

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS:

“Preparación de catalizadores basados en Cu-Mn para la combustión de
n-hexano”

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUIMICA

ELABORADO POR:

FREDDY BELLEZA NAPAN

ASESOR:

Dr. GINO ITALO PICASSO ESCOBAR

LIMA – PERÚ

2022

RESUMEN

Catalizadores a base de óxidos mixtos de Cu-Mn (proporción molar Cu/Mn de 0,33 a 3) fueron sintetizados por el método de combustión sol-gel para la eliminación de n-hexano, variando el reactivo de combustión entre ácido cítrico (CIT) y etilenglicol (EG), con el fin de estudiar su efecto sobre el catalizador utilizado en la combustión de n-hexano. Además, los óxidos simples de Cu y Mn se sintetizaron para poder compararlos. La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo por medio de las técnicas difracción de rayos X (XRD), sorción de N₂ (método BET), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Todas las muestras exhibieron una textura mayormente mesoporosa, con superficies entre 4 y 50 m²g⁻¹. Los difractogramas de los catalizadores mixtos presentaron una buena cristalinidad, independientemente de su composición, con la presencia de la fase hopcalita-espinela para los óxidos mixtos, distinto de los óxidos de Mn y Cu simples que mostraron picos característicos de Mn₂O₃, Mn₃O₄ y del CuO y Cu₂O, respectivamente. Los catalizadores más activos fueron los que presentaron mayoritariamente una estructura cristalina tipo hopcalita deficiente en oxígeno y que fueron preparados con composiciones cercanas a la equimolar, independientemente del método de preparación. Los catalizadores mixtos de Cu-Mn preparados utilizando ácido cítrico mostraron mayor actividad a menores temperaturas que los preparados utilizando etilenglicol, debido probablemente a que por este método se obtuvieron propiedades como una mayor superficie específica, enriquecimiento en Mn³⁺ y Cu²⁺ en una estructura de hopcalita deficiente en oxígeno y una reducibilidad que propicia las reacciones redox.

Palabras Clave: Combustión sol-gel, óxidos mixtos, Cu-Mn, eliminación de n-hexano.

ABSTRACT

Catalysts based on mixed Cu- Mn oxides (Cu/Mn molar ratio of 0.33 to 3) were prepared by the sol-gel combustion method for the removal of n- hexane, varying combustion agent between citric acid and ethylene glycol, to study its influence on the catalysts in the elimination of n-hexane. In addition, the simple oxides of Cu and Mn were prepared for comparison purposes. The characterization of the catalysts was performed by X-ray diffraction (XRD) and N₂ sorption (BET method), temperature programmed reduction and X-ray photoelectron spectroscopy. All samples showed a mostly mesoporous texture, with areas between 4 and 50 m²/g. The diffractograms of the mixed catalysts showed an optimum crystallinity, independent of their composition, with the presence of the spinel structure for mixed oxides, unlike pure Mn and Cu oxides that presented peaks attributable to Mn₂O₃, Mn₃O₄ and CuO and Cu₂O, respectively. The most active catalysts were those that adopted a mostly hopcalite crystalline structure deficient in oxygen and were prepared near to the equimolar composition, independently of the preparation method. The mixed catalysts prepared using citric acid showed greater activity at lower temperatures than the one prepared using ethylene glycol, probably because this method improved properties such as an excellent specific surface, enrichment in Mn³⁺ and Cu²⁺ in a hopcalite structure deficient in oxygen and reducibility that promotes redox reactions.

Keywords: Sol-gel combustion, mixed oxides, Cu-Mn, removal of n-hexane.

INDICE DEL CONTENIDO

	Página
Resumen	II
Abstract	III
Lista de Figuras	VI
Lista de Tablas	VIII
Prólogo	X
Capítulo I. Introducción	1
1.1 Estado del arte	2
1.2 Importancia del trabajo	5
1.2.1 Importancia ambiental y en la salud de los COV's	5
1.3 Justificación	6
1.4 Hipótesis de trabajo	6
1.5 Objetivos	8
1.5.1 Objetivos generales	8
1.5.2 Objetivos específicos	8
Capítulo II. Fundamento Teórico	9
2.1 Técnicas de control de COV's	11
2.2 n-Hexano como molécula modelo	13
Capítulo III. Parte Experimental	16
3.1 Sistema Experimental	16
3.1.1 Materiales y reactivos para la preparación de catalizadores	16
3.2 Procedimiento de la preparación de los catalizadores	16
3.2.1 Método EG	16
3.2.2 Método CIT	17
3.3 Preparación de los catalizadores de óxidos mixtos y puros basados en Cu y Mn	18
3.4 Caracterización de los catalizadores preparados	19
3.4.1 Sorción de N ₂ (método BET)	19
3.4.2 Difracción de rayos X (XRD)	20
3.4.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	20
3.4.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	21

3.4.5	Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores	21
Capítulo IV.	Resultados y Discusiones	23
4.1	Sorción de N ₂ (método BET)	23
4.2	Difracción de rayos X (XRD)	28
4.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	31
4.3.1	XPS de Mn	32
4.4	Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores	34
4.5	Energía aparente de activación de los catalizadores	49
4.6	Resumen de resultados	52
	Conclusiones	54
	Referencias Bibliográficas	55
	Anexos	65

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Reacción de combustión catalítica de n-hexano sobre un catalizador CuMn_xO_y	8
Figura 2. Equipo de pruebas catalíticas para la reacción de combustión de n-hexano	22
Figura 3. Isotermas de adsorción de los catalizadores preparados utilizando ácido cítrico	23
Figura 4. Isotermas de adsorción de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol	24
Figura 5. Correlación de los valores de la superficie BET con la composición molar de Cu para los dos métodos de preparación del trabajo	26
Figura 6. Diagramas BJH de distribución de tamaño de poro en los catalizadores estudiados y preparados por diferentes métodos (EG y CIT)	27
Figura 7. Difractograma de los catalizadores preparados utilizando citrato, CIT	29
Figura 8. Difractogramas de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol, EG	30
Figura 9. Curvas de conversión de los catalizadores preparados utilizando ácido cítrico, CIT	35
Figura 10. Curvas de conversión en bajas conversiones de los catalizadores preparados utilizando ácido cítrico, CIT (Acercamiento)	35
Figura 11. Curvas de conversión de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol	36
Figura 12. Curvas de conversión de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol, EG (Acercamiento)	37

Figura 13. Temperatura de conversión de hexano al 50% para los catalizadores ensayados	39
Figura 14. Temperatura de conversión de hexano al 95% para los catalizadores ensayados	39
Figura 15. Velocidad específica de conversión de n-hexano por m ² de catalizador, método CIT	41
Figura 16. Velocidad específica de conversión de n-hexano por m ² de catalizador, método EG	42
Figura 17. Velocidad específica de los catalizadores preparados	43
Figura 18. Curvas TGA y DTA para un gel seco de nitrato-citrato (Extraído de Mali et al., 2005)	45
Figura 19. Detalle de los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados en el presente trabajo	48
Figura 20. Energías de activación aparente de los catalizadores preparados	52

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Publicaciones relevantes que utilizan el sistema Cu-Mn como catalizador para la combustión de COV's	4
Tabla 2. Reactivos químicos utilizados para la síntesis de los catalizadores	16
Tabla 3. Cantidad de componentes metálicos empleados en la síntesis por el método EG*	17
Tabla 4. Cantidad de componentes metálicos empleados en la síntesis por el método CIT*	17
Tabla 5. Áreas específicas y diámetro promedio de partícula de los catalizadores sintetizados por los métodos EG y CIT	25
Tabla 6. Abundancia superficial de especies de O, Mn y Cu determinada mediante estudios de XPS	32
Tabla 7. Abundancias de especies Mn en la superficie de los catalizadores preparados.	33
Tabla 8. Temperaturas de conversión de n-hexano al 50% (T _{50%}) y 95% (T _{95%})	37
Tabla 9. Composiciones superficiales de catalizadores analizando los porcentajes de cada especie química	38
Tabla 10. Velocidades de los catalizadores sintetizados calculadas para una temperatura de 250°C	43
Tabla 11. Rangos característicos de la razón combustible: oxidante, ϕ , para una síntesis por combustión	47

Tabla 12. Razón combustible: oxidante, ϕ , para los catalizadores preparados en el presente trabajo	47
Tabla 13. Ejemplo de cálculo de energía de activación para el catalizador de Cu1Mn1 preparado por el método CIT	50
Tabla 14. Energías de activación aparente de los catalizadores preparados en el presente trabajo	51

PROLOGO

La presencia de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera es uno de los principales problemas medioambientales en la actualidad, debido principalmente a que cuando estos compuestos entran en contacto con el oxígeno y la radiación ultravioleta en nuestra atmósfera son capaces de formar compuestos que provocan la acumulación de ozono en las zonas bajas de la atmosfera. Una de las formas más eficaces de combatir la problemática de los compuestos orgánicos volátiles es mediante la combustión catalítica, también llamada oxidación catalítica, dado que el uso de catalizadores permite que la combustión de los compuestos orgánicos volátiles se logre a temperaturas mucho menores a aquellas necesarias para una combustión sin catalizador, de esta manera se consigue disminuir considerable el consumo energético del proceso.

En este trabajo se sintetizaron catalizadores a base de Cu-Mn mediante el método sol gel de autocombustión. Estos catalizadores fueron estudiados en la reacción de combustión de n-hexano, el cual nos sirve como una molécula modelo de COV; los catalizadores sintetizados fueron analizados mediante sorción de N₂ (método BET), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR). Los catalizadores fueron testeados en un microrreactor de lecho fijo, y los gases generados por la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases provisto de un detector FID. Finalmente, los datos obtenidos son analizados mediante la construcción de las respectivas curvas de conversión de n-hexano; además del cálculo de velocidades específicas correspondientes a cada catalizador, y las energías de activación calculadas en base a la ecuación de Arrhenius.

CAPITULO I. INTRODUCCION

La presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV's) en la atmosfera representa uno de los principales problemas ambientales en la actualidad; dado que, estos se convierten en los principales precursores de ozono en las zonas más bajas de nuestra atmosfera debido a la presencia de una gran cantidad de oxígeno en el aire, y otros compuestos como óxidos de nitrógeno, además de la fuerte radiación ultravioleta que recibe nuestra atmosfera (Diaz, 2019); esto constituye un serio problema ya que el ozono es un compuesto altamente perjudicial para la salud de las personas. Además, estos compuestos pueden por sí mismos representar un riesgo para la salud de las personas que se encuentren expuestas a ellos.

Las investigaciones enfocadas en la eliminación de COV's han aumentado en los últimos años, las tecnologías establecidas para el tratamiento de estos compuestos incluyen: absorción, adsorción, condensación, combustión térmica y combustión catalítica. Cuando se utiliza aire como oxidante en la combustión térmica, producto de las altas temperaturas de combustión (400- 700°C) se forman cantidades considerables de óxidos de nitrógeno; por el contrario, la combustión catalítica permite la conversión de COV's a menor temperatura (150- 400°C), lo cual evita la formación de óxidos de nitrógeno. Por ejemplo, debido a su naturaleza inerte el metano combustiona a temperaturas cercanas a 1400°C, sin embargo, el uso de catalizadores a base de metales preciosos u óxidos metálicos logra disminuir considerablemente la temperatura de combustión por debajo de 600°C (He et al., 2020).

Como solución alternativa a la problemática presentada por la presencia de COV's en la atmosfera, este trabajo se centra en el estudio del efecto catalítico de óxidos mixtos de Cu-Mn sobre la reacción de combustión de n-hexano, como un modelo de COV. Para esto se sintetizaron óxidos mixtos de Cu-Mn por dos rutas distintas, los catalizadores obtenidos

fueron caracterizados por los métodos de sorción de N₂, XRD, TPR y XPS; luego fueron testeados en un reactor de lecho fijo comprobándose su actividad catalítica en la reacción de combustión de n-hexano.

1.1 Estado del Arte

Los metales nobles están entre los catalizadores con mayor actividad para la combustión de COV's, sin embargo, debido a su escasez y alto costo se busca como alternativa catalizadores a base de óxidos metálicos; estos catalizadores son por lo general más resistentes al envenenamiento que otros catalizadores basados en metales nobles y presentan también propiedades importantes para la combustión catalítica como el almacenamiento y la movilidad de las especies de oxígeno. Wu y colaboradores (Wu et al., 2017) estudiaron la combustión catalítica de o-xileno sobre catalizadores de tamices moleculares de óxido de manganeso. En este trabajo Wu y colaboradores encontraron que la actividad catalítica de su material es muy semejante a la de los catalizadores de Pd/ Co₃O₄ debido a la buena reducibilidad a baja temperaturas y una alta capacidad de intercambio de oxígeno con la fase gaseosa. Ibrahim (Ibrahim et al., 2019) estudiaron la oxidación catalítica del tolueno sobre CuMnOx soportado en hidroxiapatita variando la proporción Cu/Mn en el catalizador y comparándolo con los óxidos simples respectivos; encontrando que los óxidos mixtos presentan mayor actividad catalítica que los óxidos simples y atribuyendo este comportamiento a la existencia de un efecto sinérgico debido a la interacción de ambos metales.

Behar y colaboradores (Behar et al., 2012) prepara catalizadores basados en óxidos mixtos de Cu y Mn por el método de combustión, usando alginato, un biopolímero natural, como agente quelante y combustor. Behar al evaluar sus catalizadores en cuanto a su actividad

catalítica en la combustión catalítica de tolueno como un COV modelo encontró que el mejor rendimiento se obtiene con la nanopartícula de espinela cubica $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ la cual fue capaz de oxidar completamente tolueno a 240°C . De acuerdo con un último estudio realizado por Behar, el mecanismo de combustión catalítica es del tipo Mars-van Krevelen (Behar et al., 2015). Hu y colaboradores (Hu et al., 2018) encontraron que el óxido mixto de Cu y Mn sintetizado por un método hidrotermal y con una composición equimolar logra remover eficientemente el tolueno a 214°C , siendo el catalizador más activo comparado con otros catalizadores de diferente composición molar de Cu y Mn. Los resultados de Hu demostraron que el dopaje del cobre en los óxidos de manganeso puede contribuir al aumento de vacancias de oxígeno debido a la alta capacidad redox y, por tanto, a aumentar la actividad catalítica.

La incorporación de pequeñas cantidades de Cu en el MnO_x reporta mejores resultados en la combustión del etanol, según Morales (Morales et al., 2008), la adición de Cu reduce la estructura cristalina del óxido de Mn y esto aumenta el número de vacancias. Morales y colaboradores (Morales et al., 2017) sintetiza catalizadores de óxidos mixtos de Cu y Mn soportados sobre cordierita con una relación molar de Mn y Cu de alrededor de 6.6; mostrando que los catalizadores con una carga metálica media sobre el soporte (alrededor de 4% en peso respecto al peso del soporte) son muchos más activos que los catalizadores con alta carga metálica y asocia a ello la gran cantidad de vacancias de oxígeno y su capacidad de adsorberlos sobre su superficie, de tal modo que promuevan la combustión de n-hexano posiblemente por un mecanismo del tipo Rideal-Eley. Los catalizadores con alta carga metálica sobre el soporte muestran baja actividad en la combustión de n-hexano posiblemente debido a su alta cristalinidad.

Fang (Fang et al 2021) estudió las condiciones necesarias para optimizar el desempeño del

catalizador $\text{Cu}_3\text{Mn}_9/\text{SiO}_2$ en la reacción de combustión del benceno, además llegó a la conclusión de que la razón principal para la desactivación del catalizador son los cambios estructurales debido a las altas temperaturas, con el aumento de temperatura la interacción del oxígeno con las moléculas de benceno se sobrepone a la capacidad de transferencia de oxígeno sobre la superficie del catalizador generando depósitos de carbón sobre la superficie catalítica, afectando su capacidad como catalizador. Liu (Liu et al., 2019) estudió la desactivación y regeneración de catalizadores basados en Cu-Mn soportados sobre paligorskita, aplicando un tratamiento térmico logro eliminar los depósitos de carbón sobre la superficie del catalizador logrando la regeneración de sus propiedades superficiales y su reactivación catalítica.

Tabla 1.

Publicaciones relevantes que utilizan el sistema Cu-Mn como catalizador para la combustión de COV's

Catalizador	COV	Velocidad Espacial o Flujo	Temperatura Evaluada (°C)	Autor y año
Cu-Mn	Etanol	Flujo: 100 ml/min	$T_{100} = 481$	Morales, 2008
MnO (tamiz molecular octaédrico)	o-xileno	GHSV: 8000 h^{-1}	$T_{100} = 190$	Wu, 2017
Cu-Mn (nanorod)	Tolueno	GHSV: 60000 h^{-1}	$T_{90} = 214$	Hu, 2018
Cu-Mn	n-hexano	Flujo: 500 ml/min	$T_{100} = 327$	Morales, 2017
Cu-Mn	Tolueno	Flujo: 100 ml/min	$T_{100} = 315$	Behar, 2012
Cu-Mn	2-propanol	GHSV: 2400 h^{-1}	$T_{100} = 250$	Hosseini, 2014
Cu-Mn (dopado Pt y Pd)	Tolueno	GHSV: 30000 h^{-1}	$T_{90} = 190$	Ye, 2018
Cu- Mn	Tolueno	GHSV: 30000 h^{-1}	$T_{90} = 222$	Ye, 2021
Cu-Mn (soportado en SiO_2)	Benceno	GHSV: 20000 h^{-1}	$T_{100} = 275$	Fang, 2021

1.2 Importancia del trabajo

1.2.1 Importancia ambiental y en la salud de los COV's

El estudio de los COV's presenta una gran importancia dado a que estos contaminantes tienen un rol principal en muchos de los problemas medioambientales actuales (Diaz, 2019):

- Agotamiento del ozono estratosférico: Muchos COV's presentan gran estabilidad química y son capaces de llegar a la estratosfera. Si incluyen cloro o bromo en su composición, las reacciones de fotólisis estratosférica pueden llevar a la liberación de compuestos capaces de la destrucción de ozono.
- Generación fotoquímica de ozono en la troposfera: En presencia de óxidos nitrogenados y luz solar, los COV's generan ozono que no solo es peligroso para la salud humana, sino también para animales y vegetación.
- Reforzamiento del efecto invernadero global: Si los COV's que permanecen en la troposfera son capaces de absorber radiación IR terrestre o solar pueden reforzar el efecto invernadero. Algunos COV's no tienen esta capacidad, pero pueden alterar las distribuciones globales de otros gases que si la tienen.
- Acumulación y permanencia en el medio ambiente: Algunos COV's, en especial aquellos que poseen un alto peso molecular, resisten los procesos de oxidación y se vuelven persistentes, pudiendo ser adsorbidos sobre partículas y transportados grandes distancias.

- Efectos tóxicos o carcinogénicos en la salud de las personas: Muchos COV's causan efectos directos sobre la salud humana mediante su olor, o por su efecto narcótico. (Soni et al., 2018)

1.3 Justificación:

Los efectos ambientales de los COV's, principalmente su papel en el agotamiento del ozono estratosférico y como precursor del ozono troposférico, generan la necesidad de buscar la manera de reducir su presencia en el medio ambiente. Una de las metodologías ampliamente extendida para la eliminación de COV's es la combustión catalítica, dados sus altos niveles de rendimiento y relativamente bajos costos. Particularmente uno de los parámetros que eleva sus costos operativos es el uso de metales nobles como catalizadores, razón por la cual se buscan alternativas más económicas tales como el uso de óxidos metálicos como catalizadores en esta reacción.

En ese sentido, este trabajo plantea la síntesis de catalizadores basados en Cu-Mn para la combustión de n-hexano, el cual nos sirve como molécula modelo. El método utilizado para la síntesis de los catalizadores es el método sol gel de autocombustión, método que presenta ventajas notables en la obtención de catalizadores con área específica alta, lo cual favorece la actividad catalítica del óxido respectivo.

1.4 Hipótesis del trabajo

Debido a la actividad catalítica que muestran los materiales a base de óxidos mixtos de Cu y Mn en la reacción de combustión de compuestos orgánicos volátiles; y debido a los buenos resultados, en cuanto a la dispersión de las fases de óxidos mixtos que se logra con el método

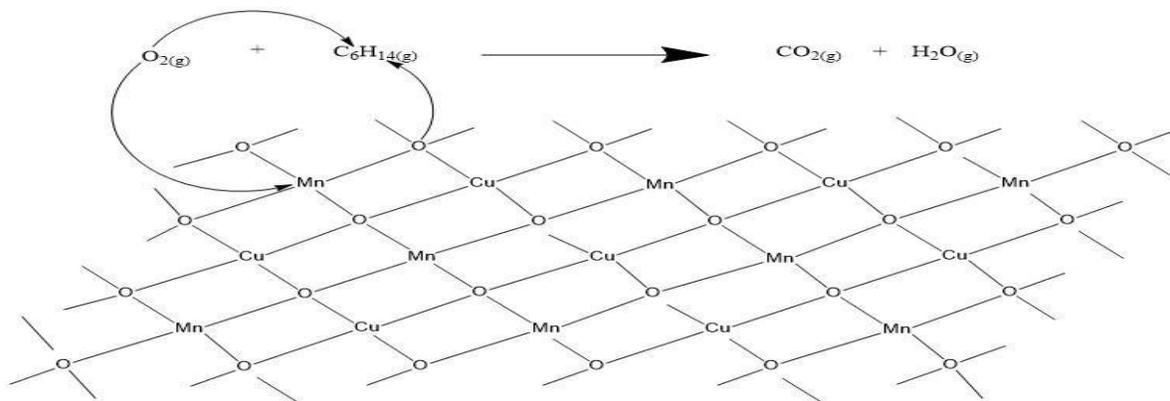
sol gel por combustión, planteamos que nuestros catalizadores serán activos y selectivos hacia la combustión catalítica de n-hexano como COV modelo.

Este comportamiento está sustentado por la alta capacidad intrínseca de oxidación catalítica que presenta la fase mixta de hopcalita (CuMn_2O_4 o $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) gracias al proceso de transferencia de carga entre el Cu^+ y el Mn^{4+} . Mediante la síntesis por dos métodos de combustión sol gel usado (etilenglicol o ácido cítrico) y variando la relación molar Cu/Mn, se estudiará la correlación de esta actividad con la abundancia de especies de Mn y Cu, así como sus propiedades texturales y de óxido reducción. De este modo, debido a la interacción entre las especies de Cu y Mn obtendremos catalizadores que puedan eliminar totalmente el n-hexano.

El mecanismo de reacción de la oxidación de alcanos no se comprende en su totalidad, aunque se sabe que involucra una serie compleja de reacciones de radicales libres; sin embargo, la presencia de un catalizador óxido involucra la presencia de una fuente de oxígeno que está en la red del óxido metálico; el papel principal del oxígeno superficial es el de un nucleófilo actuando sobre centros deficientes de oxígeno en el COV; en el caso del óxido mixto Cu-Mn el Mn actúa como dador de oxígeno y el Cu como aceptor, propiciando así un ciclo que asegura la reactividad del catalizador y su rápida regeneración.

Figura 1.

Reacción de combustión catalítica de n-hexano sobre un catalizador $CuMn_xO_y$



1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos generales

- Desarrollar catalizadores basados en óxidos de Cu-Mn preparados por sol-gel combustión, capaces de presentar actividad, selectividad a productos de combustión total y estabilidad en la reacción de combustión de n-hexano.

1.5.2 Objetivos específicos

- Preparar mediante el método sol gel por combustión óxidos mixtos de Cu y Mn.
- Caracterizar los catalizadores mediante las técnicas difracción de rayos X (XRD), sorción de N_2 (método BET), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Evaluar la actividad catalítica de los óxidos mixtos, en un microreactor de lecho fijo a la velocidad espacial de 80 h^{-1} y 2000 ppmV de concentración inicial del n-hexano.

CAPITULO II. FUNDAMENTO TEORICO

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) están definidos como compuestos orgánicos con punto de ebullición menor a 260 °C o presión de vapor saturado mayor a 13.33 Pa (Zhou et al., 2022). El término COV abarca una extensa variedad de compuestos orgánicos, entre los que se encuentran los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y otros compuestos como aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes.

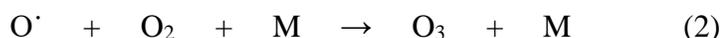
Los COV's son emitidos a la atmósfera por una gran cantidad de fuentes; tanto naturales como antropogénicas. Las principales fuentes naturales son la degradación bacteriana de la materia orgánica, los océanos y la vegetación. Las principales emisiones antropogénicas están asociadas a la combustión, al manejo de combustibles y al uso industrial de disolventes. (Soni et al., 2018)

Los efectos de los COV's sobre la salud de las personas pueden ser muy distintos según el compuesto y van desde un alto grado de toxicidad hasta ausencia de efectos conocidos; estos efectos dependen de la naturaleza de los compuestos y del grado y tiempo de exposición al mismo. La exposición a estos contaminantes puede realizarse por inhalación, ingestión o contacto con la piel. En general, la exposición a largo plazo a los compuestos orgánicos volátiles puede causar lesiones del hígado, riñones y el sistema nervioso central y cáncer. La exposición a corto plazo puede causar irritación de los ojos y las vías respiratorias, dolor de cabeza, mareo y trastornos visuales, fatigas, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náusea y trastornos de la memoria. (Soni et al., 2018)

Cuando la concentración de los COV's es baja, estos se integran en los mecanismos de reacción troposféricos sin mayores complicaciones, pero en aquellos casos en que la concentración de COV's aumenta comienzan a darse reacciones secundarias, que pueden

tener como consecuencia el aumento de la concentración de ozono en la tropósfera. (Gaona, 2017)

La principal reacción química mediante la que se forma ozono en la troposfera es la fotólisis de NO₂, que es irradiado por la luz solar produciendo átomos de O y NO. Los átomos de oxígeno se combinan rápidamente con oxígeno molecular y una tercera molécula M (normalmente N₂ o O₂) que absorbe el exceso de energía vibracional, para dar ozono. La reacción que completa el estado fotoestacionario es la reacción entre el ozono y el NO para regenerar NO₂ (He et al., 2020):



Si no existiesen otras sustancias que convirtiesen el NO a NO₂ se formarían cantidades de ozono relativamente pequeñas. No obstante, en presencia de COV's ocurren reacciones que producen radicales muy reactivos capaces de oxidar el NO a NO₂ sin consumir ozono; lo que provoca que el ozono se acumule en la atmósfera. (Gaona, 2017)



2.1 Técnicas de control de COV's

Existen diferentes técnicas de control de COV's, entre estos se encuentran: la adsorción física, descomposición por plasma, biodegradación, oxidación fotocatalítica, oxidación térmica y catalítica.

La adsorción física es un método no destructivo que busca adsorber los COV's sobre materiales microporosos y de alta área superficial tales como el carbón activado, el óxido de aluminio, el óxido de silicio y otros polímeros sintéticos. Este método tiene la ventaja de ser altamente selectivo y relativamente económico; sin embargo, su aplicación implica un tratamiento posterior de desorción de COV's, lo cual genera un costo adicional.

Descomposición por plasma, en esta técnica se utiliza una corriente de plasma generada entre dos electrodos (por un diferencial de potencial eléctrico) y reacciona con los gases contaminantes a presión atmosférica, formando radicales libres altamente reactivos y especies oxidantes que favorecen la eliminación de los COV's (Du et al., 2019). Este método se puede aplicar variando ciertos parámetros como la temperatura o el uso de catalizadores dando lugar a las técnicas: descomposición térmica por plasma (temperaturas mayores a 100 °C), descomposición no térmica por plasma (temperaturas entre 25 y 100 °C) y descomposición catalítica por plasma, el uso de los catalizadores permite disminuir la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo el proceso.

Degradación biológica, implica el uso de microorganismos como las bacterias y hongos que hacen de los COV's su fuente de energía para llevar a cabo procesos metabólicos, o tienen la capacidad de absorberlos y degradarlos (Yoshikawa et al., 2017). Este método tiene una elevada eficiencia de degradación y costos de operación relativamente bajos; por otro lado,

tienen una baja velocidad de conversión en función de las elevadas corrientes de contaminantes generadas.

Oxidación fotocatalítica, se utilizan materiales semiconductores en lugar de catalizadores, y radiación UV para degradar los COV's hasta oxidarlos a dióxido de carbono. Esta técnica presenta una elevada selectividad a distintos tipos de COV's; sin embargo, su aplicación a escala industrial se complica debido a características propias de las operaciones tales como el caudal.

Oxidación térmica y catalítica, están entre las técnicas más empleadas a escala industrial para la eliminación de COV's; están basados en la combustión total de los COV's. La oxidación térmica se aplica cuando se usan grandes flujos de aire y altas temperaturas (alrededor de 1000°C). Para que se logre una oxidación total se necesita un alto flujo de aire a lo largo del proceso; una de las grandes desventajas que presenta esta técnica es el elevado consumo energético. Debido a este inconveniente en la aplicación de la oxidación térmica, el uso de catalizadores que logren la combustión total de los COV's constituye una metodología más eficaz a escala industrial, ya que presenta menores costos de operación. La eficiencia de la oxidación catalítica depende de los COV's a eliminar y del catalizador adecuado; los catalizadores empleados pueden ser a base de metales nobles o basados en óxidos de metales de transición, también pueden ser soportados en materiales que permitan una mejor distribución del catalizador en el lecho de reacción y controlando en parte inconvenientes como la sinterización, promoviendo así un mejor desempeño catalítico.

Los metales de transición utilizados mayormente son Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu y V, una característica común de estos metales es que pueden presentar varios estados de oxidación;

durante la reacción catalítica pueden ser oxidados y/o reducidos favoreciendo la actividad del catalizador. En general, los óxidos metálicos son menos activos que los metales nobles soportados, pero tienen la ventaja de ser más resistentes al envenenamiento y tienen un bajo costo.

Los catalizadores a base de Mn son interesantes debido a su alta eficiencia en la oxidación de COV's; sin embargo, su desempeño depende de la estructura del catalizador, método de preparación, área superficial, soporte y estado de oxidación. La alta eficiencia de estos catalizadores es atribuida a la coexistencia de las especies Mn^{2+}/Mn^{3+} o Mn^{3+}/Mn^{4+} . La remoción de oxígeno desde el catalizador es una de las principales etapas del proceso catalítico; la velocidad a la que se da esta etapa mejora cuando se adiciona un segundo metal al catalizador, es decir, el uso de óxidos mixtos logra un mejor desempeño catalítico (Kamal et al., 2016).

2.2 n-Hexano como molécula modelo

El n-hexano es una sustancia química manufacturada del petróleo crudo. El n-hexano puro es un líquido incoloro de olor levemente desagradable. Es sumamente inflamable y muy nocivo y peligroso para la salud de las personas y para el medioambiente (López, 2012). En este trabajo ha sido seleccionado como molécula modelo debido a su muy extendido uso como solvente.

- El n-hexano puro se emplea en los laboratorios como solvente.
- Generalmente se usa en la industria de mezclado junto a compuestos de características similares.

- Estos disolventes tienen un amplio uso: en la extracción de grasas y aceites tanto animales como vegetales, agentes limpiadores en textilería, imprenta, tapicería o en fabricación de calzado.
- Además, existen productos como la gasolina, pegamentos de secado rápido o cemento de goma que contienen n-hexano.
- Se utiliza como líquido para termómetros de baja temperatura.
- El n-hexano es tóxico, las vías de exposición pueden ser por inhalación del vapor, mediante la vista y la piel, y por ingestión. Los síntomas pueden variar en función de las vías exposición:
 - Inhalación; vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, dificultad para respirar, náuseas, cansancio, pérdida del conocimiento.
 - Piel; piel seca, enrojecimiento.
 - Ojos; enrojecimiento, dolor.
 - Ingestión; dolor abdominal.

El TLV (valor límite umbral) del n-hexano, es decir, el valor límite umbral en el aire de n-hexano a la que pueden exponerse regularmente los trabajadores en una jornada laboral de 8 horas diarias y 40 horas semanales sin sufrir efectos adversos, es de 50 ppm. (Hoja de seguridad del n-hexano, 104374, Merck Peruana S.A., Lima, 2022)

Se muestran algunas de las propiedades físicas del n-hexano:

- Estado físico: Líquido.
- Color: Incoloro.
- Olor: A gasolina.
- Punto de Fusión: -94.3°C .
- Punto de Ebullición: 69.0°C .
- Temperatura de Ignición: 240.0°C .
- Punto de Inflamación: $-22,0^{\circ}\text{C}$.
- Presión de Vapor: 160,0 hPa.
- Densidad (20°C): $0,66\text{ g/cm}^3$.
- Solubilidad en agua (20°C): 0.0096 g/L .

CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Sistema experimental

3.1.1 Materiales y reactivos para la preparación de los catalizadores

Tabla 2.

Reactivos químicos utilizados para la síntesis de los catalizadores

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca	Peso Molecular (g/mol)
Nitrato de cobre trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.50%	Merck	241.6
Nitrato de manganeso tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98.50%	Merck	251.01
Etilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99.50%	Merck	62.07
Ácido Nítrico	HNO_3	15M	Merck	63
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99.50%	Scharlau	192.13
N-hexano	C_6H_{14}	98.00%	Merck	86.18
Aire sintético		79% N_2 21% O_2	Praxair	
Agua destilada	H_2O			18

3.2 Procedimiento de la preparación de los catalizadores

3.2.1 Método EG

Se disolvieron cantidades específicas de nitratos metálicos (Tabla 3) en 10mL de agua, 40mL de etilenglicol y 10mL de ácido nítrico concentrado; (relación volumétrica EG:Ac. nítrico=4, relación molar EG: nitratos totales, $\phi=4.1$) la concentración total de metales en solución fue de 0.125M y una cantidad de moles constante de 0.0075.

Las cantidades individuales de cada metal se señalan en la Tabla 3, se encuentran en función de la relación Cu/Mn que se desea. Primero, se evaporó la solución obtenida a 60°C por 12 horas. Luego, se llevó la temperatura a 80°C y se dejó evaporar hasta la formación del gel.

Se secó a 110°C y calcinó a 400 °C por 4 h (Picasso et al., 2014). Una descripción detallada de la carga metálica empleada en la síntesis de los catalizadores se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3.

*Cantidad de componentes metálicos empleados en la síntesis por el método EG**

Muestra	Cu/Mn	M _{Cu} (g)	N _{Cu} (moles)	M _{Mn} (g)	N _{Mn} (moles)
CuO_x	1:0	1.812	0.0075	-	-
MnO_x	0:1	-	-	1.882	0.0075
Cu1Mn1	1:1	0.906	0.00375	0.941	0.00375
Cu1Mn2	1:2	0.604	0.0025	1.255	0.005
Cu2Mn1	2:1	1.208	0.005	0.628	0.0025
Cu1Mn3	1:3	0.453	0.00188	1.412	0.00562
Cu3Mn1	3:1	1.359	0.00562	0.470	0.00188

*número total de moles = 0.0075

3.2.2 Método CIT

Se disolvieron los nitratos de Cu y Mn, según las cantidades señaladas en la Tabla 4, y el ácido cítrico en 150 mL de agua. Se llevó a reflujo por 2 horas a 80°C. Se evaporó a la misma temperatura hasta formación del gel. Se secó a 105°C por 18 horas. Se calentó con una rampa de 5°C/min hasta 500°C, y luego por 2 horas más (Picasso et al., 2014). La relación molar entre los iones nitrato y los iones citrato relación molar CIT: nitratos totales, $\varphi=0.5$.

Tabla 4.

*Cantidad de componentes metálicos empleados en la síntesis por el método CIT**

Muestra	Cu/Mn	M _{Cu} (g)	N _{Cu} (moles)	M _{Mn} (g)	N _{Mn} (moles)	*N _{ac. Cit.} (moles)	M _{ac. Cit.} (g)
CuO_x	1:0	1.208	0.005	-	-	0.005	0.9605
MnO_x	0:1	-	-	1.255	0.005	0.005	0.9605
Cu1Mn1	1:1	1.208	0.005	1.255	0.005	0.01	1.921
Cu1Mn2	1:2	1.208	0.005	2.510	0.01	0.015	2.882
Cu2Mn1	2:1	2.416	0.01	1.255	0.005	0.015	2.882
Cu1Mn3	1:3	0.604	0.0025	1.883	0.0075	0.01	1.921
Cu3Mn1	3:1	1.812	0.0075	0.628	0.0025	0.01	1.921

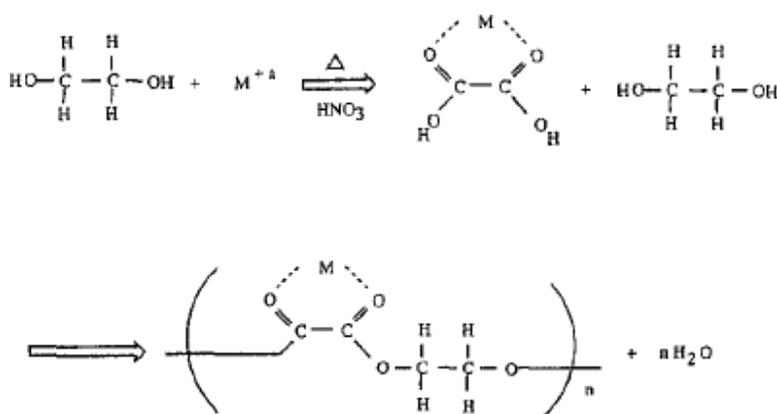
*moles totales de metal= moles de citrato

3.3 Preparación de los catalizadores de óxidos mixtos y puros basados en Cu y Mn

Se prepararon los óxidos de Cu-Mn por el método sol-gel de autocombustión, mediante este método un compuesto orgánico retiene las partículas metálicas al punto de lograr un aumento rápido de la viscosidad del sistema formando un gel; los cationes metálicos son complejados y quedan retenidos en este gel, para después llevarlos a calcinación. Luego, el compuesto orgánico combustiona dejando como producto final el óxido respectivo (Picasso et al., 2014). Se emplearon etilenglicol (Método EG, ecuación 1) y ácido cítrico (Método CIT, ecuación 2) como agentes de combustión, considerando su amplia aplicación en la literatura (Jiang et al., 2004; Megha, et al., 2014; Naik et al., 2017).

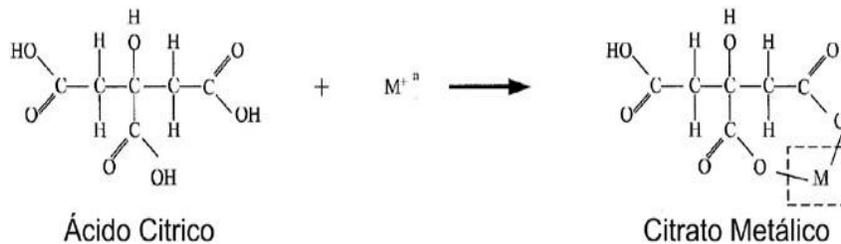
Las reacciones básicas de los procesos son las siguientes:

Método EG



Ecuación 1. Mecanismo de reacción del proceso con etilenglicol (Adaptado de Ebrahimi et al., 2014)

Método CIT



Ecuación 2. *Formación de enlaces de coordinación entre el ácido cítrico y los cationes metálicos (Adaptado de Hosseini et al., 2014)*

Las ecuaciones anteriores muestran el mecanismo mediante el cual se forman las partículas de óxido metálico varía de acuerdo con el compuesto orgánico empleado. En el caso del ácido cítrico, la formación del óxido tiene lugar a partir del citrato metálico en tanto que, en el caso del etilenglicol, es a través de un polímero que se forma entre las moléculas de etilenglicol y el complejo metálico (Picasso et al., 2014).

3.4 Caracterización de los catalizadores preparados

3.4.1 Sorción de N_2 (método BET)

La medición se basa en la fisisorción de N_2 a $196^\circ C$, sobre el sólido que se desea analizar; el proceso se realiza en 2 etapas: la primera, la adsorción, es el proceso en donde las moléculas del sólido son adsorbidas sobre la superficie del sólido, formando una capa y luego multicapas, la cantidad de moléculas de nitrógeno es calculada en cada aumento de la presión relativa hasta llegar a la presión de saturación del vapor; el segundo paso, es el inverso a la adsorción y su objetivo es medir la desorción de las moléculas de nitrógeno a medida que disminuye la presión relativa.

Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics GEMINI-VII (serie t), usando N₂ como gas de adsorción y He como gas de dilución y transporte; antes de la medición, los catalizadores se desgasificaron en una corriente de He a 250°C durante 2 horas. Este análisis fue realizado a la temperatura de fusión del N₂, -196°C.

3.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se predice la composición de la fase cristalina y tamaño aproximado de las partículas a analizar.

El análisis XRD se efectuó en un equipo RIGAKU modelo Miniflex con tubo de cobre y filtro de níquel, los ensayos se ejecutaron con 30kV y 15mA; se utilizó un monocromador de grafito con el objetivo de filtrar la radiación CuK_α del ánodo de cobre y se trabajó con ángulos de barrido entre 5 y 100° a una velocidad de 0,04 °/s.

3.4.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico, se sustenta en la idea de que irradiando el material con fotones de energía bien definida y midiendo la energía cinética de los electrones emitidos es posible obtener un espectro de energías de ligaduras de los electrones de los átomos superficiales. Como no existen elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura la medida de las energías cinéticas proporciona información sobre la distribución de los elementos que se encuentran presentes en la superficie del material.

Se realizó la espectroscopia fotoelectrónica de los catalizadores utilizados con un espectrómetro VG Thermo Escalab 200R provisto de un analizador hemisférico de electrones

y una fuente de rayos X de 120W de Al K α . Las muestras fueron previamente degasificadas a 300 °C. Todas las energías de enlace están en referencia a la línea Al 2p a 74.5 eV.

3.4.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

En esta técnica, el catalizador es sometido a un aumento programado de temperatura en presencia de una mezcla gaseosa que contiene H₂ como gas reductor; la velocidad de reducción es medida en todo momento a través del monitoreo de la composición de la mezcla gaseosa a la salida del reactor.

El análisis TPR de los catalizadores se ha realizado en el equipo TPx System micromeritics. Las muestras han sido previamente degasificadas a 200°C en un flujo de helio por dos horas. Posteriormente se ha realizado el análisis TPR con un flujo de 10% de H₂ en He en 25 ml/min desde 25 a 650°C.

3.4.5 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores

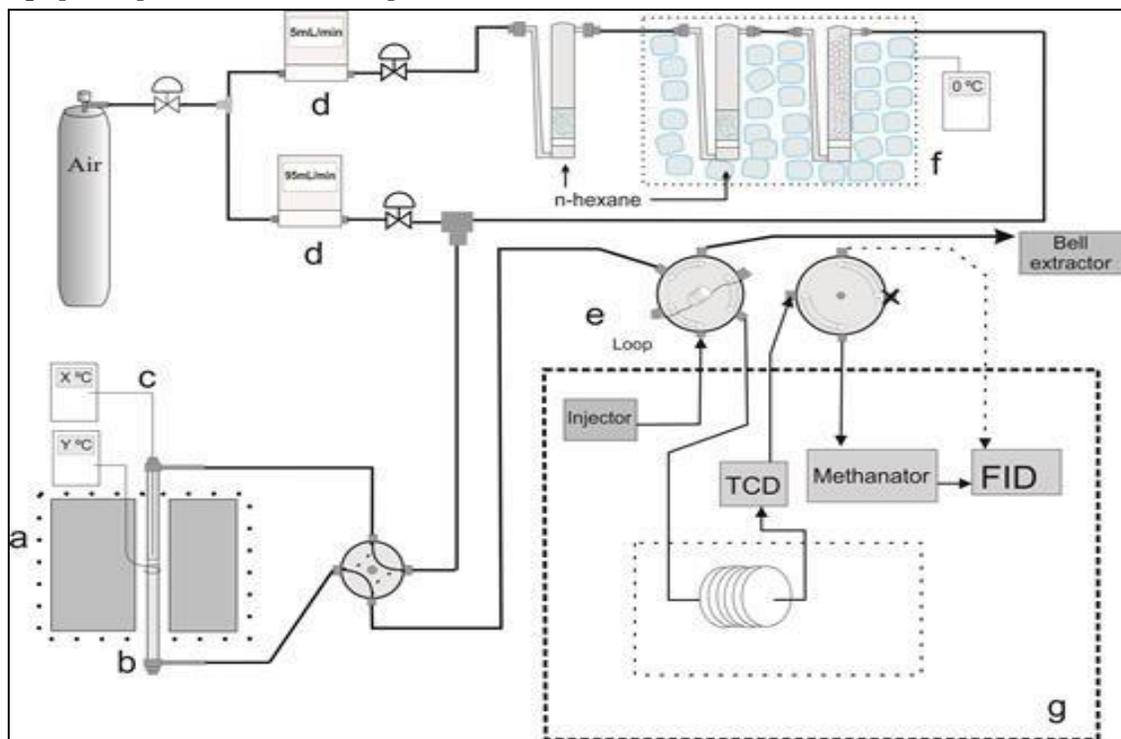
El equipo de testeo catalítico utilizado consta de un reactor catalítico de lecho fijo (cuarzo, 60 cm largo, 0.9 cm de diámetro interno). En su parte media el reactor lleva una frita fina de cuarzo. Todo el reactor se encuentra dentro de un horno de forma hexagonal. Un termopar tipo K fue colocado en contacto con el lecho catalítico. La corriente de alimentación está compuesta de aire saturada con n-hexano a 0°C. Para lograr la saturación se han hecho uso de un conjunto de tres saturadores en serie. Para la detección de los gases de salida se usó un cromatógrafo de gases VARIAN modelo 450-GC equipado con un detector FID y un metanizador de CO₂ y CO, ambos conectados en serie. Como oxidante y gas de dilución se usó aire sintético (79%N₂ y 21%O₂). Para todas las pruebas, la concentración inicial de n-hexano fue de 2000 ppm y la velocidad espacial fue de 80 h⁻¹ (WHSV). Se ha usado la

conversión de n-hexano al 50% (T_{50}) y 95% (T_{95}) como factores de eficiencia de los catalizadores. Los ensayos en ausencia de componente activo (blancos) fueron realizados previamente a la reacción de combustión, mostrando cero actividades a temperaturas menores a 350 ° C. Se usó polvo de cuarzo en una proporción de catalizador/cuarzo de 1 a 2 para evitar la sinterización de los catalizadores. La cantidad de catalizador usada en todos los ensayos fue de 100 mg.

Finalmente, los datos obtenidos son analizados mediante la construcción de las respectivas curvas de conversión de n-hexano; además del cálculo de velocidades específicas correspondientes a cada catalizador, calculadas según Picasso (Picasso et al., 2014); y las energías de activación calculadas en base a la ecuación de Arrhenius.

Figura 2.

Equipo de pruebas catalíticas para la reacción de combustión de n-hexano



a. Horno mufla, b. Microrreactor, c. Termocupla, d. Controladores máxicos, e. Válvula de tres vías, f. Saturadores, g. Cromatógrafo de gases [Adaptado de Picasso et al., 2015]

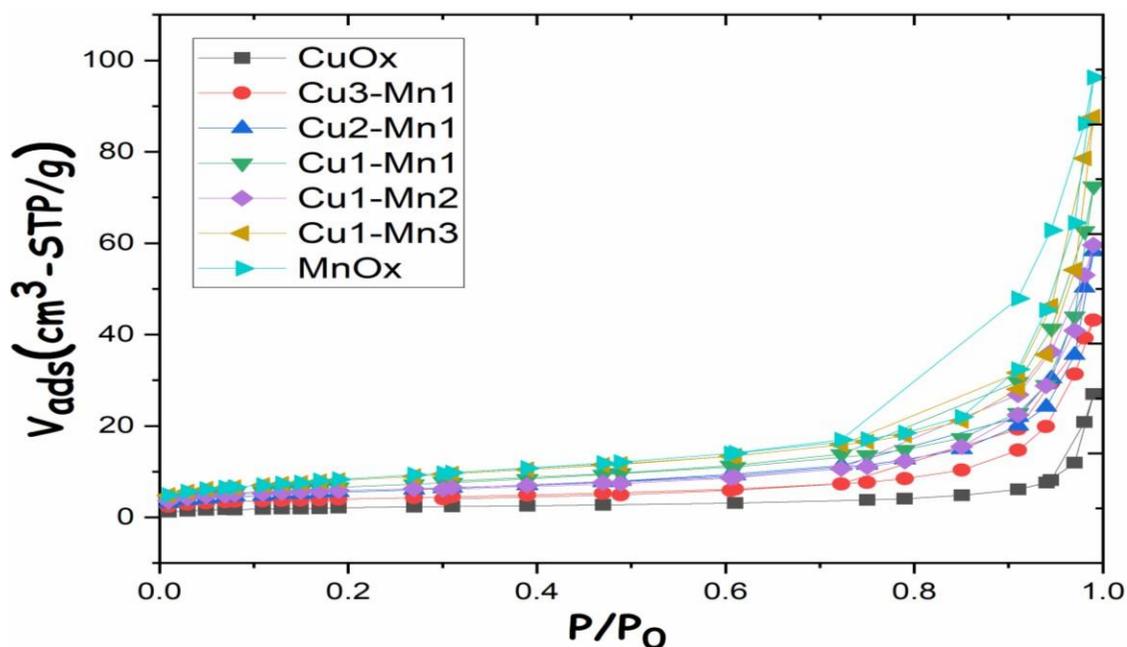
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Sorción de N₂ (método BET)

Las isothermas de los catalizadores sintetizados utilizando ácido cítrico se muestran en la Figura 3. Como se puede ver todas las isothermas son de tipo IV que corresponde a sólidos micro-mesoporosos, con presencia principal de mesoporosidad. En todas las isothermas se forman ciclos de histéresis tipo H1 que evidencian una disposición mayoritaria de poros cilíndricos. (Pinedo, 2015) Los perfiles de las isothermas de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol son similares como se muestra en la Figura 4.

Figura 3.

Isotermas de adsorción de los catalizadores preparados utilizando ácido cítrico



En ambos casos se puede observar que los óxidos de Cu presentan las superficies específicas más bajas, mientras que los óxidos de Mn presentan las superficies específicas más elevadas; esto también ha sido observado en otros trabajos (Xiao et al., 2020).

Los valores de área específica de las muestras sintetizadas por el método EG ($S_{\text{BET-EG}}$) y método CIT ($S_{\text{BET-CIT}}$), así como del diámetro promedio de partícula, determinado por el método BJH, correspondiente a los catalizadores sintetizados por el método EG (D-EG) y CIT (D-CIT), se presentan en la Tabla 5. Las muestras mixtas preparadas con etilenglicol y ácido cítrico presentan tamaños de poro dentro de los límites establecidos por los tamaños de poro de sus correspondientes óxidos puros. Sus valores de áreas específicas siguen la misma tendencia. Estos resultados también han sido observados en otros trabajos (Wang et al., 2017).

Figura 4.

Isotermas de adsorción de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol

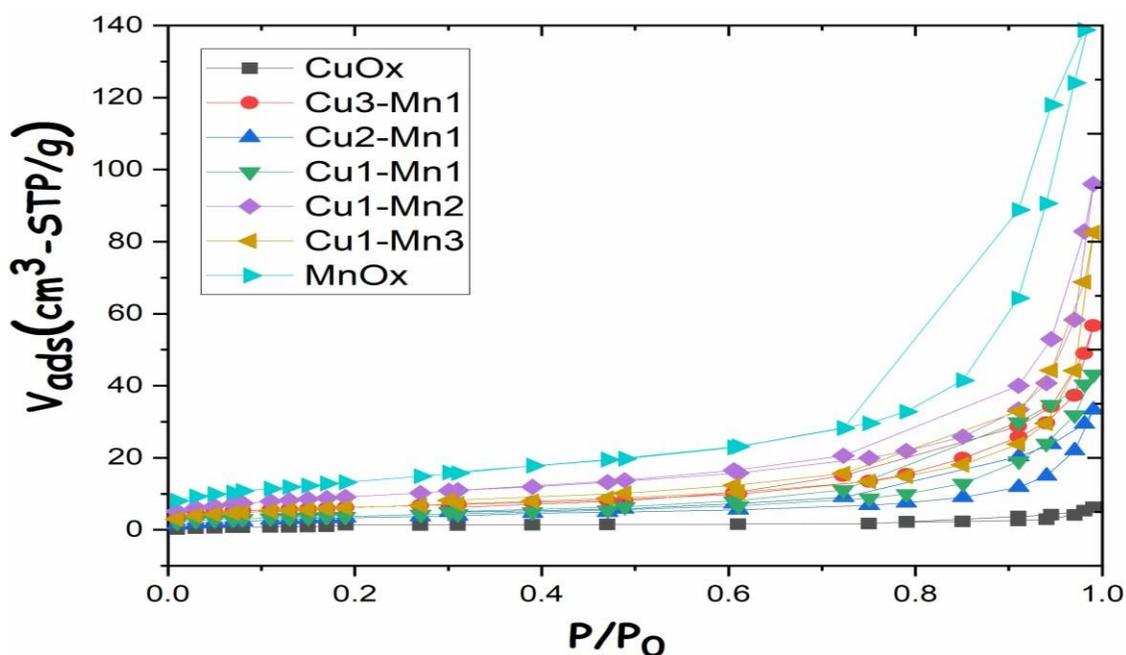


Tabla 5.

Áreas específicas y diámetro promedio de partícula de los catalizadores sintetizados por los métodos EG y CIT

Catalizador	S _{BET} -EG (m ² g ⁻¹)	*D-EG (nm)	S _{BET} -CIT (m ² g ⁻¹)	*D-CIT (nm)
CuO_x	5	14	7	24
Cu3Mn1	22	11	14	15
Cu2Mn1	12	11	20	15
Cu1Mn1	14	10	24	15
Cu1Mn2	33	13	20	15
Cu1Mn3	22	14	29	17
MnO_x	48	14	30	14

*D- diámetro medio determinado por el método BJH

En el caso del método EG, las superficies específicas desde la muestra pura de MnO_x ($\frac{Cu}{Cu+Mn} = 0$) van decreciendo hasta llegar a la muestra pura de CuO_x ($\frac{Cu}{Cu+Mn} = 1$) con la menor área superficial. Observamos en la Figura 5 (imagen inferior) que la mayoría de las muestras mixtas preparadas por este método presentan un área superficial por debajo del valor que resultaría de una mezcla mecánica de los óxidos (líneas punteadas), este hecho puede deberse a que se estarían formando fases cristalinas de Cu y Mn con poca área superficial. Algo diferente ocurre con el método con ácido cítrico, cuyas muestras mixtas presentan áreas superficiales por encima de lo que resultaría de una mezcla mecánica de sus óxidos puros, es decir el producto que se obtendría de mezclar los óxidos simples en las proporciones adecuadas sin ningún tratamiento fisicoquímico, sino simplemente mezclándolos y homogenizándolos. Este hecho puede deberse a que con este método la superficie presenta mayores defectos ya sea producto de que uno de los metales se introduce en la red cristalina del óxido del otro metal o también debido a la formación de fases no tan cristalinas. Estas variaciones probablemente están asociadas a disimilitudes en la reacción de combustión de estos compuestos, ya que esta fase es de suma importancia para la determinación de las características superficiales del catalizador.

Figura 5.

Correlación de los valores de la superficie BET con la composición molar de Cu para los dos métodos de preparación del trabajo

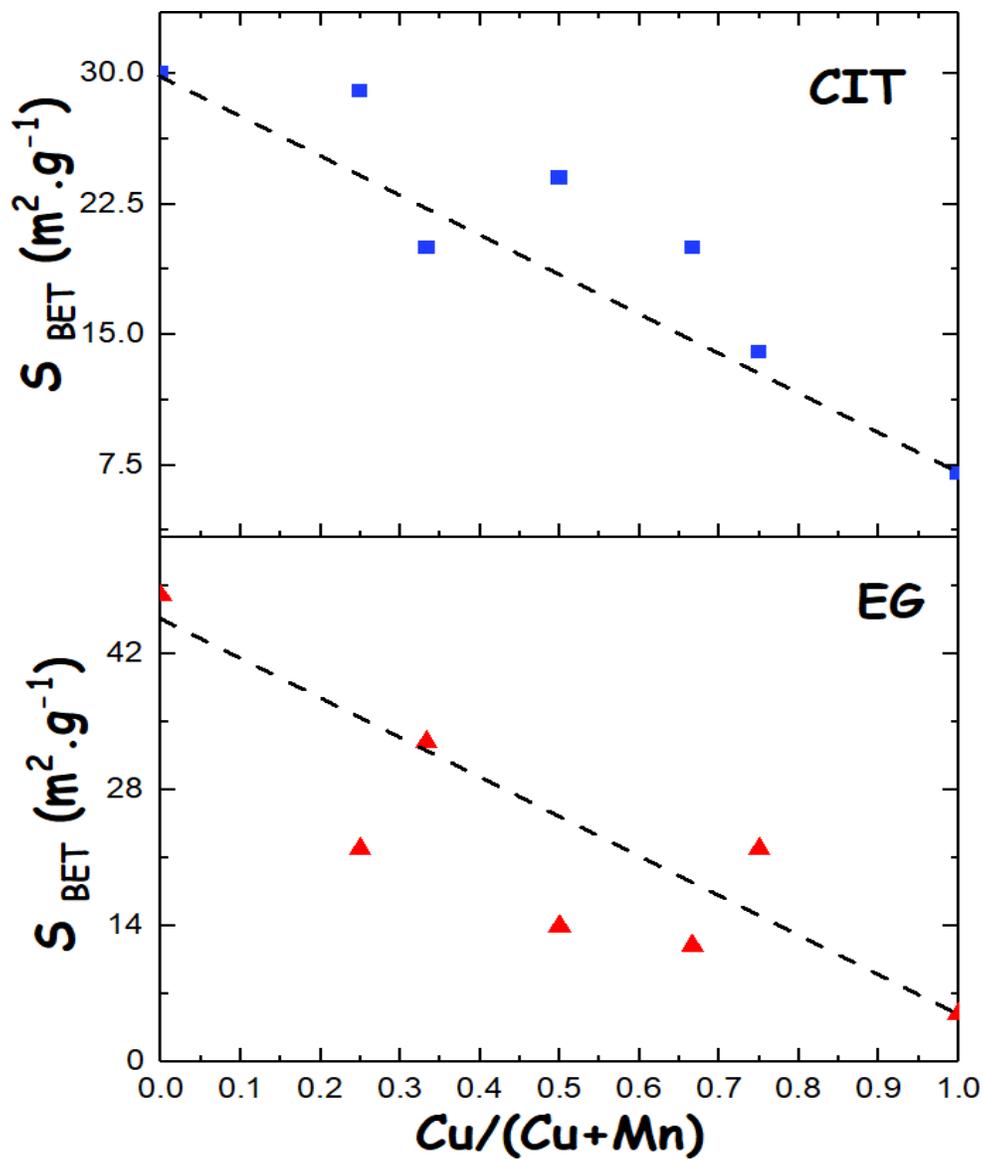
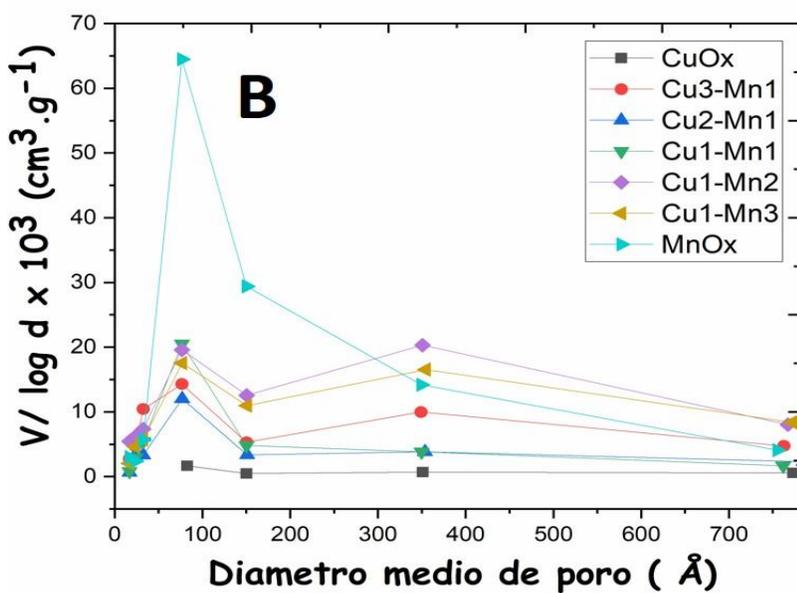
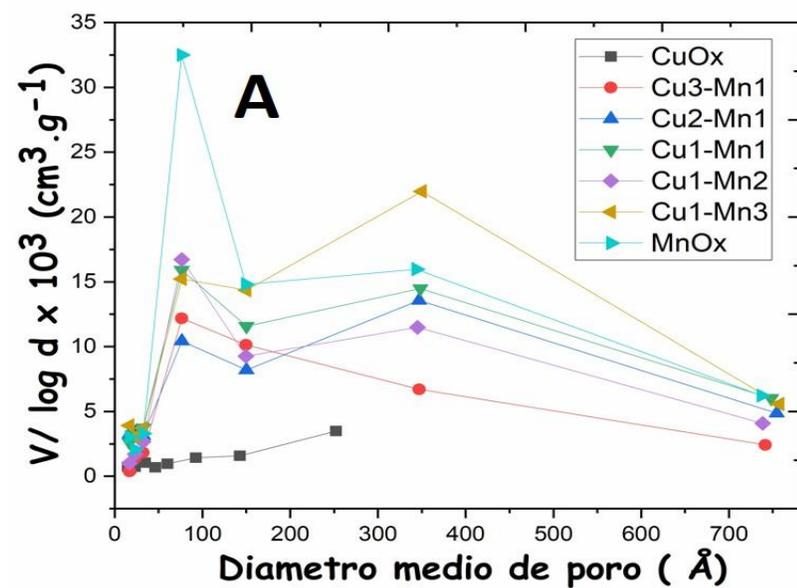


Figura 6.

Diagramas BJH de distribución de tamaño de poro en los catalizadores estudiados y preparados por diferentes métodos (EG y CIT)



En la Figura 6 se muestra la distribución de tamaño de poro de las muestras calculadas por el método de Brunauer-Joyner-Halenda (BJH) a partir de las isothermas de adsorción de N_2 (Lowell et al., 2012). Notamos que el método usando etilenglicol produce catalizadores con poros en el rango mesoporoso, es decir en el rango de 20 a 500 Å (Hernández, 2020). De modo similar, el método que usa ácido cítrico produce catalizadores con mucha más abundancia de mesoporos. El CuO_x no presenta ni meso ni microporosidad, por lo que su textura debe estar caracterizada por macroporos (mayores a 500 Å).

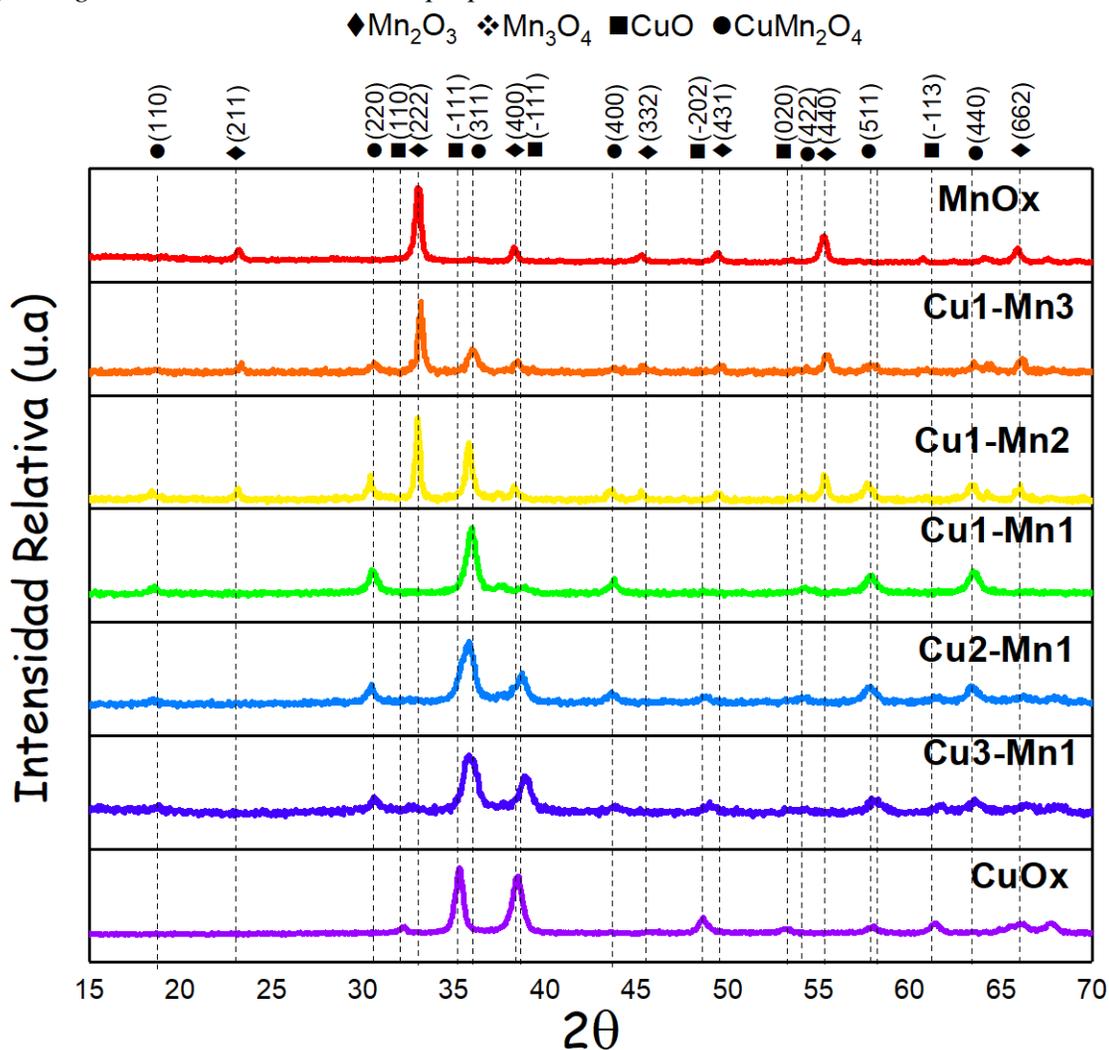
4.2 Difracción de rayos X (XRD)

De acuerdo con el análisis XRD, se puede ver una notoria diferencia entre los difractogramas de los catalizadores sintetizados con los distintos reactivos de combustión. Para los catalizadores sintetizados utilizando ácido cítrico (Figura 7), los difractogramas correspondientes a los catalizadores basados en óxidos simples muestran la presencia de los respectivos óxidos; en el caso del CuO_x , se observó el CuO (Thakar et al., 2022) y en el caso del MnO_x , Mn_2O_3 fue la única fase presente de acuerdo con la asignación de picos que se ha realizado guiados por el trabajo de Huang (Huang et al., 2018). En los óxidos mixtos, la intensidad de los picos pertenecientes a los óxidos simples decrece conforme se hace menor la concentración del componente simple en el óxido mixto, por ejemplo, el pico (d_{211}) del Mn_2O_3 con cierta intensidad en los catalizadores Cu_1Mn_3 y Cu_1Mn_2 , se desvanece desde el óxido Cu_1Mn_1 , conforme decrece la proporción del Mn. En los difractogramas de los óxidos mixtos se encontraron también picos pertenecientes a las fases de hopcalita $CuMn_2O_4$ y $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ (hopcalita deficiente de oxígeno), en concordancia con otros trabajos (Zang et al., 2019). La muestra mixta de Cu_1Mn_1 solo presenta la fase de hopcalita, posiblemente debido a la alta temperatura de preparación de los precursores y la estabilidad de dicha fase.

Si continuamos aumentando el contenido de cobre, la fase hopcalita permanece presente y pequeñas intensidades de picos correspondientes al CuO aparecen.

Figura 7.

Difractograma de los catalizadores preparados utilizando citrato, CIT

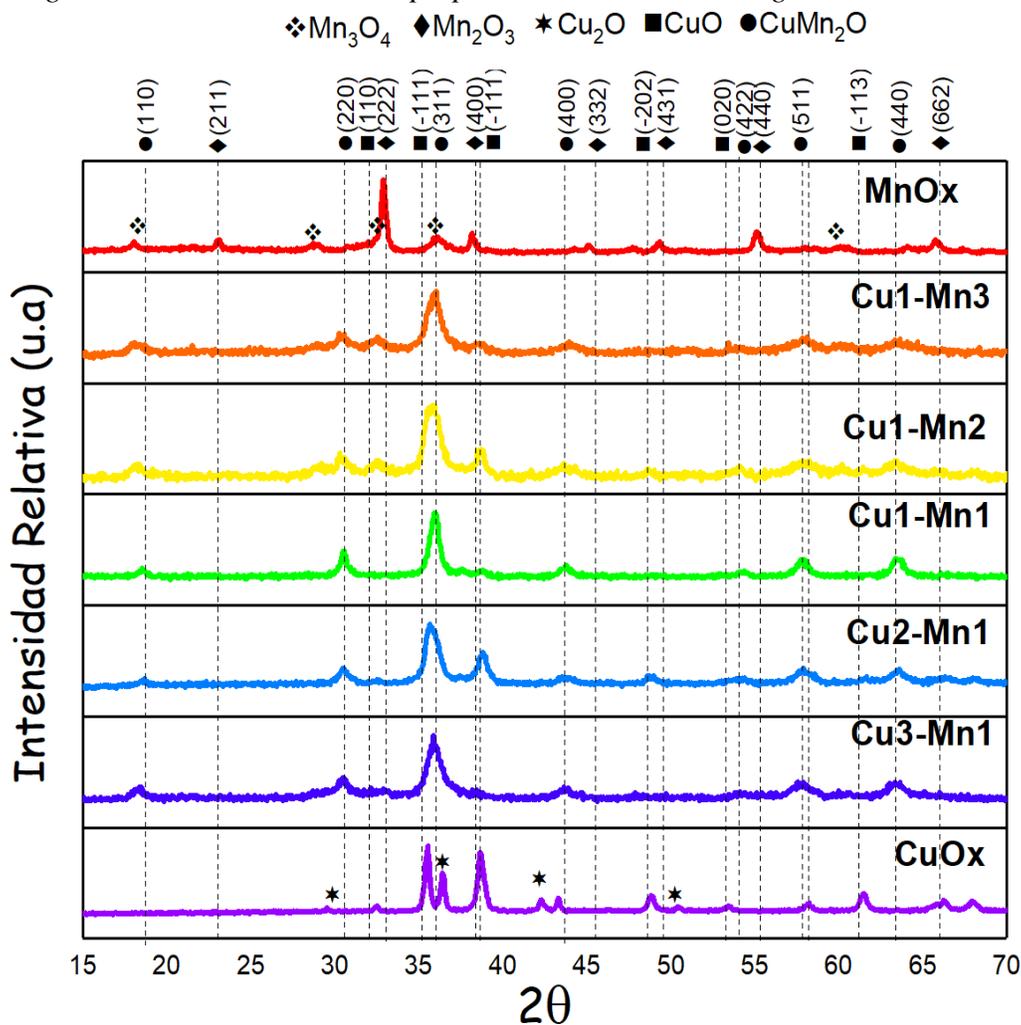


En la Figura 8 podemos apreciar el patrón de difracción de los óxidos simples y mixtos preparados con etilenglicol como agente de combustión. En este caso el óxido puro de manganeso resultante consiste en una mezcla de Mn_3O_4 y Mn_2O_3 (Jian et al., 2014; Huang et al., 2018). Por otro lado, el óxido de cobre preparado presenta las fases de CuO y Cu_2O (Kumar et al., 2016; Minakshi et al., 2022). En el caso de las muestras mixtas, en aquellas

con alto contenido de Mn (Cu1-Mn3, Cu1-Mn2) se presentan las fases de hopcalita (Zang et al., 2019; Jeon et al., 2019) y las fases de Mn_3O_4 con una pequeña presencia de la fase Mn_2O_3 . La muestra equimolar (Mn1-Cu1) presenta como fase mayoritaria la hopcalita sin un signo notorio de otra fase. Las muestras ricas en cobre (Cu2-Mn1, Cu3-Mn1) presentan mayoritariamente la fase hopcalita con la presencia de una pequeña porción de CuO y sin una notoria presencia de Cu_2O .

Figura 8.

Difractogramas de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol, EG



4.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Siendo la catálisis un proceso superficial es de importancia señalar que la naturaleza y abundancia de las especies O, Cu, Mn determinaran en gran medida las propiedades catalíticas. En la Tabla 6 podemos apreciar la abundancia superficial relativa de los elementos químicos mencionados.

Un aspecto importante de los catalizadores mixtos de Cu-Mn preparados es el enriquecimiento superficial de manganeso revelado por los resultados de XPS. Un mecanismo detallado por Morales y colaboradores (Morales et al., 2007) establece que estaría ocurriendo una migración superficial de una fase de manganeso durante la calcinación, tal como la Mn_2O_3 en virtud de la baja temperatura de Tamman del mismo (Mn_2O_3 , alrededor de 403 °C). Sin embargo, de acuerdo con B. L. Yang (Yang et al., 1991) un factor determinante para el enriquecimiento superficial de Mn es la atmosfera durante la calcinación.

La energía de ligadura del oxígeno en las superficies de CuO y MnO_2 es de 75 y 84 KJ/mol, respectivamente, valores determinados mediante experimentos de desorción de oxígeno a temperatura controlada. Un valor alto de energía de ligadura del oxígeno caracteriza un oxido superficial más estable. Por lo tanto, una atmosfera oxidante como el aire podría atraer más al Mn a la superficie que al Cu, resultando en un enriquecimiento superficial en Mn^{3+} y Mn^{4+} (Niu et al., 2018). La abundancia de cada especie específica de Mn se estudiará en el siguiente apartado 3.1.

Tabla 6.*Abundancia superficial de especies de O, Mn y Cu determinada mediante estudios de XPS*

Catalizador	C (%)	O (%)	Mn²⁺ (%)	Mn³⁺ (%)	Mn⁴⁺ (%)	Cu⁺ (%)	Cu²⁺ (%)
MnO_x EG	18.82	48.58	12.39	3.91	16.30	-	-
Cu1Mn3 EG	20.00	46.18	4.29	14.49	8.05	2.79	4.19
Cu1Mn1 EG	22.15	44.62	1.32	12.75	7.92	3.93	7.31
CuO_x EG	22.28	43.00	-	-	-	-	34.72
MnO_x CIT	20.37	48.60	8.38	16.14	6.52	-	-
Cu1Mn3 CIT	13.11	48.54	6.62	10.53	12.93	1.24	7.03
Cu1Mn1 CIT	20.50	44.96	3.81	11.44	8.58	3.64	7.07
CuO_x CIT	20.17	42.01	-	-	-	-	37.82

4.3.1 XPS de Mn

Los estudios superficiales de XPS para el Mn son de vital importancia ya que este elemento químico presenta una variedad de estados de oxidación (Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺) que lo hacen idóneo a participar en una serie de reacciones de oxidación, especialmente la combustión catalítica.

Las energías de ligadura para las especies de Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ se ha establecido en valores centrados alrededor de 641.1, 641.9 y 644.0 eV, respectivamente (Gautier et al., 1997; Huang et al., 2015). Notamos de la Tabla 7 que los óxidos mixtos de Cu y Mn presenta una mayor abundancia de especies de Mn³⁺ y Mn⁴⁺ en comparación a las muestras puras. Comparando las muestras mixtas, las muestras con una composición equimolar presentan una mayor abundancia de especies de Mn⁴⁺ y Mn³⁺.

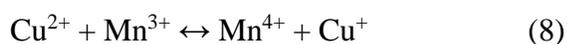
Tabla 7.*Abundancias de especies Mn en la superficie de los catalizadores preparados.*

Muestra	Mn²⁺	Mn³⁺	Mn⁴⁺	Mn⁴⁺: Mn³⁺
Método CIT				
MnO_x CIT	641.1 eV 27%	642.4 eV 52%	644.5 eV 21%	0.40
Cu1Mn3 CIT	641.5 eV 22%	642.6 eV 35%	643.8 eV 43%	1.23
Cu1Mn1 CIT	640.8 eV 16%	642.3 eV 48%	644.1 eV 36%	0.75
Método EG				
MnO_x EG	641.3 eV 48%	642.4 eV 12%	643.2 eV 50%	4.17
Cu1Mn3 EG	640.9 eV 16%	642.2 eV 54%	644.1 eV 30%	0.5
Cu1Mn1 EG	640.7 eV 6%	641.9 eV 58%	644.1 eV 36%	0.62

Un hecho importante de notar es la relación atómica entre el Mn⁴⁺ y el Mn³⁺ para el caso de los óxidos equimolares, que como hemos notado por los análisis de XRD solo presentan la fase hopcalita. Observamos que el método CIT presenta una mayor abundancia de Mn⁴⁺ para las muestras mixtas. Puede notarse también que las especies de Mn³⁺ y Mn⁴⁺ para las muestras preparadas por EG tienen una mayor abundancia que las preparadas por el método CIT.

Se puede notar de la Tabla 6 que el componente principal en la superficie de todos los catalizadores es el oxígeno, esto podría beneficiar la aceleración de la reacción redox necesaria para la combustión completa de n-hexano. Como es de esperarse los óxidos con mayor carga de Mn son los que presentan mayores cantidades de oxígeno en su superficie, esto debido a una mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno del Mn dado a que presenta estados de oxidación más altos en comparación al Cu. Es notorio también que tanto para Cu y Mn las especies iónicas que prevalecen son aquellas que presentan mayor estado

de oxidación (Mn^{3+} , Mn^{4+} y Cu^{2+}) esto se relaciona a los medios de reacción oxidantes que se utilizaron durante la síntesis de los catalizadores. La alta actividad catalítica en procesos de combustión de la fase de hopcalita, $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, se atribuye a la presencia de dos iones que presentan un efecto Jahn-Teller, Mn^{3+} y Cu^{2+} , en su estructura tipo espinela y que resultan en un proceso redox de transferencia de carga en estado sólido (Behar et al., 2012):



La presencia de los iones Cu^{+} en nuestros catalizadores mixtos se puede deber a las reacciones anteriores entre las especies de Cu^{2+} y Mn^{3+} .

4.4 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores

Las curvas de conversión presentadas en la Figura 9, señalan que todas las muestras sintetizadas utilizando ácido cítrico pueden alcanzar la combustión total de n-hexano. Se logra apreciar que el óxido de cobre muestra una actividad bastante baja en comparación con los otros catalizadores estudiados, por otro lado, el óxido de manganeso mostró una actividad alta y cercana a la de los óxidos mixtos; esta conducta se relaciona también a la alta superficie específica del óxido de manganeso que fue mayor a las superficies correspondientes a los demás óxidos mixtos, debido a esto este catalizador logró conversiones casi tan altas como la de los óxidos mixtos. Entre los óxidos mixtos, podemos notar de las curvas de conversión (curvas light off) que, a bajas conversiones, en donde los procesos difusionales no juegan un papel relevante, los catalizadores cercanos al equimolar, Cu_1Mn_2 , Cu_1Mn_1 y Cu_2Mn_1 (Figura 10) presenta las mayores actividades catalíticas. Para realizar un análisis más detallado de la actividad es necesario realizar un análisis de las velocidades específicas o mediante los gráficos de Arrhenius, ambos métodos realizados en los siguientes párrafos.

Figura 9.

Curvas de conversión de los catalizadores preparados utilizando ácido cítrico, CIT

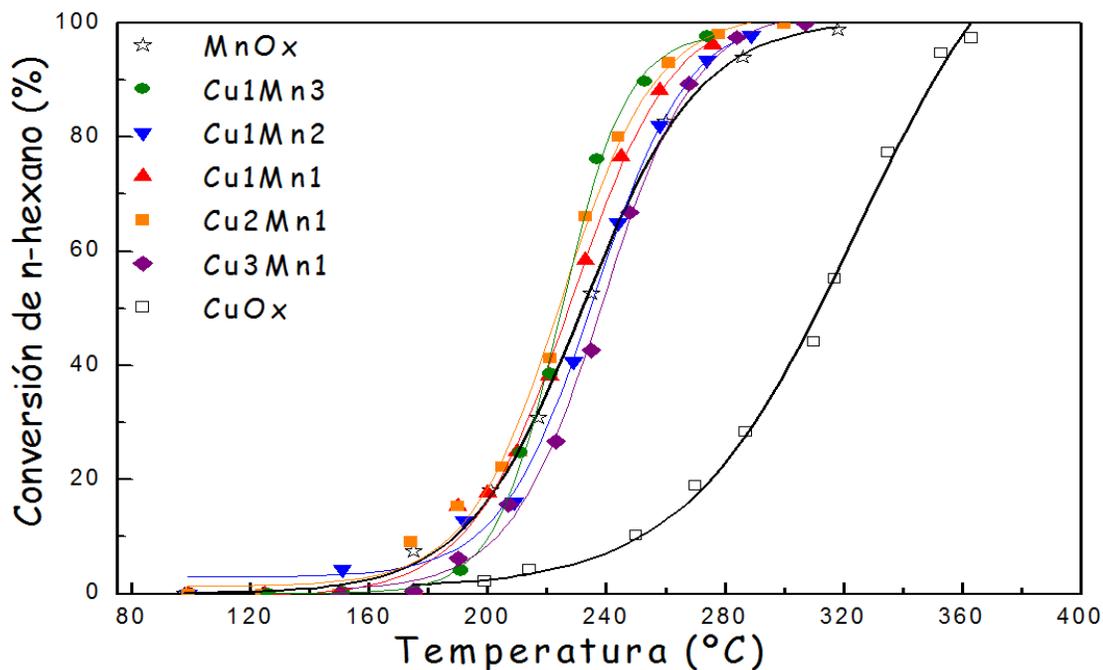
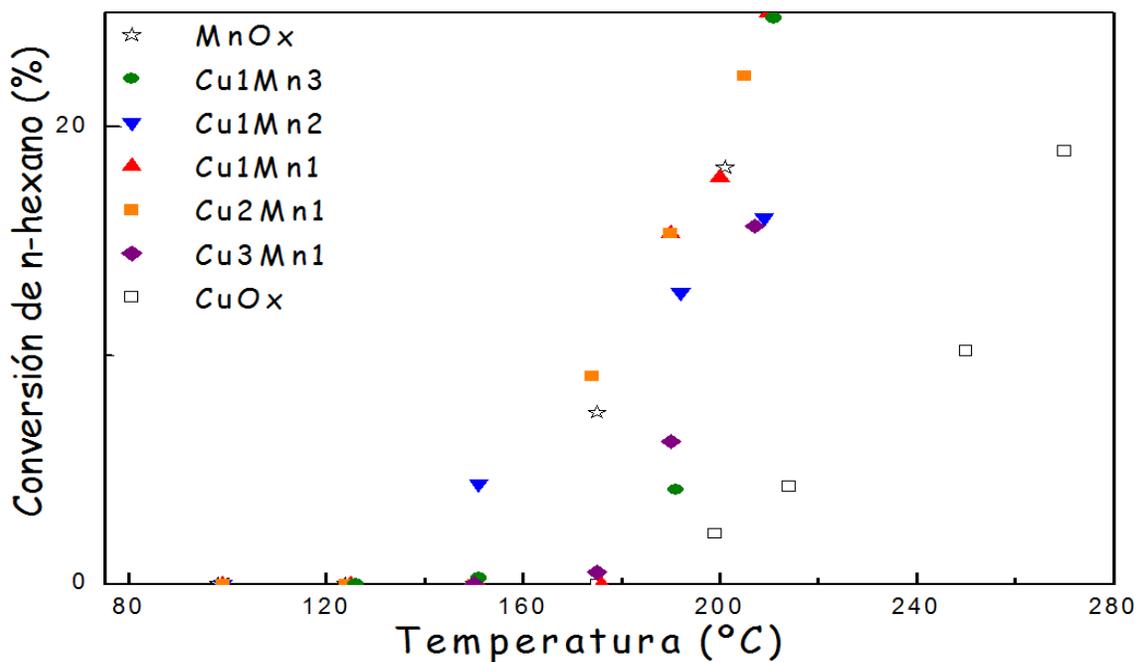


Figura 10.

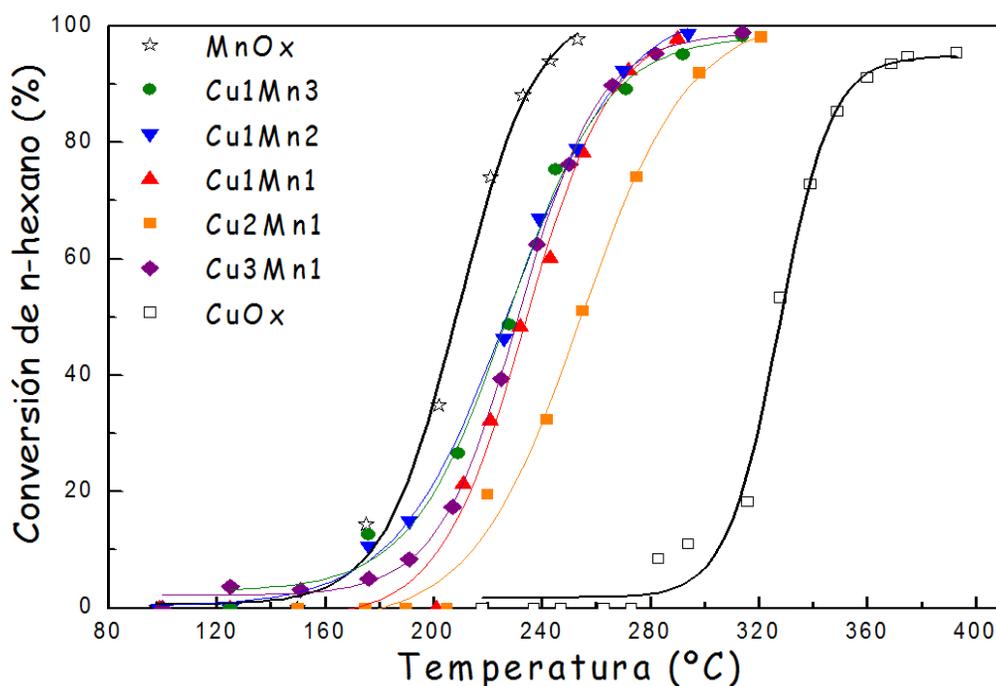
Curvas de conversión en bajas conversiones de los catalizadores preparados utilizando ácido cítrico, CIT (Acercamiento)



Un comportamiento muy parecido se aprecia en los catalizadores sintetizados utilizando etilenglicol (Figura 11), discrepando en que todas las muestras presentaron menor capacidad de conversión que la mostrada por MnOx. Es notorio que todos los catalizadores ricos en Mn presentaron las mejores actividades catalíticas para la oxidación de hexano. El óxido de cobre puro presenta la menor actividad catalítica.

Figura 11.

Curvas de conversión de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol.



En la Figura 12 podemos notar que, al observar las temperaturas de oxidación en bajas conversiones, se corrobora que son los catalizadores ricos en Mn los más activos. Mientras que el catalizador equimolar y los catalizadores ricos en Cu presentan actividades iniciales muy bajas. Como en el caso del CIT, se requiere de un análisis de energía de activación aparente para obtener mejores comparaciones entre los catalizadores. Como se mencionó anteriormente, en este caso el óxido simple de Mn resultó tener mejores propiedades

catalíticas que los demás óxidos, como se había mencionado anteriormente. La Tabla 8 muestra las temperaturas de conversión de n-hexano al 50% (T_{50}) y 95% (T_{95}).

Figura 12.

Curvas de conversión de los catalizadores preparados utilizando etilenglicol, EG (Acercamiento)

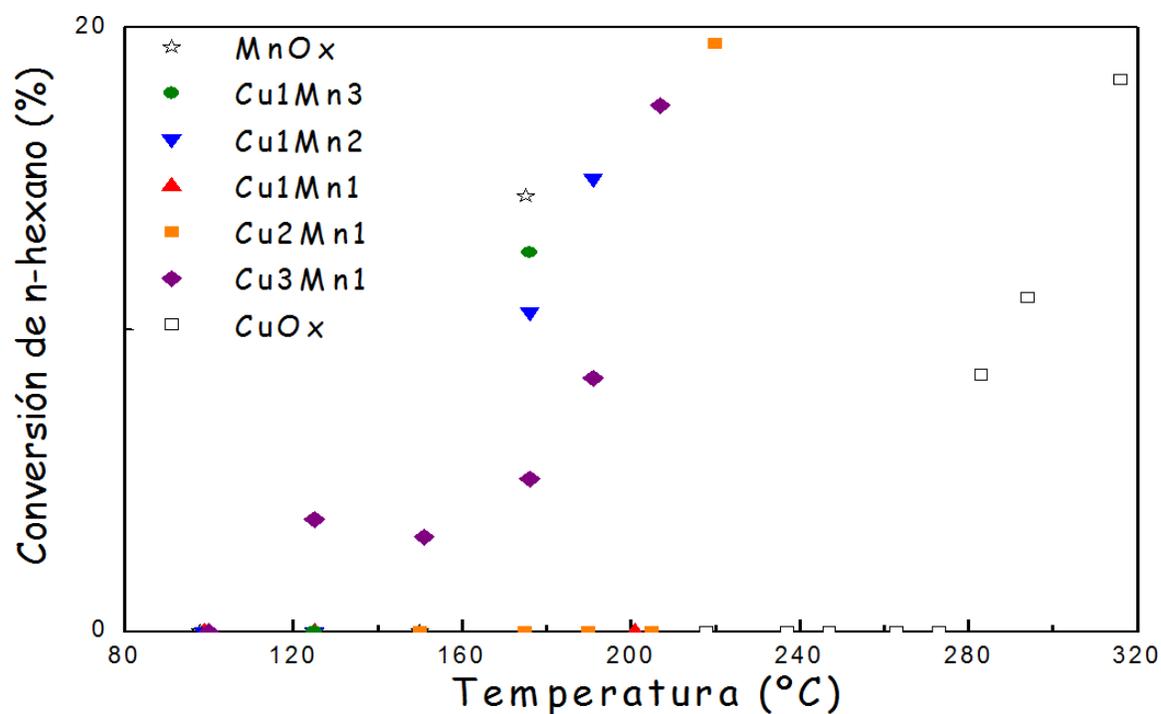


Tabla 8.

Temperaturas de conversión de n-hexano al 50% ($T_{50\%}$) y 95% ($T_{95\%}$)

Catalizador	Método CIT		Método EG	
	T_{50} (°C)	T_{95} (°C)	T_{50} (°C)	T_{95} (°C)
CuOx	311,7	356,3	328,2	393,0
Cu3-Mn1	238,3	279,2	227,1	287,1
Cu2-Mn1	224,7	263,8	254,6	306,5
Cu1-Mn1	227,5	270,0	233,9	278,9
Cu1-Mn2	234,5	277,7	227,1	277,4
Cu1-Mn3	224,7	261,7	230,9	278,9
MnOx	232,2	287,5	208,5	243,9

Al observar los resultados que se muestran en esta Tabla 8 y las Figuras 9 y 11 notamos que los óxidos mixtos sintetizados utilizando ácido cítrico tienen en promedio una temperatura T_{95} cercana a 270 °C, ligeramente menor al promedio de los resultados obtenidos para los catalizadores mixtos sintetizados con etilenglicol. Para el caso de los catalizadores sintetizados a partir de ácido cítrico, podemos notar que todos los óxidos mixtos lograron valores T_{95} menores a los obtenidos para los óxidos simples, esto a pesar de que la cantidad de O y Mn presentes en la superficie del óxido MnO_x es mayor a la que se encuentra presente en los óxidos mixtos; se puede notar, sin embargo, que la cantidad de Mn^{4+} superficial que presenta este óxido es menor a la que muestran los óxidos mixtos, por lo que podemos decir que la presencia de este ion en la superficie del catalizador es en especial muy importante para una buena actividad catalítica del óxido.

Tabla 9.

Composiciones superficiales de catalizadores analizando los porcentajes de cada especie química

Catalizadores	Mn			Cu	
	Mn ²⁺ (%)	Mn ³⁺ (%)	Mn ⁴⁺ (%)	Cu ⁺ (%)	Cu ²⁺ (%)
MnO _x EG	38.0	12.0	50.0		
Cu1Mn3 EG	16.0	54.0	30.0	40.0	60.0
Cu1Mn1 EG	6.0	58.0	36.0	35.0	65.0
MnO _x CIT	27.0	52.0	21.0		
Cu1Mn3 CIT	22.0	35.0	43.0	15.0	85.0
Cu1Mn1 CIT	16.0	48.0	36.0	34.0	66.0

Con excepción del MnO_x (EG), los catalizadores analizados por XPS mostraron que la cantidad de Mn^{4+} en la superficie tienden a ser igual o menor a la cantidad de Mn^{3+} superficial; para el caso del óxido Cu1Mn1, la composición superficial en ambos métodos resulta ser muy semejante (Tabla 9), lo cual se correlaciona muy bien con lo observado en

los valores de T50, T95. La pequeña ventaja en la actividad del catalizador Cu1Mn1 preparado por el método CIT para combustionar a menor temperatura se puede deber a la mejor textura de estos catalizadores que le brinda una mejor área superficial y una mayor cantidad de mesoporos (Figura 5 y 6).

Figura 13.

Temperatura de conversión de hexano al 50% para los catalizadores ensayados

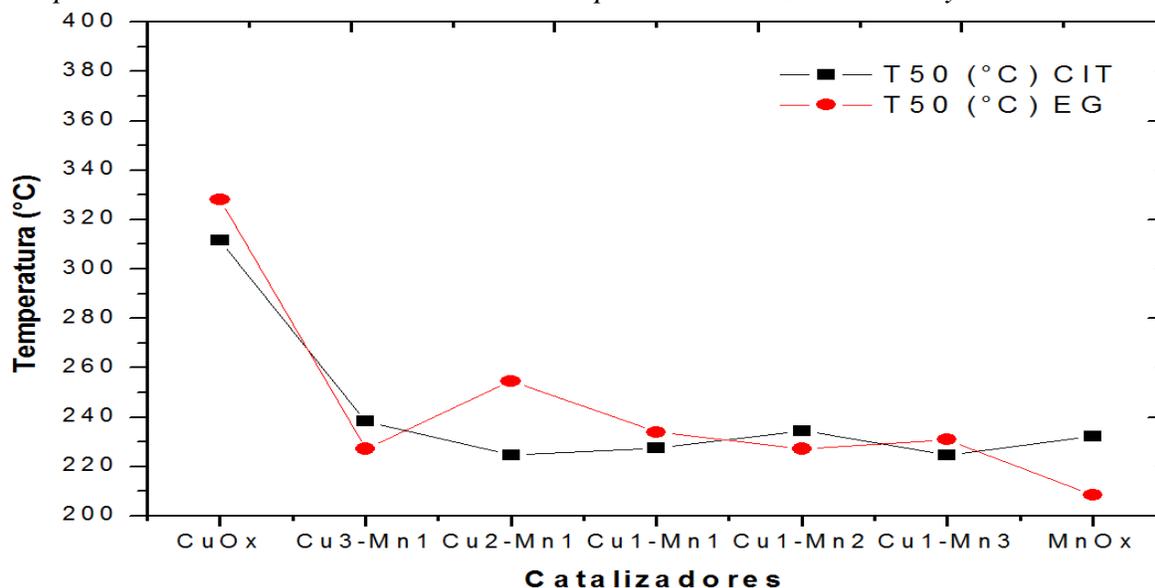
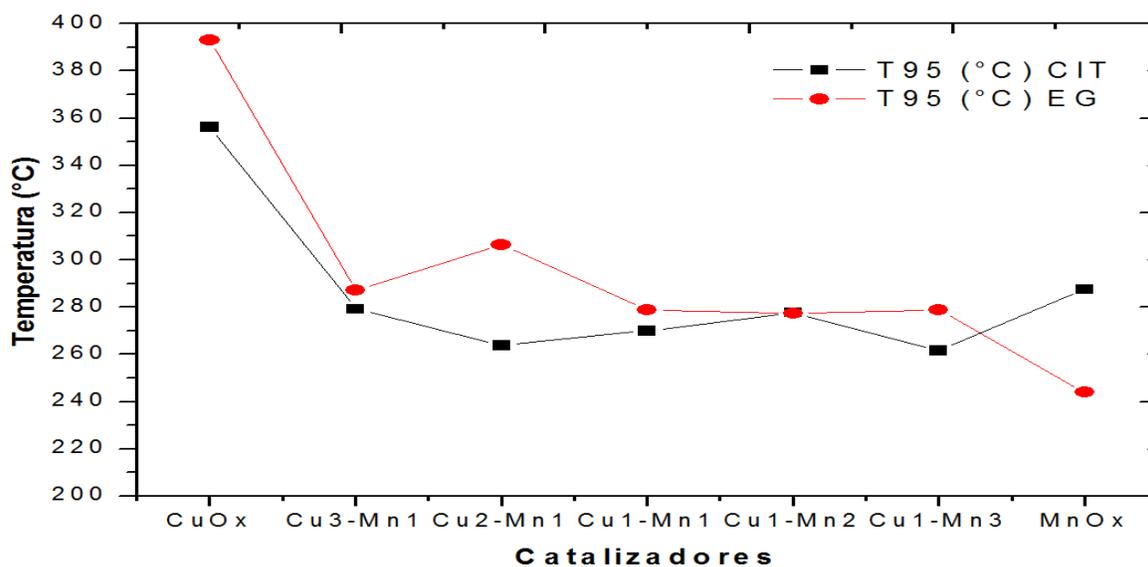


Figura 14.

Temperatura de conversión de hexano al 95% para los catalizadores ensayados



De las Figuras 13 y 14 concluimos que todos los óxidos sintetizados utilizando ácido cítrico son más activos que los catalizadores preparados por el método EG a altas conversiones (50 y 95%). Es decir, en el régimen donde los procesos difusionales juegan un rol preponderante, los catalizadores que presentan mejores propiedades texturales como son los preparados por el método CIT tiene una buena actividad catalítica en la conversión de n hexano. Para una mejor correlación entre la composición superficial de los catalizadores y la actividad catalítica es necesario evaluar aun las energías de activación aparente de las reacciones.

La actividad, evaluada como velocidad específica expresa la cantidad de n-hexano convertido por unidad de tiempo dentro de un área específica de 1 m² del catalizador. Esta unidad, que es calculada en función del área superficial del catalizador, da un mejor alcance de la capacidad de conversión del catalizador y nos permite calcular los moles de n-hexano consumidos por unidad de tiempo y unidad de área. La determinación de la velocidad específica (v_{esp}) en base a la conversión expresada como fracción convertida de n-hexano (X) se realizó por medio de la siguiente ecuación (Picasso et al., 2014):

$$v_{esp} = \frac{X \cdot \left(\frac{2000 \mu L_{HEX}}{L_{AIRE+HEX}}\right) \cdot Q \cdot \left(\frac{L_{AIRE+HEX}}{1 \text{ min}}\right) \cdot \frac{1 \text{ mol (HEX)}}{22400 \cdot 10^3 \mu L_{HEX}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hora}}}{A_t \cdot m}$$

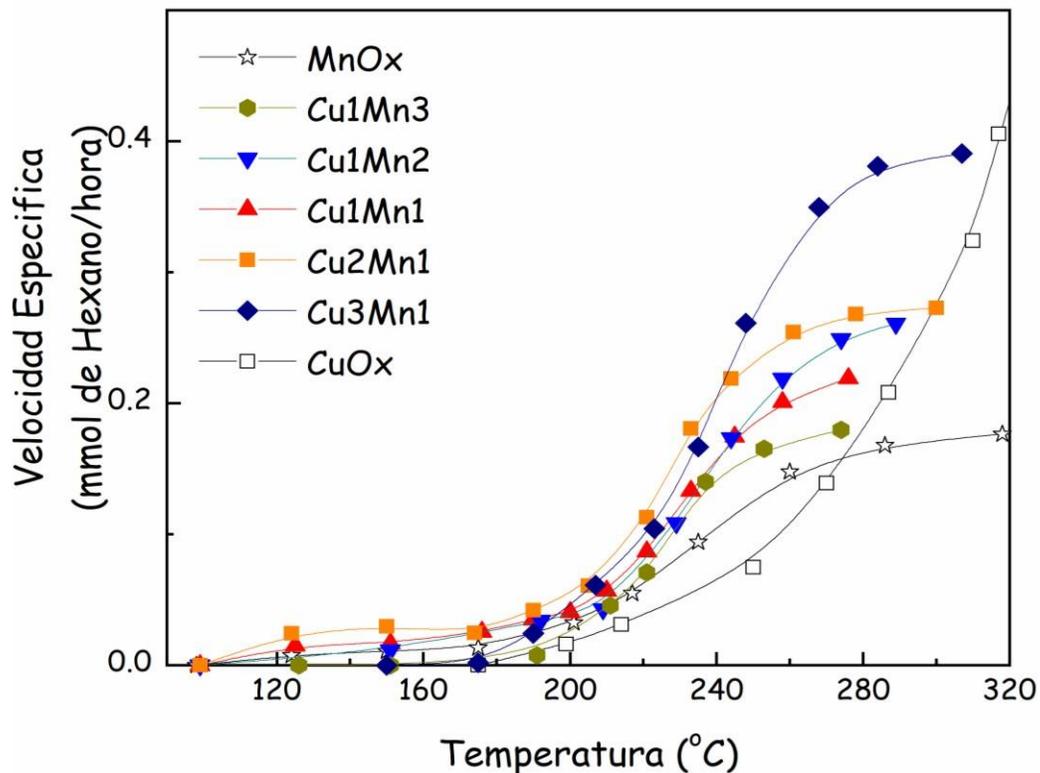
Donde la concentración inicial de n-hexano es 2000 ppmV o 2000 $\mu L_{hex}/L_{aire + HEX}$, para un caudal Q de alimentación del aire saturado de n-hexano de 0,1 $L_{aire+hexano}/\text{min}$ en condiciones estándar (es decir, 1 mol de hexano a 0°C ocupa un volumen de 22400x10³ μL), y la cantidad de catalizador utilizado en cada una de las pruebas es de 0,1g. Si la actividad es cuantificada en milimoles de n-hexano por hora consumidos sobre la superficie que corresponde a 0,1 gramos del catalizador respectivo:

$$v_{esp} = \frac{X \cdot (2) \cdot (0,1) \cdot (60) \cdot 10^3}{22400 \cdot At \cdot (0,1)}$$

La aplicación de esta ecuación a los datos mostrados en las curvas light off genera las siguientes figuras:

Figura 15.

Velocidad específica de conversión de n-hexano por m² de catalizador, método CIT

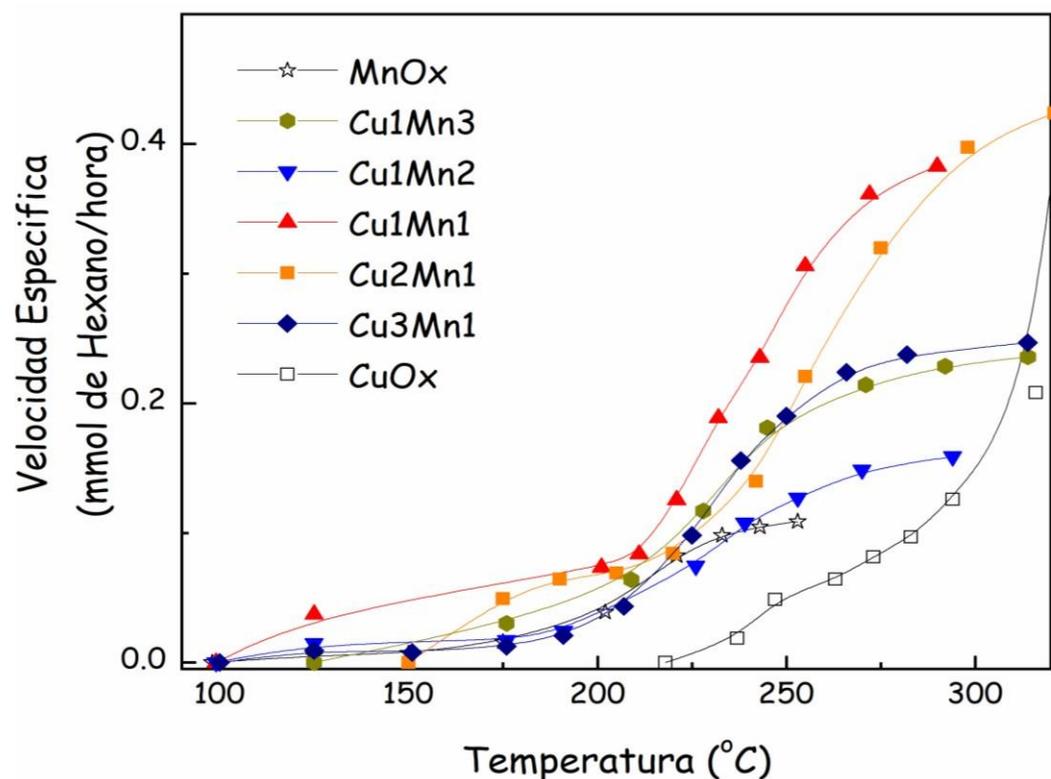


La Figura 15 muestra que los catalizadores empiezan a elevar su actividad a partir de los 200°C aproximadamente, aparentemente el óxido de Cu es el catalizador que logra una mayor velocidad de conversión del n-hexano, sin embargo hay que tener en cuenta que para lograr esta velocidad de reacción es necesario exponer al catalizador a temperaturas muy altas, por encima de los 300°C, y esto ya no resulta práctico pues lo que se busca es lograr la conversión de n-hexano a temperaturas menores; haciendo una comparación de los catalizadores a una temperatura media como 250°C observamos que los óxidos mixtos presentan mayor

actividad que los óxidos simples y que el óxido Cu₃Mn₁ alcanza mayor actividad a esta temperatura, esto evidencia la influencia del efecto sinérgico de los metales sobre la actividad del catalizador, sin tomar en cuenta el efecto de tener un área específica alta.

Figura 16.

Velocidad específica de conversión de n-hexano por m² de catalizador, método EG



El efecto de cooperación entre los metales también se evidencia en los catalizadores sintetizados por el método EG, ya que en este caso también se obtiene que los óxidos mixtos presenten mayor velocidad específica que los óxidos simples a temperaturas cercanas a 250°C. Los resultados de las velocidades específicas calculadas a 250°C para cada catalizador se resumen en la Tabla 10 y Figura 17. Notamos que, en términos generales, el método CIT presenta mejor actividad que sus contrapartes preparadas por el método EG. Este

comportamiento se puede deber a la mejor textura de estos catalizadores que los preparados por el método EG.

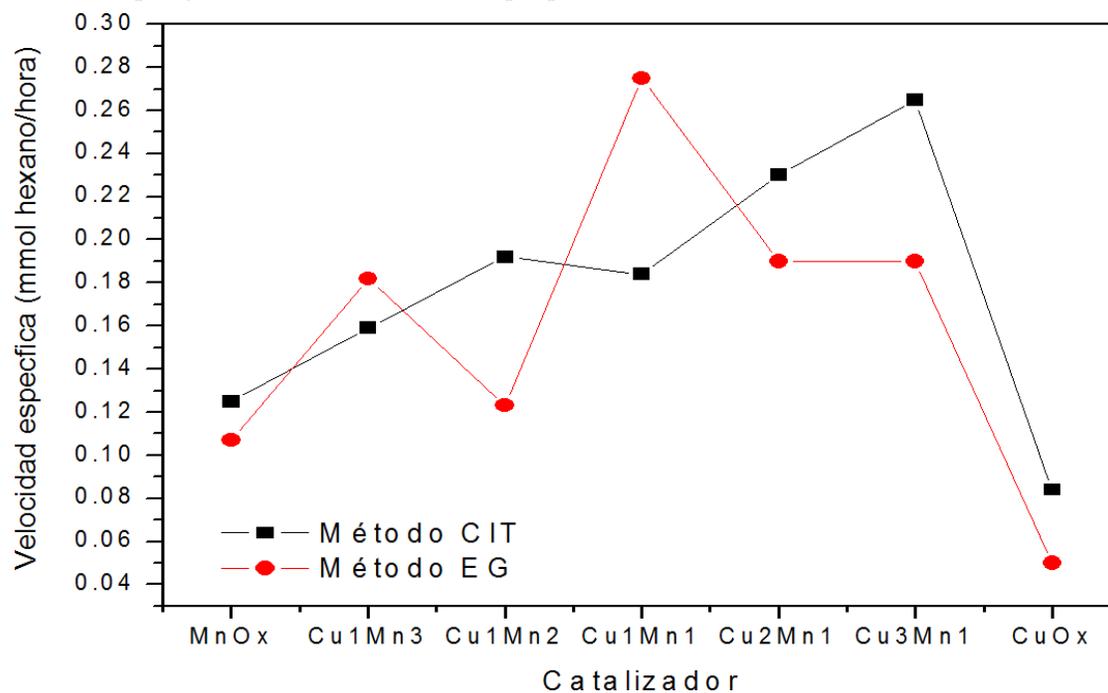
Tabla 10.

Velocidades de los catalizadores sintetizados calculadas para una temperatura de 250°C

Catalizador	Método CIT	Método EG
	v_{esp} (mmol Hexano/hora)	v_{esp} (mmol Hexano/hora)
MnOx	0.125	0.107
Cu1Mn3	0.159	0.182
Cu1Mn2	0.192	0.123
Cu1Mn1	0.184	0.275
Cu2Mn1	0.23	0.19
Cu3Mn1	0.265	0.19
CuOx	0.084	0.05

Figura 17.

Velocidad específica de los catalizadores preparados.

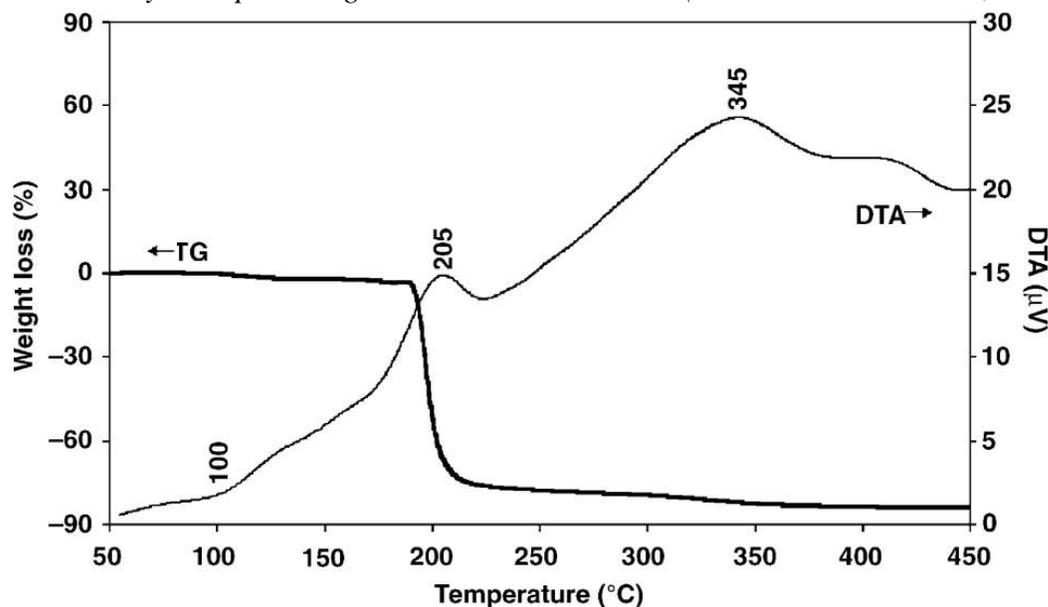


Para comprender la diferencia entre las actividades de los catalizadores preparados detallamos a continuación las principales características de los métodos de preparación por combustión sol-gel usando citrato y etilenglicol.

Respecto al método CIT, el ácido cítrico es una de las moléculas más usadas en química sol-gel (Toksha et al., 2017; Omelyanchik et al., 2019). Como se ha mencionado, al calentarse ligeramente produce un gel viscoso. La conversión del gel a óxido se da mediante la pirolisis en aire estático o dinámico. Conforme calentamos el gel hasta llegar a los 500°C del método utilizado, los componentes orgánicos sufren combustión, dependiendo del contra ion. De acuerdo con el trabajo de Mali y colaboradores (Mali et al., 2005) al respecto de este último punto, el contra ion usado en nuestro método, el ion nitrato, juega un rol importante en el proceso de combustión. El análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA) de varias mezclas de citrato/nitrato muestra una marcada reducción de masa asociada con un proceso exotérmico (Figura 18). Esta pérdida ocurre alrededor de 200°C y se asocia con una rápida y autopropagada combustión donde el nitrato actúa como un oxidante y el citrato como un combustible orgánico. Mali y colaboradores muestran que el diagrama TGA/DTA resalta un pico endotérmico a 100°C y dos picos exotérmicos a 205°C y 345°C. El pico endotérmico a 100°C está asociado a la liberación de agua remanente mientras que el pico exotérmico a 205°C junto a un descenso abrupto de la masa se asocia al proceso de auto combustión. Mali nota que cuando no existe nitrato, los grupos carboxilo se descomponen a 500°C sin presencia del pico a 205°C; así mismo, cuando no existe más que nitratos, no se presenta el proceso de combustión a 205°C. La combustión del citrato con el nitrato libera grandes cantidades de gases tales como el H₂O, CO, CO₂ y NO (Mali et al., 2004).

Figura 18.

Curvas TGA y DTA para un gel seco de nitrato-citrato (Extraído de Mali et al., 2005)



La gran evolución de gases que libera el proceso CIT y su correlación con la textura de los materiales es estudiada por Li y colaboradores (Li et al., 2009). De acuerdo con Li y colaboradores, los gases liberados tanto durante el secado como los producidos durante la auto combustión generan una morfología superficial porosa en el catalizador, similar a una esponja.

A propósito del estudio de Mali (Mali et al., 2005) y Li (Li et al., 2009), nuestros catalizadores han mostrado una gran área superficial y también una distribución de poros en el rango meso poroso (Figura 6). Estas características en su textura están en contraste con las obtenidas por el método EG. A continuación, se detallará dicho método.

Al respecto del método EG, el etilenglicol actuaría también con la misma capacidad complejante que el citrato, sin embargo, al no contener más que grupos OH y no grupos carboxilo, su capacidad complejante de iones metálicos sería mucho menor. Hashemi y colaboradores (Hashemi et al., 2019) sugieren que, en la preparación de óxidos mixtos, el

método EG producirá una mayor segregación de fases que el método CIT. Este comportamiento se evidencia en los patrones de difracción obtenidos (Figura 7 y 8). En ellos podemos observar que para los catalizadores ricos en manganeso (Cu1Mn2, Cu1Mn3) existe una mayor segregación de fases que evidencia muy poca interacción entre las especies metálicas.

Un punto adicional para tener en cuenta en los procesos de combustión es la interacción entre las especies metálicas y el gel formando, lo cual determina el tipo de combustión. Las características inherentes a una reacción de combustión, como la velocidad de aumento de temperatura (dT/dt) y la duración de la combustión, son útiles para categorizar el tipo de combustión. La síntesis de combustión por volumen (SCV) y la síntesis de alta temperatura de autopropagación (SAP) son dos modos de combustión que producen diferentes propiedades en el óxido preparado (Striker et al., 2010). En el modo SCV, la combustión ocurre uniformemente con una alta velocidad de ascenso de temperatura ($\sim 600^\circ\text{C/s}$) llegando a temperaturas relativamente altas en un corto tiempo ($\sim 10\text{s}$). En el modo de autopropagación SAP, la combustión ocurre localmente antes de que la reacción se propague. En el modo SAP, la combustión es mucho más lenta y se llegan a temperaturas más bajas que con el modo SCV. El modo SCV ocurre cuando la razón de combustible: oxidante es cercano al estequiométrico, mientras que el modo SAP se favorece bajo condiciones ricas en combustible (Mukasyan et al., 2001; Striker et al., 2010; Varma et al., 2016).

Tabla 11.

Rangos característicos de la razón combustible: oxidante, ϕ , para una síntesis por combustión

Relación combustible: oxidante	Características
$\phi=1$ (condiciones estequiométricas)	La mezcla de reactivos no requiere oxígeno atmosférico para la oxidación completa del combustible.
$\phi>1$	condiciones ricas en combustible
$\phi<0.7$ (condiciones de escasez de combustible),	Se produce un modo de reacción comparativamente lento y relativamente a baja temperatura (síntesis de combustión latente)
$0.7<\phi<1.2$ (condiciones cercanas a la estequiométrica),	La síntesis de combustión por volumen rápido (SCV) tiene lugar a la temperatura más alta
$1.2<\phi<1.6$ (condiciones ricas en combustibles)	Se realiza síntesis de alta temperatura autopropagante.

La estructura cristalina de los óxidos sintetizados conforme sale del proceso de combustión llega ser más definida conforme ϕ aumenta: amorfos para $\phi < 0.7$ y cristalinos para $0.7 < \phi < 1.6$. El valor de superficie específica disminuye ligeramente cuando $\phi \rightarrow 1$, pero aumenta sustancialmente, sin embargo, para $\phi \gg 1$ (Zhuravlev et al., 2019)

Tabla 12.

Razón combustible: oxidante, ϕ , para los catalizadores preparados en el presente trabajo.

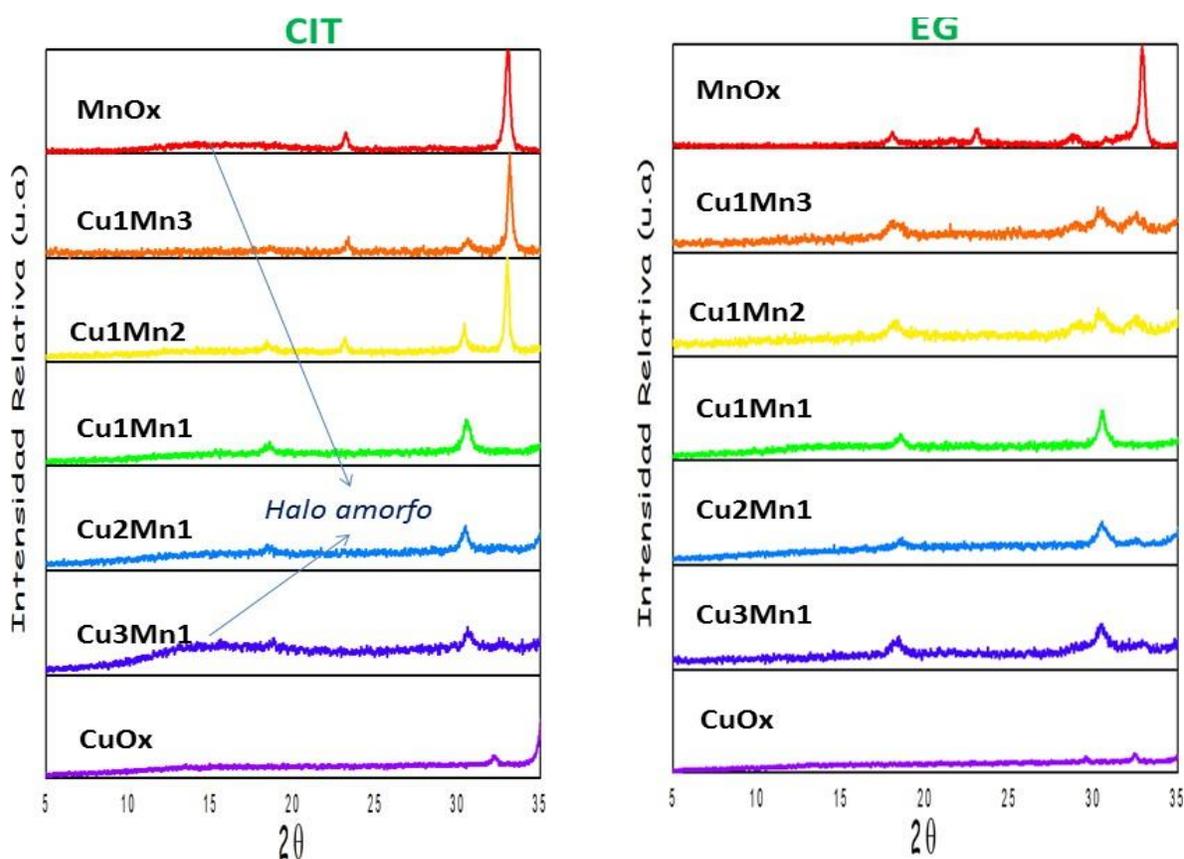
Método CIT	Método EG
$\phi=0.5$	$\phi=4.1$

De las Figuras 5 y 6 podemos apreciar que el método de preparación CIT de los catalizadores ha brindado una superficie específica y distribución de mesoporos más alta que el método EG. Este hecho está en concordancia con las anotaciones y resultados de las Tablas 11 y 12, respectivamente. De acuerdo con la Tabla 11. Los catalizadores preparados por el método CIT con un $\phi=0.5$ deberían de haber sufrido una combustión lenta y a bajas temperaturas, mostrando una estructura cristalina ligeramente amorfa. En cuando al método EG, los

catalizadores preparados por este método con un $\phi=4.1$, deberían presentar un área baja dado la característica más cristalina que presenta este tipo de procesos por combustión autopropagante a alta temperatura.

Figura 19.

Detalle de los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados en el presente trabajo.



La característica amorfa de los catalizadores preparados por el método CIT en comparación con el método EG puede observarse en un análisis detallado de los patrones de difracción. Un “halo” de fase amorfa puede observarse en los catalizadores preparados por el método CIT.

4.5 Energía aparente de activación de los catalizadores

Por último, se evalúa la energía de activación aparente de los catalizadores preparados. Para el cálculo de las energías de activación aparente haremos uso de los gráficos de Arrhenius (Ver Anexo 1). Las energías de activación se calculan de la siguiente manera. Tomando como ejemplo el catalizador Cu1Mn1 preparado por el método CIT. Consideramos en todo momento valores de conversión menores a 20% donde se presenta las condiciones diferenciales de reacción (Tabla 13).

La velocidad de reacción, r , se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$r \left(\frac{\mu \text{ mol Hex}}{\text{g.s}} \right) = F \times \left(\frac{100 \times 10^{-3} \text{ L Aire}}{\text{min}} \right) \left(\frac{2000 \times 10^{-6} \text{ L Hex}}{\text{L Aire}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Hex}}{22.4 \text{ L Hex}} \right) \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) \left(\frac{1}{0.1 \text{ g}} \right) \left(\frac{10^6 \mu \text{ mol Hex}}{\text{mol Hex}} \right)$$

F representa el porcentaje de conversión de n-hexano. Así mismo, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius y su expresión linealizada:

$$r = A e^{-\frac{E_{act}}{RT}}$$

$$\ln(r) = \ln A - \frac{E_{act}}{R} \frac{1}{T}$$

$$\ln(r) = a + b \frac{1}{T}$$

El valor de la pseudo energía de activación se calcula al multiplicar el valor de la pendiente b por R y por -1 .

Tabla 13.

Ejemplo de cálculo de energía de activación para el catalizador de Cu1Mn1 preparado por el método CIT

T (K)	Conversión de hexano (C, %)	Fracción de conversión, f	ln(r)	1/T (K⁻¹)
463.15	15.34566	0.153	3.12833	0.002159
473.15	17.77768	0.177	3.275441	0.002113
483.15	25.0149	0.25	3.616969	0.00207

De la Tabla 14 y Figura 20, podemos observar una información muy importante. Se muestra de esos gráficos que las propiedades cinéticas de los catalizadores son similares tanto en los óxidos puros como en los óxidos mixtos cercanos a la composición equimolar, en donde se da la fase hopcalita. Dado lo aproximado del método del cálculo de energía de activación aparente, los catalizadores Cu2Mn1, Cu1Mn1 y Cu1Mn2 preparados tanto por CIT y EG son catalizadores muy activos -y por ende con menor energía de activación aparente- en el proceso de combustión. En el Anexo C, las Figuras 1C y 2C muestran los termogramas para las muestras preparadas por el método CIT y EG. De la Figura 1C se confirma que las muestras Cu1Mn1, Cu2Mn1 y Cu3Mn1 tienen una mayor reducibilidad que las muestras Cu1Mn2. Hemos de señalar aquí que, si bien la muestra Cu1Mn2 tiene la composición nominal de una hopcalita CuMn₂O₄, las muestras con mejor reducibilidad son las Cu1Mn1, Cu2Mn1 y Cu3Mn1 y por su composición nominal están más cercanas a una hopcalita deficiente en oxígeno, Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄. Similar resultado se observa para Cu1Mn2 y Cu2Mn1 preparados por el método EG.

Un caso curioso sucede con los catalizadores mixtos ricos en Cu y ricos en Mn (Cu3M1 y Cu1Mn3) sintetizados utilizando ácido cítrico. Estos óxidos, a diferencia de los óxidos sintetizados utilizando etilenglicol presentan elevados valores de energía de activación, y

para el caso del catalizador Cu1Mn3 la diferencia es muy notoria. El hecho de que el catalizador de Cu1Mn3 se comporte de esa manera puede estar relacionado al poco porcentaje de especies de Mn³⁺ y Mn⁴⁺ que presenta y que el Mn³⁺ se haya en una menor proporción que el Mn⁴⁺ en comparación de los otros catalizadores mixtos. Esto nos indicaría el papel preponderante que juega el Mn³⁺ en la reacción catalítica. Un componente también que estaría propiciando el comportamiento diferente de este catalizador es que a diferencia de su contraparte Cu1Mn3 preparado por el método EG, la fase mayoritaria que se presenta es la fase correspondiente a Mn³⁺. Sin embargo, por XPS el estado de oxidación mayoritario de Mn es el Mn⁴⁺ (Tabla 9). Este hecho contradictorio podría conciliarse por el hecho de presentarse en la fase superficial de los catalizadores la reacción en fase solida entre el Mn³⁺ y el Cu²⁺ (Behar et al., 2012) lo cual si tiene un respaldo en los datos de porcentajes absolutos mostrados en la Tabla 6. En ella se aprecia que para los catalizadores mixtos preparados por el método CIT, la cantidad de Mn³⁺ y Cu⁺ es menor que para los preparados por el método EG.

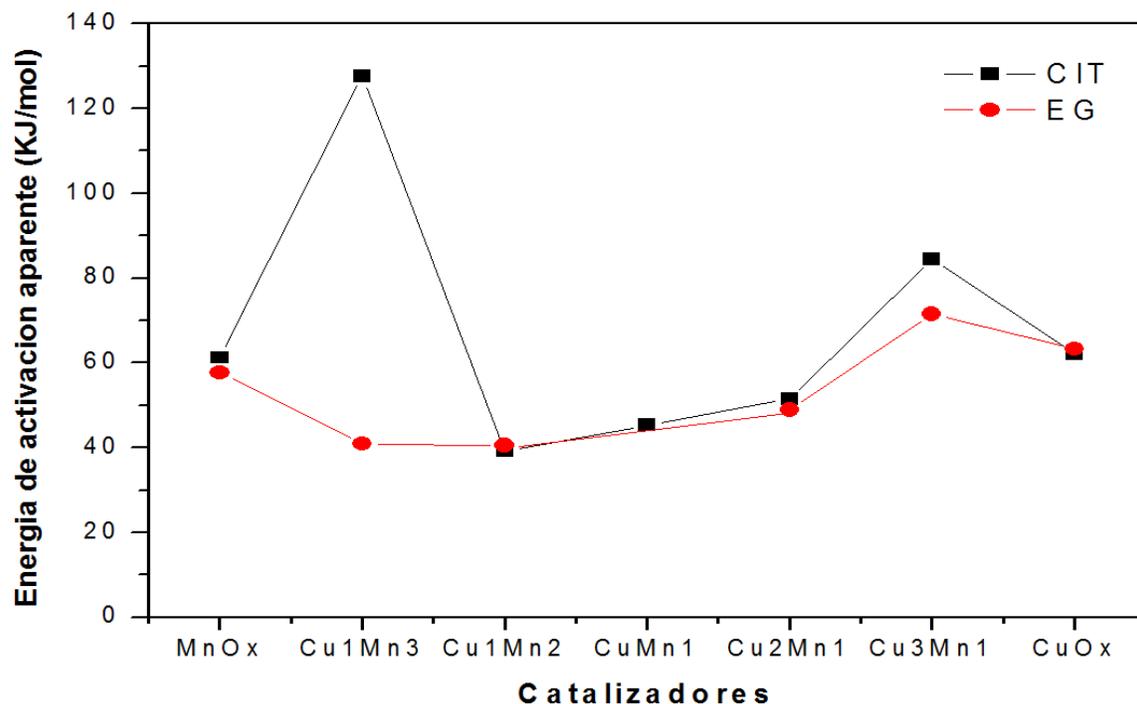
Tabla 14.

Energías de activación aparente de los catalizadores preparados en el presente trabajo

Catalizadores	CIT (KJ/mol)	EG (KJ/mol)
MnO_x	61.3	57.8
Cu1Mn3	127.6	40.9
Cu1Mn2	39.2	40.6
Cu1Mn1	45.3	78.7
Cu2Mn1	51.5	48.9
Cu3Mn1	84.6	71.5
CuO_x	62.2	63.3

Figura 20.

Energías de activación aparente de los catalizadores preparados



4.6 Resumen de Resultados:

Los catalizadores preparados por el método CIT presentan mejor morfología superficial que los preparados por el método EG, probablemente debido a la estructura más amorfa y por ende con mayor cantidad de defectos. Todos los catalizadores mixtos presentan isotermas tipo IV con histéresis tipo HI, características de sólidos micro-meso porosos. De los óxidos mixtos, aquellos ricos en Mn presentan gran cantidad de mesoporos independientemente del método de preparación. En el caso de los óxidos ricos en Cu, aquellos preparados por el método CIT presentan una mayor abundancia de mesoporos.

Los difractogramas de rayos X (XRD) muestran que los óxidos mixtos equimolares están constituidos mayoritariamente por la fase CuMn_2O_4 , las muestras ricas en Mn preparadas por el método CIT solo presentan la fase correspondiente a Mn_2O_3 , mientras que las preparadas

por el método EG presentan tanto Mn_2O_3 como Mn_3O_4 . Las muestras ricas en cobre presentan la fase de CuO.

Además, la reducibilidad de los catalizadores evaluada por la técnica de reducción a temperatura programada reveló que, tanto por el método EG y el método CIT, las muestras Cu2Mn1 preparadas por el método CIT y EG son las muestras que son más reducibles, lo cual está acorde con las mejores actividades que presentan estas muestras. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) ha determinado un enriquecimiento superficial de Mn^{4+} y Mn^{3+} en las fases, probablemente debido a la baja temperatura de Tamman del Mn_2O_3 o a las altas energías de enlace de oxígeno de los óxidos de Mn. Se ha determinado también que las muestras ricas en Mn presentan una mayor abundancia de especies de Mn^{3+} respecto a Mn^{4+} que las otras muestras mixtas. Así mismo, se detecta la presencia de especies de Cu^+ , probablemente atribuido a la reacción en fase sólida entre el Mn^{3+} y el Cu^{2+} , mecanismo redox que beneficia las reacciones catalíticas de combustión.

Al estudiar las curvas de energía de activación aparente, se ha notado que solamente en los casos con altos contenidos de Mn y altos contenidos Cu, el método de CIT difiere del método EG. Esto probablemente esté relacionado al proceso de combustión que surge durante la síntesis debido a la relación entre combustible y oxidante para el método CIT ($\varphi=0.5$) y el método EG ($\varphi=4.1$). Podemos concluir que los catalizadores con una composición cercana al equimolar y con una fase mayoritariamente hopcalita deficiente en oxígeno son intrínsecamente (CIT: Cu1Mn2, Cu1Mn1 y Cu2Mn1, EG: CuMn1, Cu2Mn1) más activos durante la combustión, así como el método de los citratos (CIT) resultó ser el más activo y selectivo en la combustión catalítica de n-hexano.

CONCLUSIONES

Se han sintetizado catalizadores basados en óxidos de Cu-Mn capaces de presentar actividad y estabilidad en la reacción de combustión de n-hexano. El método usado fue el de combustión sol-gel utilizando como combustibles al ácido cítrico (CIT) y al etilenglicol (EG), y variando la proporción metálica Cu/Mn.

Los catalizadores presentan mayormente poros en el rango de mesoporos, salvo en el caso de aquellos ricos en Cu y preparados a partir de etilenglicol donde se obtuvieron muestras microporosas. A partir de los resultados de difracción de rayos X se determinó que los catalizadores con proporción Cu/Mn cercana a 1 presentan principalmente la fase hopcalita. Es notorio también que tanto para Cu y Mn las especies iónicas que prevalecen son aquellas que presentan mayor estado de oxidación (Mn^{3+} , Mn^{4+} y Cu^{2+}) esto se relaciona a los medios de reacción oxidantes que se utilizaron durante la síntesis de los catalizadores.

Al respecto de los tests catalíticos, se ha producido como productos de reacción solo CO_2 y H_2O . Se ha determinado que a conversiones mayores al 99%, los catalizadores cercanos a la composición equimolar presentaron mejores actividades catalíticas debido a su mejor textura, buena reducibilidad y estructura cristalina.

Podemos concluir que los catalizadores con una composición cercana al equimolar (CIT: Cu_1Mn_2 , Cu_1Mn_1 y Cu_2Mn_1 , EG: $CuMn_1$, Cu_2Mn_1) presentaron un mejor desempeño catalítico, dado que fueron los que obtuvieron menores valores de T_{95} (alrededor de 230 °C). Los catalizadores Cu_1Mn_2 , preparados por ambos métodos fueron los que presentaron menores energía de activación, 39.2 KJ/mol en el caso del Cu_1Mn_2 (CIT) y 40.6 KJ/mol en el caso del Cu_1Mn_2 (EG).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Austin, J., Brimblecombe, P., Sturges, W. T. Air Pollution Science for the 21st Century. 1st Edition. Elsevier. Netherlands 2002.
- [2] Behar, S., Gómez-Mendoza, N. A., Gómez-García, M. Á., Świerczyński, D., Quignard, F., Tanchoux, N. Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route, *App. Catal. A: Gen.* 2015; 504, 203-210.
- [3] Behar, S., Gonzalez, P., Agulhon, P., Quignard, F., Świerczyński, D. New synthesis of nanosized Cu–Mn spinels as efficient oxidation catalysts, *Catal. Today* 2012; 189(1): 35-41.
- [4] Biemelt, T., Wegner, K., Teichert, J., Kaskel, S. Microemulsion flame pyrolysis for hopcalite nanoparticle synthesis: a new concept for catalyst preparation. *Chem. Commun.* 2015; 51(27): 5872-5875.
- [5] Delimaris, D., Ioannides, T. VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method, *Appl. Catal. B : Environ.* 2008; 84(1-2): 303-312.
- [6] Deng, Y., Li, Z., Shi, Z., Xu, H., Peng, F., Chen, G. Porous, Mn₂O₃ microsphere as a superior anode material for lithium ion batteries. *RSC Adv.* 2012; 2(11): 4645-4647.
- [7] Diaz Poveda, Vanessa C. (2019). “Evaluación de los compuestos orgánicos volátiles (COV) biogénicos y antropogénicos del municipio de Manizales”. [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia].

- [8] Du, C., Gong, X., Lin, Y., Decomposition of volatile organic compounds using corona discharge plasma technology. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2019; 69(8): 879-899.
- [9] Ebrahimi, S. S., Masoudpanah, S. M. Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles synthesized by a sol-gel autocombustion method. *J. Magn. Mater.* 2014; 357: 77-81.
- [10] Fang, R., Yang, Z., Liu, X., Yan, Y., Ran, J., Zhang, L. Catalytic oxidation and reaction kinetics of low concentration benzene over $\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$. *Fuel.* 2021; 286: 119311.
- [11] Gaona Colman, Elizabeth (2017). “Contaminación atmosférica: cinética y mecanismos de la fotodegradación de compuestos orgánicos biogénicos”. [Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba].
- [12] Gautier, J. L., Rios, E., Gracia, M., Marco, J. F., & Gancedo, J. R. Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($1 \geq x \geq 0$) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 1997; 311(1-2): 51-57.
- [13] Hashemi, S. M., Hasani, S., Ardakani, K. J., Davar, F. The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method. *J. Magn. Mater.* 2019; 492:165714.
- [14] He, L., Fan, Y., Belletre, J., Yue, J., Luo, L., A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020; 119: 109589.

- [15] Hernández González, Karen J. (2020). “Síntesis, caracterización y evolución térmica de una serie de especies tipo hidrotalcita y sus respectivos óxidos mixtos”. [Tesis de Grado, Universidad de Córdoba].
- [16] Hoja de seguridad del n-hexano, 104374, Merck Peruana S.A., Lima, 2022.
- [17] Hosseini, S. A., Niaei, A., Salari, D., Alvarez-Galvan, M. C., Fierro, J. L. G. Study of correlation between activity and structural properties of Cu-(Cr, Mn and Co)₂ nano mixed oxides in VOC combustion. *Ceram. Int.* 2014; 40(4): 6157-6163.
- [18] Hosseini, S. A., Niaei, A., Salari, D., Nabavi, S. R. Nanocrystalline AMn₂O₄ (A= Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds - synthesis, characterization and catalytic performance. *Ceram. Int.* 2012; 38(2): 1655-1661.
- [19] Hu, J., Li, W. B., Liu, R. F. Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs, *Catal. Today* 2018; 314: 147-153.
- [20] Huang, J., Huang, H., Liu, L., Jiang, H. Revisit the effect of manganese oxidation state on activity in low-temperature NO-SCR. *Mol. Catal.* 2018; 446: 49-57.
- [21] Huang, Z., Zhou, W., Ouyang, C., Wu, J., Zhang, F., Huang, J., Chu, J. High performance of Mn-Co-Ni-O spinel nanofilms sputtered from acetate precursors. *Sci. Rep.* 2015; 5: 10899.
- [22] Ibrahim, M., Labaki, M., Nuns, N., Giraudon J. M., Lamonier, J. F. Cu-Mn Hydroxyapatite Materials for Toluene Total Oxidation. *ChemCatChem* 2019; 11(1-12).

- [23] Jeon, W., Choi, I., Park, J., Lee, J., Hwang, K. Alkaline wet oxidation of lignin over Cu-Mn mixed oxide catalysts for production of vanillin. *Catal. Today* 2020; 352(1): 95-103.
- [24] Jian, G., Xu, Y., Lai, L. C., Wang, C., Zachariah, M. R. Mn₃O₄ hollow spheres for lithium-ion batteries with high rate and capacity. *J. Mater. Chem. A* 2014; 2(13): 4627-4632.
- [25] Jiang, X., Wang, Y., Herricks, T., & Xia, Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. *J. Mater. Chem.* 2004; 14(4): 695-703.
- [26] Kamal, M., Razzak, S., Hossain, M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmos. Environ.* 2016; 140: 117-137.
- [27] Kumar, S., Parlett, C. M., Isaacs, M. A., Jowett, D. V., Douthwaite, R. E., Cockett, M. C., Lee, A. F. Facile synthesis of hierarchical Cu₂O nanocubes as visible light photocatalysts. *Appl. Catal. B* 2016; 189: 226-232.
- [28] Lee, Y. Y., Li, H. Y., Chiu, S. J., Liang, W. L., Yeh, P. L., Liu, Y. L. Redox reaction mediated direct synthesis of hierarchical flower-like CuO spheres anchored on electrospun poly (vinylidene difluoride) fiber surfaces at low temperatures. *RSC Adv.* 2015; 5(121): 100228-100234.
- [29] Li, Y., Xue, L., Fan, L., Yan, Y. The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO₃ powders. *J. Alloys Compd.* 2009; 478(1-2): 493-497.

- [30] Liu, L., Sun, J., Ding, J., Zhang, Y., Jia, J., Sun, T. Catalytic oxidation of VOCs over SmMnO_3 Perovskites: Catalyst Synthesis, Change Mechanism of Active Species, and Degradation Path of Toluene. *Inorg. Chem.* 2019; 58(20): 14275-14283.
- [31] López Cisneros, Rosario C. (2012). “Catalizadores basados en óxidos mixtos de Fe-Mn para la combustión de n-hexano”. [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería].
- [32] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Particle Technology Series Vol. 16. Springer Science & Business Media. New York 2012.
- [33] Madronich, S., Shao, M., Wilson, S. R., Solomon, K. R., Longstreth, J. D., Tang, X. Y. Changes in air quality and tropospheric composition due to depletion of stratospheric ozone and interactions with changing climate: implications for human and environmental health. *Photoch. Photobio. Sci.* 2015; 14(1): 149-169.
- [34] Mali, A., Ataie, A. Structural characterization of nano-crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders synthesized by sol-gel combustion route. *Scripta Mater.* 2005; 53(9): 1065-1070.
- [35] Mali, A., Ataie, A. Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method. *Ceram. Int.* 2004; 30(7): 1979-1983.
- [36] Megha, U., Shijina, K., Varghese, G. Nanosized $\text{LaCoO}_{0.6}\text{FeO}_{0.4}\text{O}_3$ perovskites synthesized by citrate sol gel auto combustion method. *Process. Appl. Ceram.* 2014; 8(2): 87-92.

- [37] Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadús, L. E. Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts. *Appl. Catal. B* 2007; 74(1-2): 1-10.
- [38] Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadús, L. E. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: influence of copper content, *Fuel* 2008; 87(7): 1177-1186.
- [39] Morales, M. R., Yeste, M. P., Vidal, H., Gatica, J. M., Cadús, L. E. Insights on the combustion mechanism of ethanol and n-hexane in honeycomb monolithic type catalysts: Influence of the amount and nature of Mn-Cu mixed oxide, *Fuel* 2017; 208: 637-646.
- [40] Mukasyan, A. S., Costello, C., Sherlock, K. P., Lafarga, D., Varma, A. Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties. *Sep. Purif. Technol.* 2001; 25(1-3): 117-126.
- [41] Naik, S. P. K., Santosh, M., Raju, P. S. Structural and Thermal Validations of $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ Composites Synthesized via Citrate Sol-Gel Spontaneous Combustion Method. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017; 31: 1279-1286.
- [42] Niu, J., Qian, H., Liu, J., Liu, H., Zhang, P., Duan, E. Process and mechanism of toluene oxidation using $Cu_{1-y}Mn_2Ce_yO_x$ /sepiolite prepared by the co-precipitation method. *J. Hazard. Mater.* 2018; 357(5): 332-340.

- [43] Omelyanchik, A., Singh, G., Volochaev, M., Sokolov, A., Rodionova, V., Peddis, D. Tunable magnetic properties of Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel citrate self-combustion method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019; 476: 387-39.
- [44] Pal, S., Diso, D., Franza, S., Licciulli, A., Rizzo, L. Spectrally selective absorber coating from transition metal complex for efficient photothermal conversion. *J. Mater. Sci.* 2013; 48(23): 8268-8276.
- [45] Picasso, G., Belleza, F., Zavala, C., López, A., Sun Kou, R. Preparación de catalizadores basados en Cu-Mn para la combustión de n-hexano. *Rev. Soc. Quim. Perú.* 2014; 80; 237-250.
- [46] Picasso, G., Cruz, R., Kou, M. D. R. S. Preparation by co-precipitation of Ce-Mn based catalysts for combustion of n-hexane. *Mater. Res.* 2015; 70: 621-632.
- [47] Pinedo Flore, Angela V. (2016). "Preparación y caracterización de un material compuesto a base de carbón activado y armazones metal orgánicos aplicados en la adsorción de dimetilamina". [Tesis de Maestría, Pontifica Universidad Católica del Perú].
- [48] Soni, V., Singh, P., Shree, V., Goel, V. (2018). Effects of VOCs on Human Health. En N. Sharma et al. (eds.), *Air Pollution and Control* (pp.119-137). Springer Nature Singapore.
- [49] Striker, T., Ruud, J. A. (2010). Effect of fuel choice on the aqueous combustion synthesis of lanthanum ferrite and lanthanum manganite. *J. Am. Ceram. Soc.* 2010; 93(9): 2622-2629.

- [50] Thakar, M. A., Jha, S. S., Phasinam, K., Manne, R., Qureshi, Y., Babu, H. V. V. X ray diffraction (XRD) analysis and evaluation of antioxidant activity of copper oxide nanoparticles synthesized from leaf extract of *Cissus vitiginea*. *Mater. Today: Proc.* 2022; 51(1): 319-324,
- [51] Thompson, S., Shirtcliffe, N. J., O'Keefe, E. S., Appleton, S., Perry, C. C. (2005). Synthesis of $\text{SrCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ through sol-gel auto-ignition and its characterisation. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005; 292: 100-107.
- [52] Toksha, B. G., Shirsath, S. E., Mane, M. L., Jadhav, K. M. (2017). Auto-ignition synthesis of CoFe_2O_4 with Al^{3+} substitution for high frequency applications. *Ceram. Int.* 2017; 43(16): 14347-14353.
- [53] Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., & Manukyan, K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chem. Rev.* 2016; 116(23): 14493-14586.
- [54] Wang, H., Lu, Y., Han, Y., Lu, C., Wan. H., Xu, Z., Zhen, S., Enhanced catalytic toluene oxidation by interaction between copper oxide and manganese oxide in $\text{Cu-O-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Appl. Surf. Sci.* 2017; 420: 260-266.
- [55] Wu, Y., Feng, R., Song, C., Xing, S., Gao, Y., Ma, Z. Effect of reducing agent on the structure and activity of manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) in catalytic combustion of o-xylene, *Catal. Today* 2017; 281(3): 500-506.

- [56] Xiao, Z., Yang, J., Ren, R., Li, J., Wang, N., Chu, W. Facile synthesis of homogeneous hollow microsphere Cu-Mn based catalysts for catalytic oxidation of toluene. *Chemosphere* 2020; 247, 125812.
- [57] Yang, B. L., Chan, S. F., Chang, W. S., Chen, Y. Z. Surface enrichment in mixed oxides of Cu, Co, and Mn, and its effect on CO oxidation. *J. Catal.* 1991; 130(1): 52-61.
- [58] Ye, Z., Giraudon, J. M., Nuns, N., Simon, P., De Geyter, N., Morent, R., Lamonier, J. F. Influence of the preparation method on the activity of copper-manganese oxides for toluene total oxidation. *Appl. Catal. B* 2018; 223: 154-166.
- [59] Ye, Z., Giraudon, J. M., Nuns, N., Abdallah, G., Addad, A., Morent, R., De Geyter, N., Lamonier, J. F. Preferential dissolution of copper from Cu-Mn oxides in strong acid medium: Effect of the starting binary oxide to get new efficient copper doped MnO₂ catalysts in toluene oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2021; 537: 147993
- [60] Yoshikawa, M., Zhang, M., Toyota, K. Biodegradation of volatile organic compounds and their effects on biodegradability under co-existing conditions. *Microbes Environ.* 2017; 32(3): 188-200.
- [61] Zang, M., Zhao, C., Wang, Y., Chen, S. A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts. *J Saudi Chem. Soc.* 2019; 23: 645-654.
- [62] Zhou, B., Zhao, T., Ma, J., Zhang, Y., Zhang, L., Huo, P., Zhang, Y. Characterization of VOCs during nonheating and heating periods in the typical suburban area of Beijing, China: Sources and Health Assessment. *Atmosphere* 2022; 13, 560.

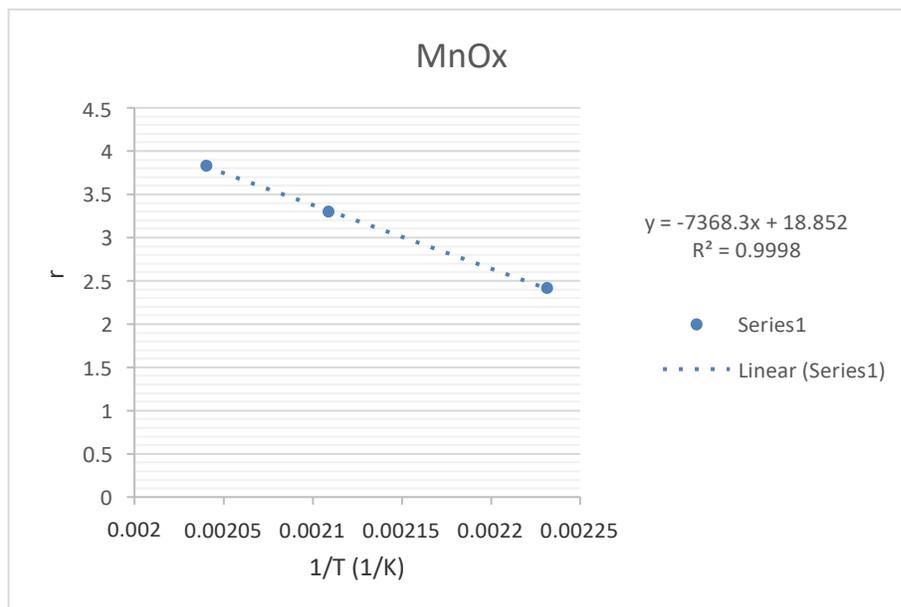
- [63] Zhuravlev, V. D., Shikhovtseva, A., Ermakova, L., Evshchik, E., Sherstobitova, E. A., Novikov, D. V., Dobrovolsky, Y. A. Solution Combustion Synthesis of Lithium Cobalt Oxide–Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem.* 2019; 14(3): 2965-2983.

ANEXOS

A. Energías de activación aparente de catalizadores preparados por el método CIT.

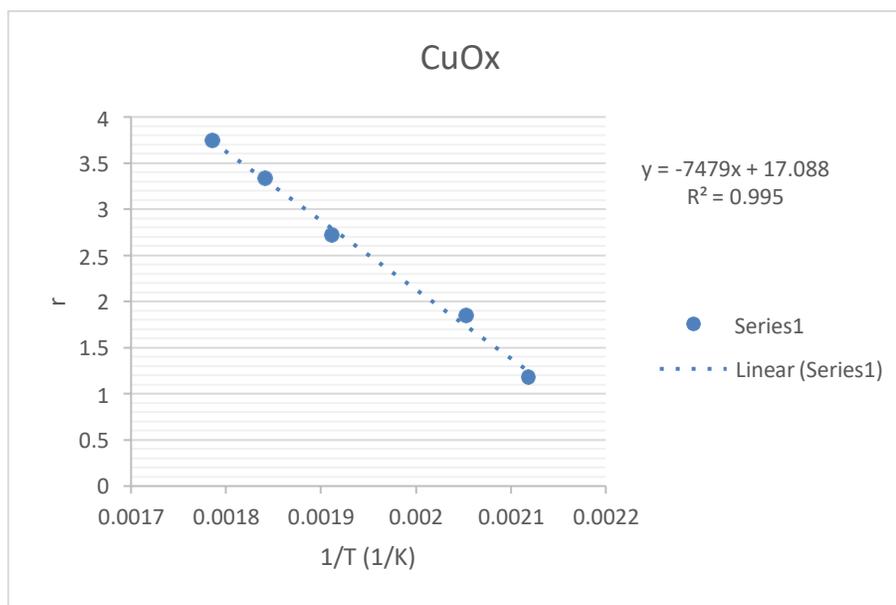
a. MnOx

MnOX			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-7368.3	61.263524
Temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
98	0	0.00269433	-
124	0	0.00251794	-
150	0	0.00236323	-
175	7.51062	0.0022314	2.41381496
201	18.24606	0.00210904	3.3014461
217	30.81584	0.00204019	3.82552578
235	52.67654	0.00196792	4.36166713
260	82.76792	0.00187564	4.81353749
286	94.01246	0.00178843	4.94092427
318	98.85261	0.00169162	4.99112689



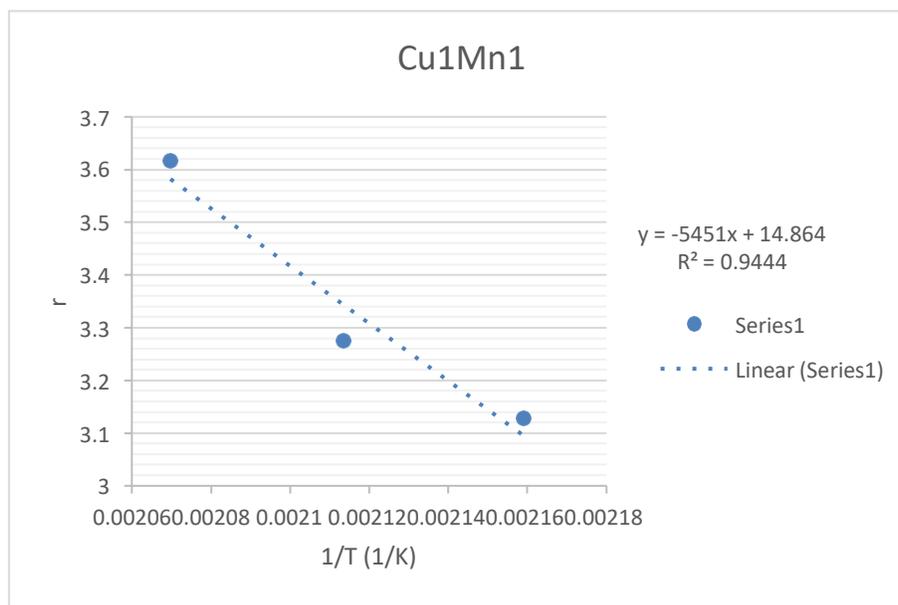
b. CuOx

CuOX			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-7479	62.1839361
Temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
175	0	0.0022314	-
199	2.19311	0.00211797	1.18281757
214	4.26004	0.00205276	1.84677549
250	10.19859	0.0019115	2.71974641
270	18.94505	0.00184111	3.33903962
287	28.36779	0.00178524	3.74275128
310	44.16364	0.00171482	4.18539876
317	55.26695	0.00169448	4.40967202
335	77.30793	0.00164433	4.74529348
353	94.76336	0.00159706	4.94887978
363	97.39004	0.00157196	4.97622089



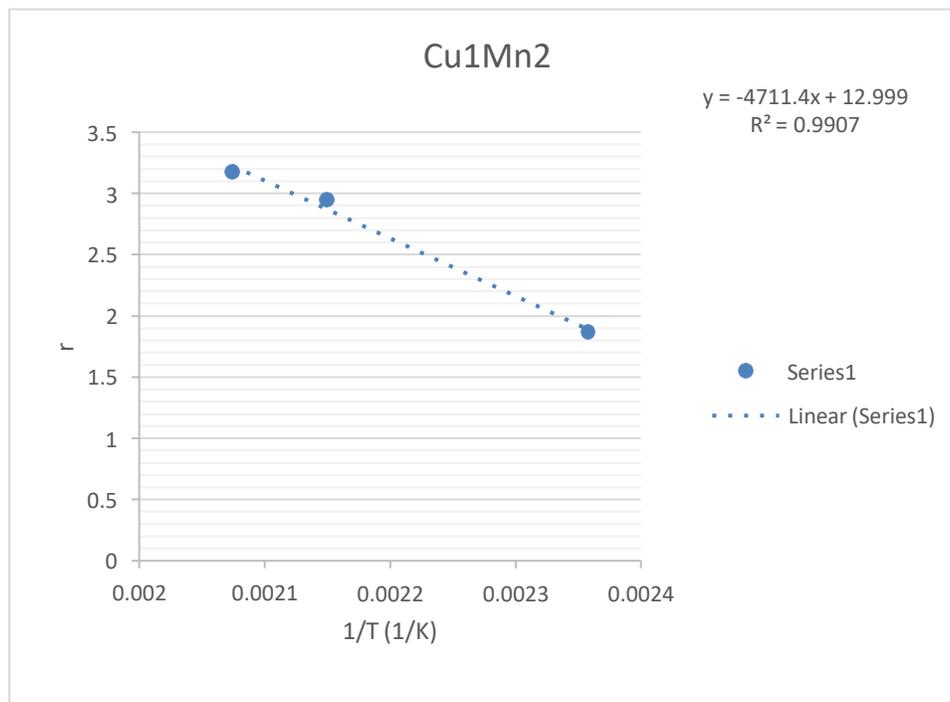
c. Cu1Mn1

Cu1Mn1			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-5451	45.3221869
Temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
99	0	0.00268709	-
125	0	0.00251162	-
151	0	0.00235766	-
176	0	0.00222643	-
190	15.34566	0.00215913	3.12832964
200	17.77768	0.00211349	3.27544068
210	25.0149	0.00206975	3.61696859
221	38.11794	0.00202368	4.03818198
233	58.42784	0.0019757	4.46528943
245	76.60752	0.00192994	4.73619218
258	88.14458	0.00188271	4.87647536
276	96.15668	0.001821	4.96347588



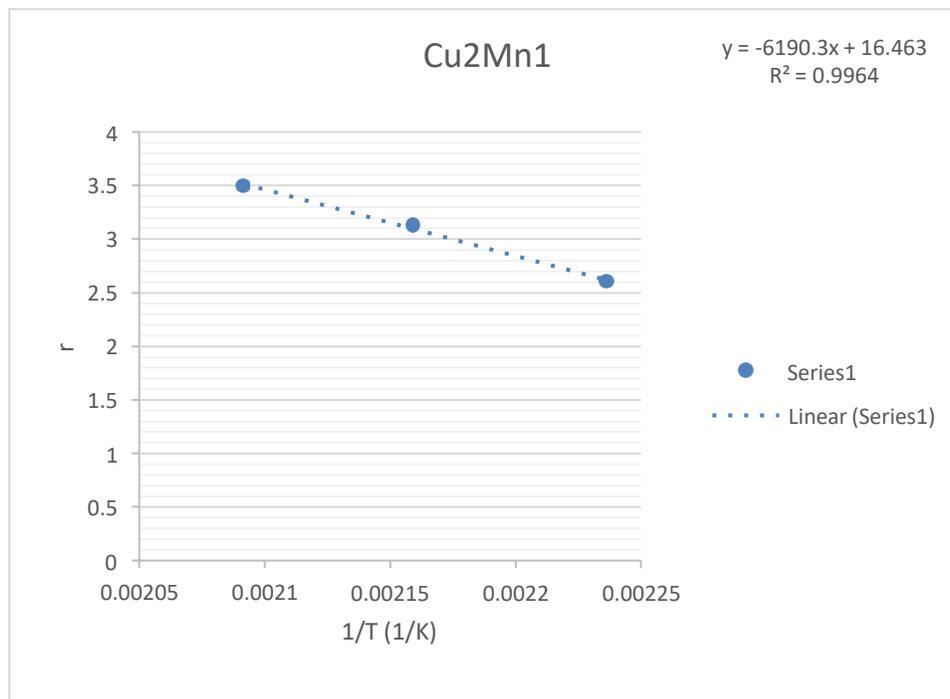
d. Cu1Mn2

Cu1Mn2			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-4711	39.1694776
temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
99	0	0.00268709	-
151	4.36572	0.00235766	1.87128006
192	12.77757	0.00214984	2.94518823
209	16.04161	0.00207404	3.17268291
229	40.71134	0.00199144	4.10400362
244	65.03697	0.00193367	4.57245282
258	82.14629	0.00188271	4.80599862
274	93.42982	0.00182765	4.9347075
289	97.85384	0.00177888	4.98097188



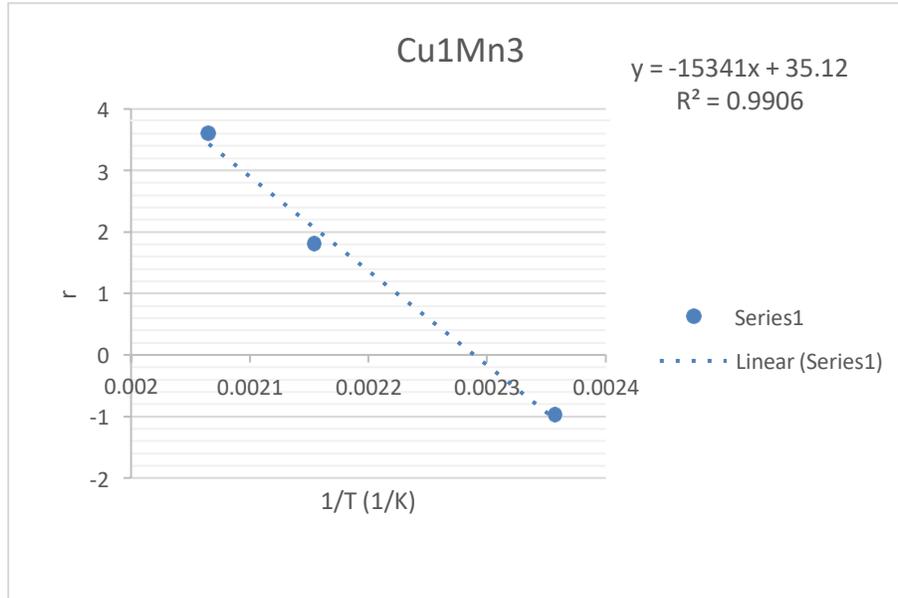
e. Cu₂Mn₁

Cu₂Mn₁			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-6190.3	51.469076
Temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
99	0	0.00268709	-
124	0	0.00251794	-
150	0	0.00236323	-
174	9.08872	0.00223639	2.60453102
190	15.3515	0.00215913	3.12871013
205	22.25404	0.00209139	3.5000205
221	41.31621	0.00202368	4.11875186
233	66.06592	0.0019757	4.58814997
244	80.02778	0.00193367	4.77987076
261	93.03924	0.00187213	4.93051828
278	98.04116	0.00181439	4.98288433
300	99.84318	0.00174474	5.00109769



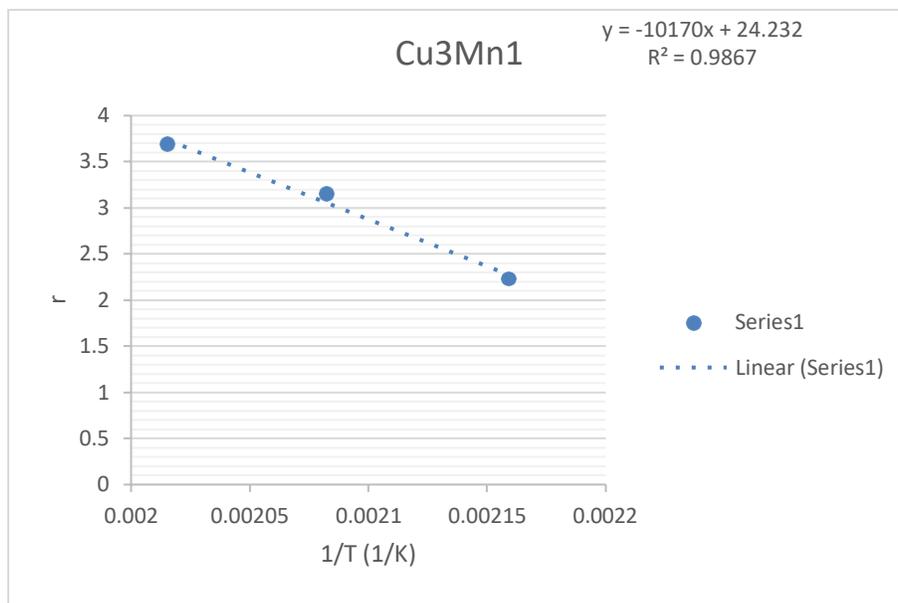
f. Cu1Mn3

Cu1Mn3			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-15341	127.552315
temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
126	0	0.00250532	-
151	0.254	0.00235766	-0.97292407
191	4.12994	0.00215448	1.81575982
211	24.78976	0.00206548	3.6079276
221	38.49755	0.00202368	4.04809154
237	76.1563	0.00196021	4.73028475
253	89.76078	0.0019006	4.89464507
274	97.66093	0.00182765	4.97899852



g. Cu₃Mn₁

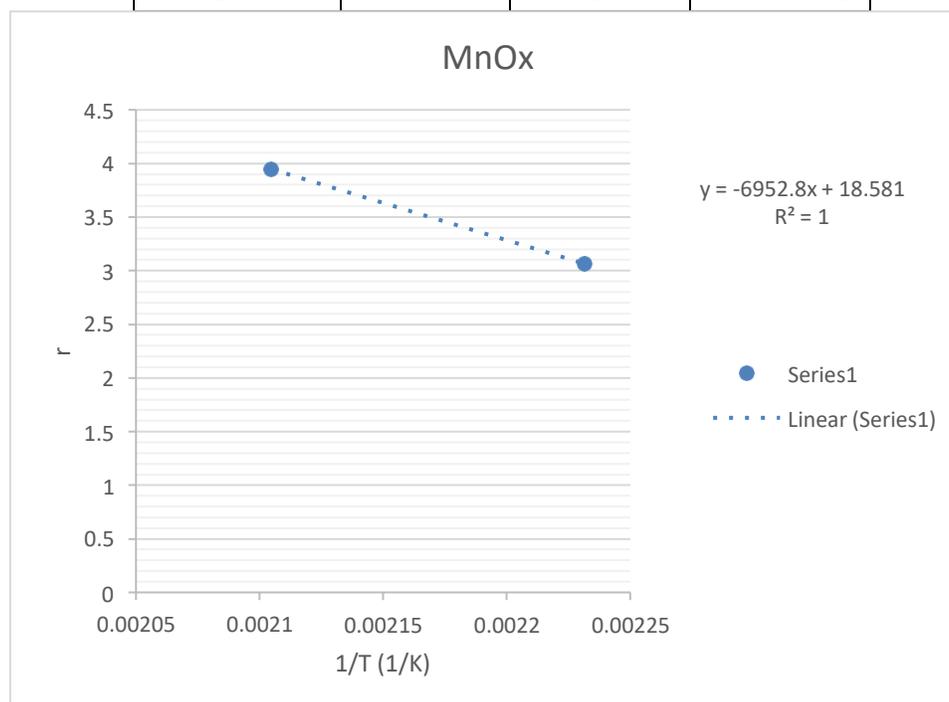
Cu₃Mn₁			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-10170	84.5581802
Temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
150	0	0.00236323	-
175	0.51602	0.0022314	-0.26411282
190	6.23549	0.00215913	2.2277541
207	15.66549	0.00208268	3.14895714
223	26.69284	0.00201552	3.6818923
235	42.62224	0.00196792	4.14987312
248	66.82934	0.00191883	4.59963914
268	89.39415	0.00184792	4.89055218
284	97.43444	0.00179485	4.97667668
307	99.90314	0.00172369	5.00169805



B. Energías de activación aparente de catalizadores preparados por el método EG.

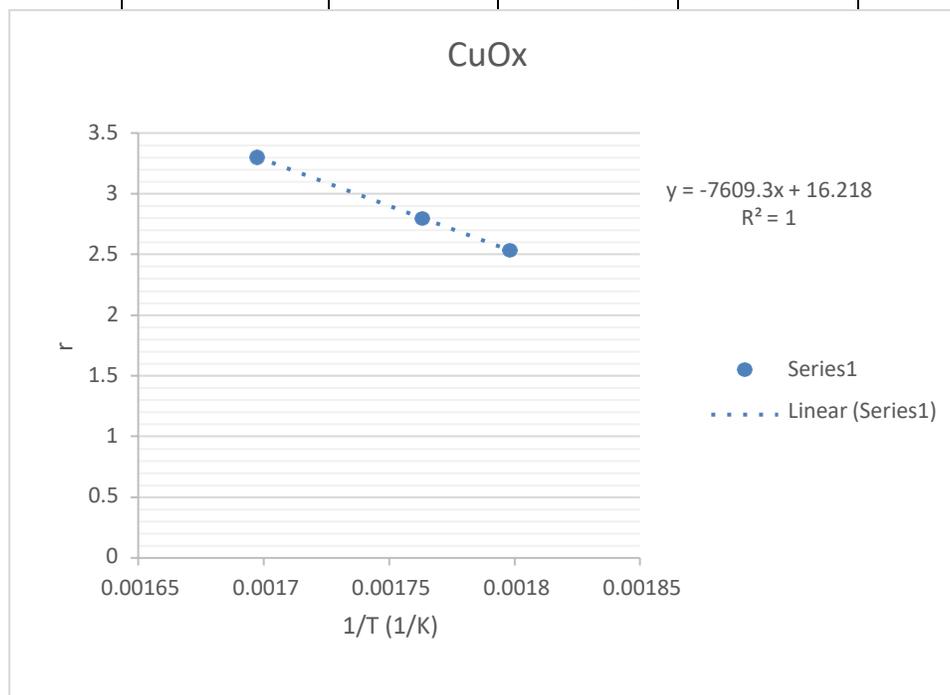
a. MnOx

MnOX			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-6952.8	57.8088609
temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
98	0	0.00269433	-
125	0	0.00251162	-
150	0	0.00236323	-
175	14.42765	0.0022314	3.06664344
202	34.83935	0.0021046	3.94824443
221	74.05967	0.00202368	4.70236806
233	88.10985	0.0019757	4.87608127
243	94.04105	0.00193742	4.94122833
253	97.70093	0.0019006	4.97940802



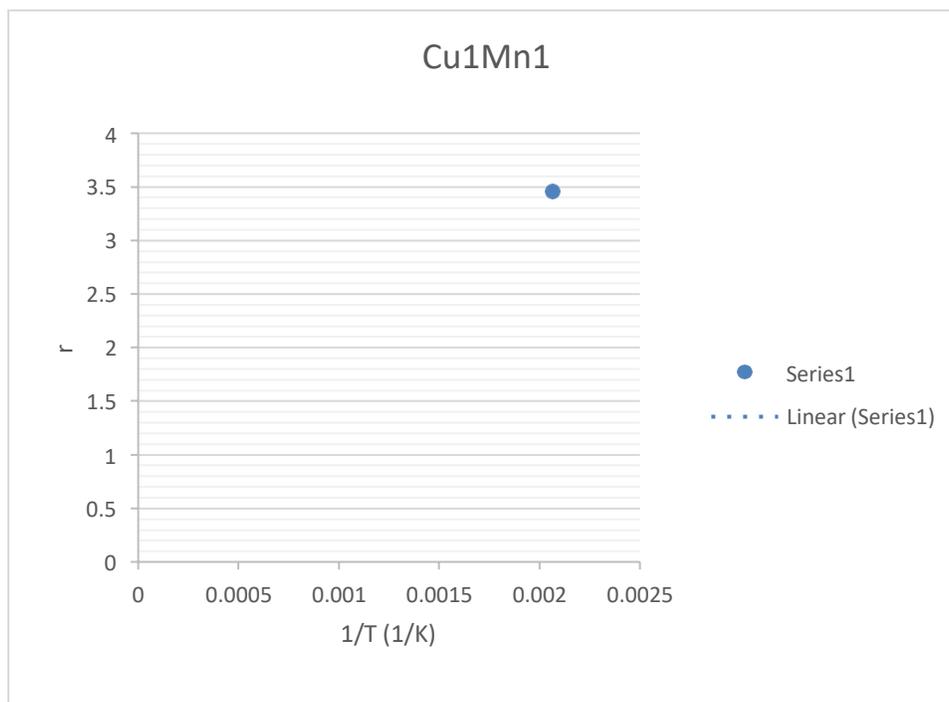
b. CuOx

CuOX			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-7609.3	63.2673118
temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
218	0	0.00203604	-
237	0	0.00196021	-
247	0	0.00192252	-
263	0	0.00186515	-
273	0	0.001831	-
283	8.49201	0.00179808	2.53662266
294	11.0468	0.0017632	2.79963773
316	18.26632	0.00169736	3.30255587
328	53.3494	0.00166348	4.37435967
339	72.77908	0.00163359	4.68492549
349	85.34174	0.00160733	4.8441606
360	91.09609	0.0015794	4.90941182
369	93.53659	0.00155727	4.93584964



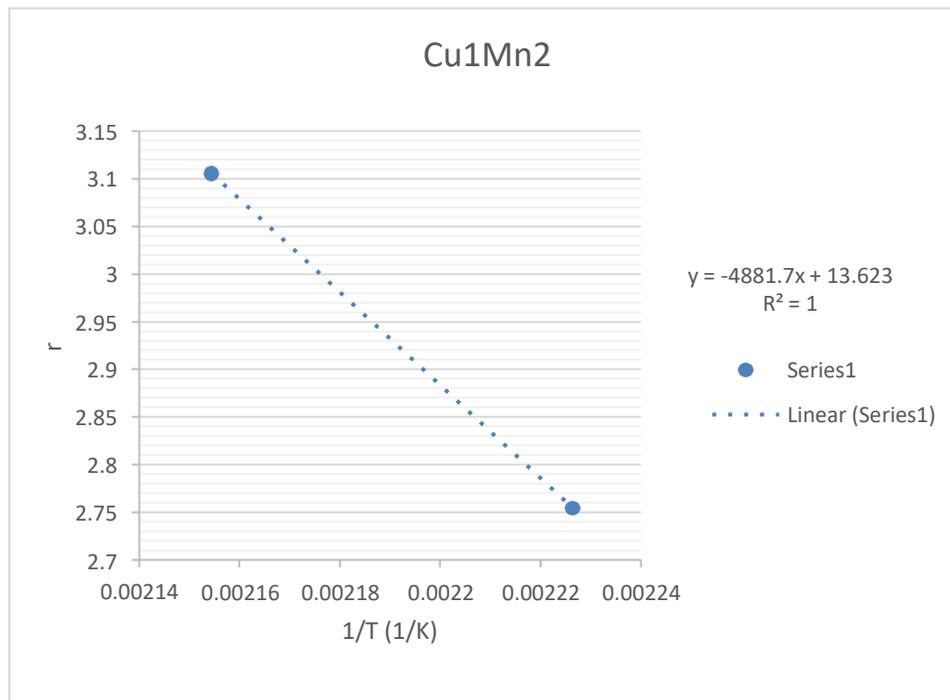
c. Cu1Mn1

Cu1Mn1			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-9470.6	78.74
Temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
99	0	0.00268709	-
125	0	0.00251162	-
201	0	0.00210904	-
211	21.39642	0.00206548	3.46072056
221	32.12301	0.00202368	3.86706953
232	48.26194	0.00197961	4.2741402
243	60.14257	0.00193742	4.49421485
255	78.2274	0.0018934	4.75711691
272	92.41688	0.00183436	4.92380658
290	97.87159	0.00177573	4.98115325



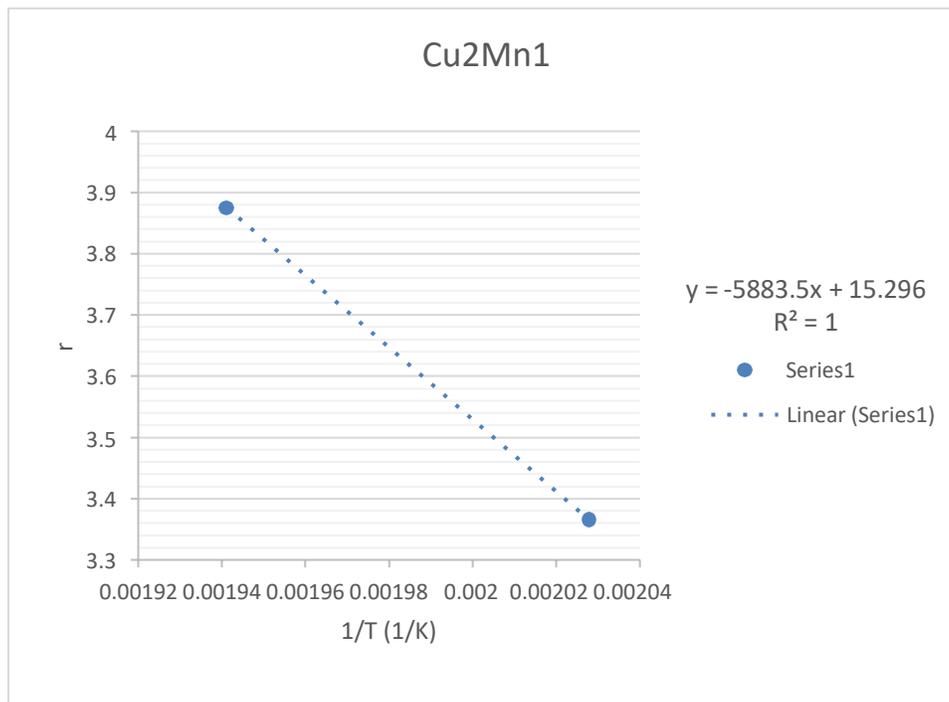
d. CuMn2

Cu1Mn2			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-4881.7	40.588758
temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
99	0	0.00268709	-
125	0	0.00251162	-
176	10.5581	0.00222643	2.75439028
191	15.00132	0.00215448	3.10563514
226	46.28867	0.00200341	4.23239416
239	66.95098	0.00195255	4.60145765
253	78.93565	0.0019006	4.7661299
270	92.40317	0.00184111	4.92365822
294	98.77912	0.0017632	4.99038318



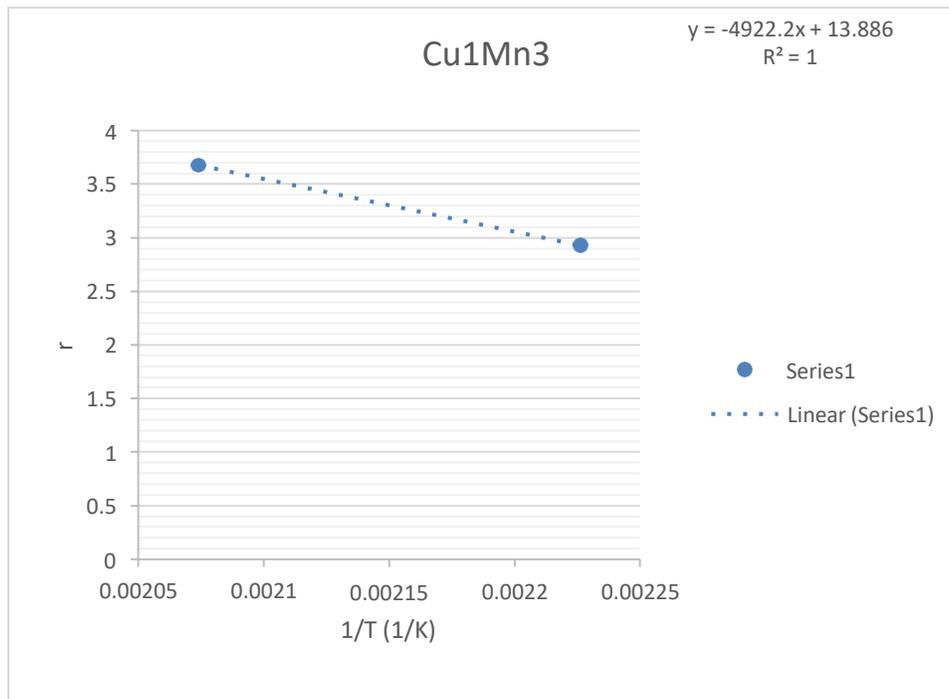
e. Cu₂Mn₁

Cu₂Mn₁			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-5883.5	48.918196
temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
150	0	0.00236323	-
175	0	0.0022314	-
190	0	0.00215913	-
205	0	0.00209139	-
220	19.46391	0.00202778	3.36605892
242	32.39686	0.00194118	3.87555844
255	51.0358	0.0018934	4.33002429
275	74.01424	0.00182432	4.70175445
298	91.95009	0.00175085	4.91874287
321	98.08933	0.00168308	4.98337553



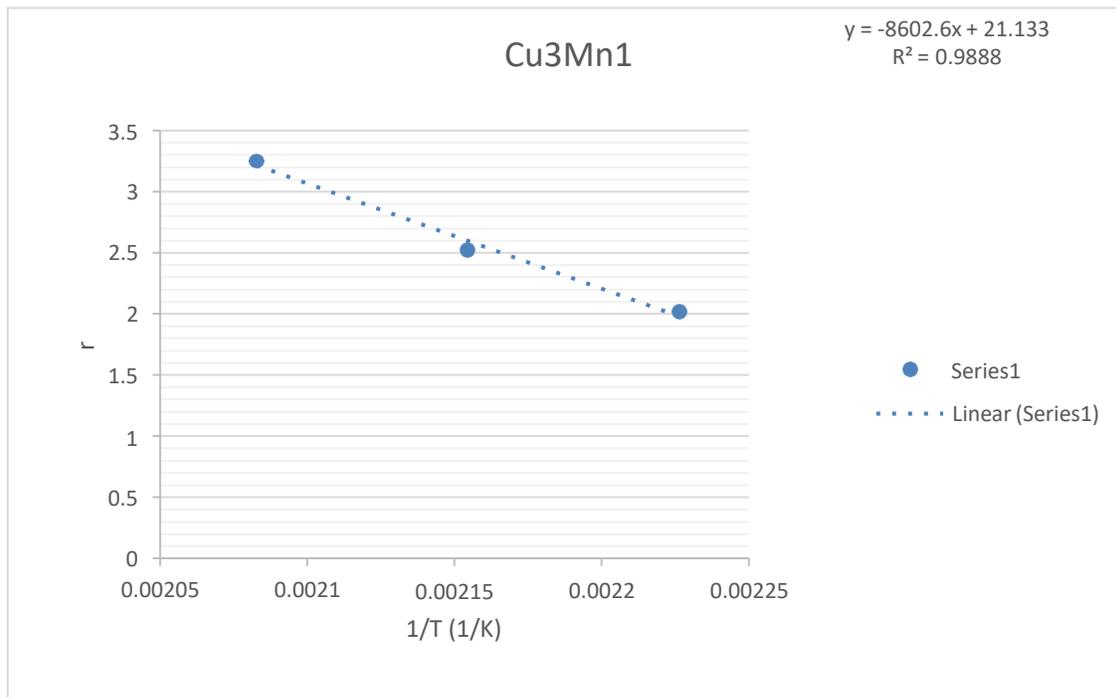
f. Cu₁Mn₃

Cu₁Mn₃			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-4922.2	40.9254941
temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
125	0	0.00251162	-
176	12.55211	0.00222643	2.92738572
209	26.57474	0.00207404	3.67745808
228	48.70771	0.00199541	4.28333427
245	75.38352	0.00192994	4.72008562
271	89.18916	0.00183773	4.88825645
292	95.15446	0.00176944	4.9529984
314	98.16154	0.00170314	4.98411143



g. Cu₃Mn₁

Cu₃Mn₁			
		Pendiente	Energía de activación aparente (KJ/mol)
		-8602.6	71.5260768
Temperatura real	% conversión	1/T	Ln(r)
100	0	0.00267989	-
125	3.70725	0.00251162	1.7077873
176	5.05628	0.00222643	2.01812797
191	8.38014	0.00215448	2.52336156
207	17.41439	0.00208268	3.25479381
225	39.417	0.00200743	4.07169413
238	62.51781	0.00195637	4.53294841
250	76.28733	0.0019115	4.73200381
266	89.84991	0.00185477	4.89563755
282	95.29975	0.00180131	4.95452413
314	98.95026	0.00170314	4.99211424



C. Análisis de reducción a temperatura programada

El análisis TPR de los catalizadores se ha realizado en el equipo TPx System micromeritics. Las muestras han sido previamente desgasificadas a 200°C en un flujo de helio por dos horas. Posteriormente se ha realizado el análisis TPR con un flujo de 10% de H₂ en He en 25 ml/min desde 25 a 650°C. Las Figuras C1 y C2 muestran los resultados del análisis realizado a las muestras preparadas por el método CIT y EG.

Figura 1C. Termogramas TPR de las muestras preparadas por el método CIT.

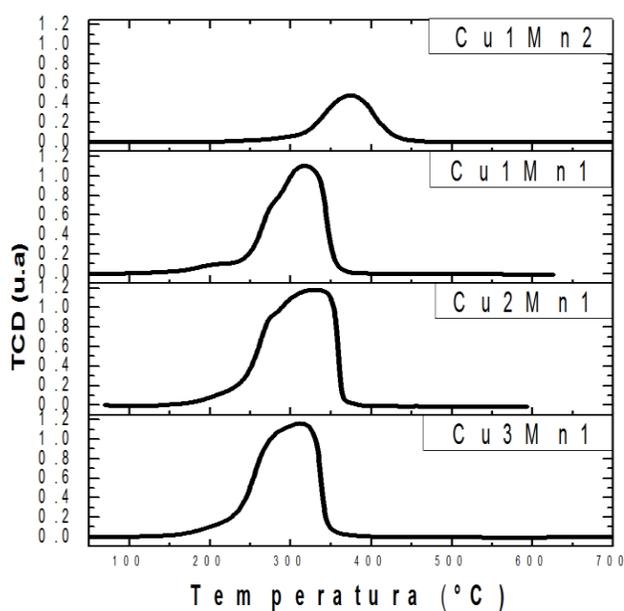
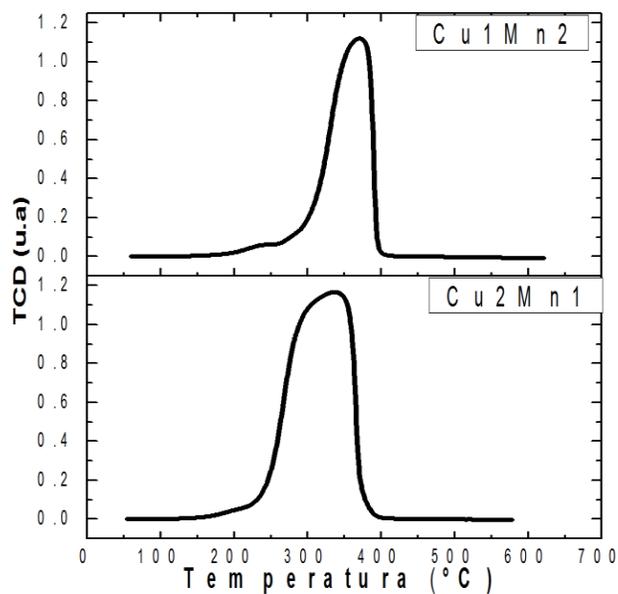


Figura 2C. Termogramas TPR de las muestras preparadas por el método EG.



Notamos que tanto por el método EG y el método CIT que las muestras Cu₂Mn₁ preparadas por el método CIT y EG son las muestras que son más reducibles, lo cual está acorde con las mejores actividades que presentan estas muestras.