-L. 2005, Preparation and characterization of nanosized nickel oxide, *Catalysis Letters*, 101, 241-247
- Wang, H., Wang, J., Xiao, W., and Yuan, W. 2000. Preparation and catalytic activity of nanometer gold ultrafines supported on  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , *Powder Technology*, 111, 175-178
- Xiang, L., Diang, X. Y., and Jin, Y. 2002. Experimental study on synthesis of  $\text{NiO}$  nano-particles, *Scripta Materialia*, 47, 219-224
- Xing, S., Hu, C., Qu, J., He, H., and Yang, M. 2008, Characterization and Reactivity of  $\text{MnO}_x$  Supported on Mesoporous Zirconia for Herbicide 2,4-D Mineralization with Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3363-3368
- Zhang, W., Wang, H., Yang, Z., and Wang, F. 2007. Promotion of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition activity over  $\beta\text{-MnO}_2$  nanorod catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 304, 60-66

## 7 PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

# INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING

---

*Volume 6*

2008

*Article A5*

---

## **Synthesis, Characterization and Kinetic Evaluation of Manganese Oxide Nanoparticles for the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalytic Decomposition**

Manuel D. Delgado Vigil\*

Francisco Paraguay Delgado†

Virginia Collins Martínez‡

Alejandro López Ortiz\*\*

\*Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., manuel.delgado@cimav.edu.mx

†Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., francisco.paraguay@cimav.edu.mx

‡Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., virginia.collins@cimav.edu.mx

\*\*Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., alejandro.lopez@cimav.edu.mx

ISSN 1542-6580

Copyright ©2008 The Berkeley Electronic Press. All rights reserved.



## Efecto del Precipitante y Fase Cristalográfica en la Actividad Catalítica de Nanopartículas de Óxido de Manganeso en la Descomposición de $H_2O_2$

David Delgado Vigil, Francisco Paraguay Delgado,

Virginia Collins-Martínez, Alejandro López-Ortiz\*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Departamento de Química de Materiales, Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México, 31109, México

\* [alejandro.lopez@ciqumav.mx](mailto:alejandro.lopez@ciqumav.mx)

### Resumen-Abstract

Oxidos de manganeso nanoestructurados fueron sintetizados para la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno. Se estableció el efecto del precipitante ( $Na_2CO_3$  y  $NH_4OH$ ) en el tamaño de partícula y la fase cristalográfica. La caracterización de las nanopartículas sintetizadas se realizó mediante difracción de rayos X, área superficial BET y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La actividad catalítica fue monitoreada por gasometría de la evolución de oxígeno [ $H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g)$ ] a  $25^\circ C$ . Los resultados indican que el catalizador sintetizado empleando  $Na_2CO_3$  como precipitante (Mn-1) genera nanopartículas de 5-10 nm, mientras el precipitante  $NH_4OH$  (Mn-2) genera partículas de 20 nm. Este resultado es atribuido a la mayor estabilidad del pH ( $Na_2CO_3$ ) durante el proceso de precipitación. Los resultados de XRD revelan que la fase  $\delta$ - $MnO_2$  está presente en Mn-1 y  $Mn_2O_3$  en Mn-2. La actividad catalítica produjo constantes intrínsecas de reacción ( $k_{int} = \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) de 5.2 y 2.3 para Mn-1 y Mn-2, respectivamente. La mayor actividad catalítica fue atribuida a la presencia de la fase  $Mn_2O_3$ .

Nanostructured manganese oxides were synthesized towards the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. The effect of type of precipitant ( $Na_2CO_3$  and  $NH_4OH$ ) over the particle size, crystallographic phase and catalytic activity was established. Characterization of the obtained nanoparticles was performed through XRD analysis, BET surface area and TEM microscopy. Catalytic activity was followed through gasometry of the oxygen evolution [ $H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g)$ ] at  $25^\circ C$ . Results indicate that the catalyst synthesized using  $Na_2CO_3$  (Mn-1) as precipitant produced 5-10 nm nanoparticles, while, catalyst from  $NH_4OH$  (Mn-2) produced 20 nm nanoparticles. This result was attributed to a greater stability of pH ( $Na_2CO_3$ ) during the precipitation process. XRD results revealed  $\delta$ - $MnO_2$  for Mn-1 and  $Mn_2O_3$  for Mn-2 catalysts. Catalytic activity resulted in intrinsic rate constants ( $k_{int} = \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) of 5.2 and 2.3 for Mn-1 and Mn-2, respectively. The greater catalytic activity was attributed to the presence of  $Mn_2O_3$  phase.

### Introducción

Recientemente se ha dado mucho interés en la preparación de materiales nanocristalinos debido a su singular microestructura, sus propiedades físicas, mecánicas, ópticas, electrónicas y catalíticas. El efecto del tamaño de partícula en dichas propiedades ha generado nuevas aplicaciones en micro dispositivos como es el caso de MEMS y en catalizadores de microreactores para la generación de energía en dispositivos electrónicos portátiles [1, 2].

Los óxidos de manganeso son ampliamente empleados como materiales para electrodos [3] y catalizadores en procesos de oxidación selectiva, como es el caso de la eliminación de óxidos de carbono y nitrógeno en gases de

combustión [4]. También estos óxidos son comúnmente utilizados en la preparación de materiales magnéticos [5].

La importante disminución del tamaño de partícula hasta escala nanométrica de los óxidos metálicos y el consecuente incremento considerable de su área superficial, le confieren a estos óxidos propiedades catalíticas sobresalientes en comparación con los materiales que convencionalmente se utilizan como catalizadores, los cuales poseen tamaños de partícula en el orden de micras. Además, las nanopartículas tienen la propiedad única de poder abatir los límites termodinámicos debidos a cambios de interacciones energéticas y diferente distribución y acomodo de estas en un ensamble determinado. También pueden ser significativamente modificadas las limitaciones de transporte de masa y cinéticas debido a una mayor

## The Effect of Nanostructured MnOx Crystallographic Phase and Particle Size in the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide for Environmental Remediation of Effluents

David Delgado Vigil, Francisco Paraguay Delgado,  
Virginia Collins-Martínez, Alejandro López-Ortiz\*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Miguel de Cervantes 120,  
Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México 31109.

\*Author to whom correspondence should be addressed, email:  
[alejandro.lopez@cimav.edu.mx](mailto:alejandro.lopez@cimav.edu.mx)

"Copyright" 2006, The authors, "Prepared for Presentation at 2005 AIChE Annual Meeting/ November 15<sup>th</sup>/[374g] - Applications of Environmental Catalysis I (09005), "Unpublished," AIChE Shall Not Be Responsible For Statements or Opinions Contained in Papers or Printed in its Publications."

### Introduction

In the recent years there has been an increased interest on research focused on nanocrystalline materials due to their singular nanostructure, physical, mechanical, optical, electronic and catalytic properties. The effect of particle size on these properties have allowed the development of novel materials with applications in microdevices such as MEMS and in catalytic micro reactors for small power generation in portable electronic devices [1, 2].

Among these materials with a have bee benefited from

### Experimental

Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> was synthesized through the solid state reaction (SS) as described by López-Ortiz et al [4] and Kato et al [5] using stoichiometric amounts of a mixture of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> and calcined for 4 h at 900°C in an air-heated box furnace according to the following solid state reaction:



Afterwards the sample was divided in nine equal portions. Sorption kinetics of prepared samples was evaluated using an electrobalance reactor (TGA) as a function of CO<sub>2</sub> mol fraction (CO<sub>2</sub> partial pressure) and temperature at a flowrate of 150 sccm. These conditions were determined using the CO<sub>2</sub> sorption thermodynamics of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> through thermodynamic calculations using the HSC software [6] and results are presented in Figure 1.