

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Óxidos mixtos $\text{CoO}_x\text{-MnO}_x$ sintetizados por autocombustión/MW para la oxidación de tolueno en presencia de agua

Jhonn Edilberto Cañón Gómez

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

2020

Óxidos mixtos CoO_x-MnO_x sintetizados por autocombustión/MW para la oxidación de tolueno en presencia de agua

Jhonn Edilberto Cañón Gómez

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

Directora:
Sonia Moreno Guáqueta
Profesora Titular

Línea de Investigación:
Catálisis heterogénea
Grupo de Investigación:
Estado Sólido y Catálisis ambiental, ESCA

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

2020

The most obvious characteristic of science is its application: the fact that, as a consequence of science, one has a power to do things. And the effect this power has had need hardly be mentioned. The whole industrial revolution would almost have been impossible without the development of science.

Richard P.Feynman

Resumen

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) constituyen uno de los más importantes contaminantes del aire puesto que actúan como agentes precursores del smog fotoquímico, la lluvia ácida y otros compuestos nocivos. La oxidación catalítica se destaca como método de eliminación de COVs gracias a su alta eficiencia y bajos requerimientos energéticos. Dentro de esta estrategia, son muy importantes los catalizadores a base de cobalto y manganeso debido a sus excelentes propiedades redox y a la movilidad de oxígeno dentro de las estructuras. En este trabajo, se sintetizaron catalizadores tipo CoMnMgAl-Ox a través de una autocombustión asistida por microondas y variando la relación molar Co/Mn entre 0 y 1. Los catalizadores fueron caracterizados (DRX, isothermas de adsorción-desorción de N₂, HR-TEM y XPS) y evaluados en la oxidación catalítica de tolueno en fase gaseosa diluida y a presión atmosférica. Todos los catalizadores preparados en este trabajo presentaron mayores actividades que sus equivalentes preparados por autocombustión tradicional, demostrando que el uso de microondas en la síntesis, independientemente de la potencia de irradiación, potencia la actividad catalítica de los materiales en la oxidación. Adicionalmente, se encontró que la relación molar Co/Mn = 0.6, es la que da lugar al catalizador más activo, presentando conversiones comparables a las de los catalizadores de metales nobles, lo cual evidencia el efecto cooperativo entre estos metales.

Palabras clave: compuestos orgánicos volátiles; microondas; autocombustión; óxidos mixtos.

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are one of the most critical air pollutants since they act as precursor agents for photochemical smog, acid rain, and other harmful compounds. Catalytic oxidation stands out as a method of VOC elimination thanks to its high efficiency and low energy requirements. Within this strategy, the catalysts based on cobalt and manganese stand out due to their excellent redox properties and the mobility of oxygen within the structures. In this work, CoMnMgAl-Ox type catalysts were synthesized through a microwave-assisted self-combustion and varying the Co / Mn molar ratio between 0 and 1. The catalysts were characterized (DRX, N₂ adsorption-desorption isotherms, HR-TEM and XPS) and evaluated in the catalytic oxidation of toluene in the diluted gas phase and at atmospheric pressure. All the catalysts prepared in this research presented higher activities than their equivalents prepared by a traditional self-combustion, thus demonstrating that the use of microwaves in the synthesis (regardless of the irradiation power) enhances the catalytic activity in the oxidation. Additionally, it was found that the Co / Mn = 0.6 molar ratio gives rise to the most active catalyst, which has conversions comparable to those of noble metal catalysts.

Keywords: volatile organic compounds; microwaves; self-combustion; mixed oxides.

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Lista de figuras.....	XI
Lista de tablas	XII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XIII
Introducción.....	1
1. Capítulo 1: Estado del arte.....	3
1.1 Compuestos orgánicos volátiles	3
1.1.1 Hidrocarburos insaturados.....	6
1.1.2 Compuestos halogenados	6
1.1.3 Compuestos oxigenados.....	7
1.1.4 Compuestos aromáticos	7
Tolueno.....	8
1.2 Legislaciones ambientales relacionadas con COVs.....	9
1.3 Mecanismo y cinética de la oxidación de COVs.....	10
1.3.1 Rutas químicas en la oxidación de tolueno.....	12
1.4 Métodos de tratamiento de COVs	13
1.5 Catalizadores empleados para la oxidación de COVs	14
1.5.1 Catalizadores a base de manganeso	15
1.5.2 Catalizadores a base de cobalto.....	15
1.6 Síntesis de catalizadores.....	16
1.6.1 Síntesis por autocombustión	16
1.6.2 Aluminio y magnesio en catalizadores sintetizados por AC.....	17
1.6.3 Síntesis asistida por microondas.....	18
1.7 Efecto del agua en la actividad catalítica	19
2. Capítulo 2: Síntesis y caracterización inicial	23
2.1 Autocombustión en aplicaciones ambientales	23
2.2 Reactivos.....	24
2.3 Síntesis de los catalizadores.....	24
2.4 Caracterización de los materiales.....	26
2.4.1 Difracción de Rayos X.....	27
2.4.2 Sortometría	29
3. Capítulo 3: Ensayos catalíticos y caracterización complementaria.....	31

3.1	Síntesis de catalizadores de referencia	31
3.1.1	<i>Síntesis del sólido Pt/γ-Al₂O₃</i>	32
3.1.2	<i>Síntesis del sólido CP 0.5-Co/Mn</i>	32
3.2	Test Catalítico	32
3.2.1	<i>Efecto de la relación Co/Mn</i>	34
3.2.2	<i>Efecto de la incorporación de Pt</i>	36
3.2.3	<i>Efecto de la potencia de irradiación de MW</i>	38
3.2.4	<i>Efecto de la presencia de agua</i>	40
3.3	Caracterización complementaria de materiales	42
3.3.1	<i>HR-TEM</i>	42
3.3.2	<i>XPS</i>	44
4.	Agradecimientos	49
5.	Conclusiones	51
	Referencias	53

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Esquema de generación de contaminantes debidos a la liberación exhaustiva de COVs y NO ₂	5
Figura 1-2. Rutas de reacción para la oxidación catalítica de tolueno. (arriba) Oxidación por el grupo metilo. (abajo) Oxidación por el núcleo aromático [107, 108].....	12
Figura 2-1. Difractogramas de los óxidos de Co-Mn-Mg-Al variando la relación Co/Mn.	27
Figura 2-2. Isotermas de adsorción-desorción de los óxidos de Co-Mn-Mg-Al variando la relación Co/Mn.	29
Figura 3-1. Diagrama del sistema catalítico empleado en la reacción de oxidación de tolueno.	33
Figura 3-2. Conversión total de tolueno (izq) y conversión a CO ₂ (der) sobre óxidos de Co-Mn-Mg-Al, variando la relación Co/Mn.....	34
Figura 3-3. Conversión total de tolueno (izq) y conversión a CO ₂ (der) sobre γ -Al ₂ O ₃ y óxidos mixtos impregnados con platino.	37
Figura 3-4. Conversión total de tolueno (izq) y conversión a CO ₂ (der) del sólido 0.6-CoMn sintetizado a tres potencias de irradiación con MW (80, 100 y 500 W) y por autocombustión tradicional.	39
Figura 3-5. Conversión total de tolueno en función del tiempo	41
Figura 3-6. Imágenes HR-TEM de (A) 0.6-CoMn AC/MW, (B) 0.6-CoMn AC/T (C) CoMgAl y (D) MnMgAl.....	43
Figura 3-7. Distribución de tamaño de partícula de los sólidos 0.6-CoMn AC/T, CoMgAl, MnMgAl y 0.6-CoMn AC/MW, de abajo hacia arriba.	44
Figura 3-8. Espectro XPS de los fotoelectrones O1s de los sólidos 0.6-CoMn AC/T, MnMgAl, CoMgAl y 0.6-CoMn AC/MW.	45
Figura 3-9. Espectro XPS de los fotoelectrones Co 2p _{3/2} de los sólidos CoMgAl, 0.6-CoMn AC/T y 0.6-CoMn AC/MW.	47
Figura 3-10. Dependencia de las temperaturas del 50 y 90% de conversión, con la relación O _{Ads} /O _{Tot}	48

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Actividad catalítica en la oxidación de tolueno con catalizadores de Mn, Co y metales nobles como fases activas.....	8
Tabla 1-2. Composición volumétrica aproximada de los gases emitidos por motores Otto y motores Diesel [157].	19
Tabla 2-1. Catalizadores sintetizados variando la relación molar Co/Mn.	26
Tabla 2-2. Tamaño de cristalito calculado con la reflexión de la espinela Co-Mn centrada en $2\theta \approx 37$	28
Tabla 2-3. Propiedades texturales de los sólidos sintetizados.	30
Tabla 3-1. Conversión total de tolueno y conversión a CO ₂ sobre óxidos de Co-Mn-Mg-Al, variando la relación Co/Mn.	35
Tabla 3-2. Conversión total de tolueno y conversión a CO ₂ sobre Pt impregnado en γ -Al ₂ O ₃ y óxidos mixtos.	38
Tabla 3-3. Conversión total de tolueno y conversión a CO ₂ del sólido 0.6-CoMn sintetizado a tres potencias de irradiación (80, 100 y 500 W) de MW y por autocombustión tradicional.	40
Tabla 3-4. Evaluación por XPS de los niveles O 1s y Co 2p _{3/2} de los catalizadores seleccionados.	46

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
S_{BET}	Área del sólido	m ² /g	
Φ	Coeficiente de combustión	--	Ec. 1-1
n	Moles de combustible en Φ	mol	Ec. 1-1
x	Moles de oxidante en Φ	mol	Ec. 1-1

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AC	Autocombustión
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
EPA	Agencia de Protección Ambiental de USA.
EU	Unión Europea
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
MW	Microondas
NL	Nanolito cerámico
OSHA	Administración de salud y seguridad ocupacional
PANs	Nitratos de peroxiacetilo
ROS	Especies reactivas de oxígeno
V_{TP}	Volumen total de poro específico
W_p	Tamaño promedio de mesoporo
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Introducción

La emisión de COVs es uno de los principales contribuyentes a la contaminación del aire, lo cual genera un alto grado de peligrosidad tanto para los humanos como para el medio ambiente. Muchos COVs han demostrado presentar actividad carcinogénica y mutagénica, además, al ser emitidos a la atmósfera dan paso a la formación de smog fotoquímico, aerosol secundario, eliminación de ozono estratosférico y generación de ozono troposférico [1-5]. Las fuentes principales de COVs incluyen refinerías de petróleo, industrias químicas, descomposición de la biomasa en la biosfera, plantas farmacéuticas, industria automotriz, manufactura de textiles, síntesis de polímeros, tratamiento de aguas residuales, procesamiento de solventes, productos de limpieza, procesos de pintura e impresiones, materiales aislantes, combustión de combustibles, entre otros [6].

En Colombia, la problemática de la contaminación atmosférica en ecosistemas urbanos se asocia principalmente a dos contaminantes críticos como son el material particulado y el ozono troposférico. Para este último, los reportes publicados por las autoridades ambientales del área metropolitana del Valle de Aburrá (AMVA) [7], demuestran que los valores medidos duplican lo permitido por la legislación vigente (Resolución 610 de 2010). El ozono, junto con otros gases tóxicos, forma una mezcla de gases contaminantes conocida como smog fotoquímico con repercusiones importantes en la salud. De hecho, la contaminación atmosférica en Colombia genera los mayores costos sociales y ambientales después de los originados por la contaminación del agua y los desastres naturales. Las pérdidas anuales en el país por la contaminación del aire ascienden a unos 1.5 billones de pesos, que incluyen afectaciones por cáncer, asma, bronquitis, desórdenes respiratorios, entre otros [8].

En este contexto, es evidente el interés en implementar tecnologías que permitan la eliminación de COVs con un costo energético y económico razonable. Frente a esta problemática, la oxidación catalítica es una alternativa muy promisoriosa, pues en presencia de un catalizador, los COVs se transforman principalmente en CO_2 y H_2O . No obstante, la selección y síntesis del catalizador no es tan simple debido a la gran variedad de moléculas de COVs que se deben transformar.

Entre los sistemas catalíticos más activos para la oxidación completa de COVs sobresalen los óxidos que involucran Mn y Co como fases activas, gracias a sus excelentes propiedades redox [9].

La autocombustión es una técnica de síntesis especialmente llamativa porque permite generar sólidos con bajos tamaños de partícula y una excelente homogeneidad [9]. Adicionalmente, las propiedades catalíticas y características fisicoquímicas de los catalizadores podrían mejorar considerablemente al asistir el método de síntesis con radiación de microondas, un procedimiento que no ha sido muy explotado en el campo de la química del estado sólido, pero que presenta grandes ventajas con respecto a los métodos de síntesis convencionales [10].

De otro lado, y aunque el uso de catalizadores de óxidos metálicos para procesos de oxidación completa está ampliamente reportado en la literatura, se ha encontrado que la eficiencia en la remoción de COVs es afectada negativamente por la presencia de agua en la corriente de alimentación [11-15], por lo tanto, es necesario evaluar la influencia del vapor de agua sobre la actividad catalítica de los nuevos sólidos desarrollados para estos procesos.

La presente tesis **de investigación se enmarca en el proyecto “Fabricación de catalizadores híbridos soportados en nanolitos cerámicos para la oxidación de tolueno en fase gaseosa” de la convocatoria 745 de 2016 de COLCIENCIAS, la Universidad de Antioquia y la Universidad Nacional de Colombia, en el cual se plantea el desarrollo de materiales híbridos del tipo Pt / CoMnMgAl-Ox / NL-Al₂O₃ (NL = nanolito cerámico) que sean potencialmente activos en la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles (COVs), en particular, en la reacción de oxidación catalítica de tolueno (molécula modelo) en fase gaseosa diluida y a presión atmosférica. El alcance final de este macro proyecto está dirigido a la obtención de un filtro catalítico post-combustión eficiente, que pueda ser incluido en la salida de tubos de escape de motos de cuatro tiempos en la ciudad de Medellín, pues este tipo de vehículo es uno de los principales responsables de las emisiones contaminantes en el valle de Aburrá [16]. Dentro de este propósito, el alcance de la presente investigación de maestría fue el estudio de materiales tipo óxidos mixtos CoMnMgAl-Ox para la oxidación de tolueno en fase gaseosa y el efecto que sobre estos catalizadores, tiene la presencia de agua.**

El tolueno es elegido como molécula modelo de la oxidación de COVs, en concordancia con la gran mayoría de reportes de la literatura ya que, al ser un hidrocarburo aromático derivado del benceno, es objeto de monitoreo y control en operativos que llevan a cabo las autoridades ambientales dada su alta toxicidad y carcinogenicidad [8].

1. Capítulo 1: Estado del arte

En este capítulo se presenta una revisión general acerca de la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COVs). En primer lugar, se muestra el panorama general relacionado con los COVs: definición, fuentes, efectos ambientales y clasificación, haciendo énfasis en el tolueno, uno de los COVs producido en mayor cantidad y con efectos contaminantes significativos. Se ilustran los más recientes reportes de la literatura en los que se ha estudiado la oxidación completa empleando diferentes sistemas catalíticos. Se resume el panorama legislativo asociado y las diferentes metodologías de eliminación de este tipo de contaminantes, destacando la oxidación catalítica como una metodología promisoría en propósitos de descontaminación. Se describen los catalizadores más empleados en este tipo de procesos, las técnicas de síntesis típicamente empleadas para la obtención de estos materiales y, finalmente, se discute el efecto de la presencia de agua en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles.

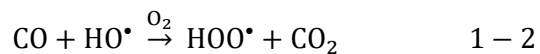
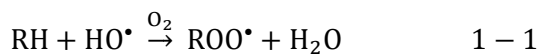
1.1 Compuestos orgánicos volátiles

La agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA) define a los compuestos orgánicos volátiles (COVs) como aquellos compuestos orgánicos con una composición que les permite evaporarse fácilmente bajo condiciones de temperatura y presión atmosféricas [17]. Esta definición se extiende a compuestos que bien sea presenten puntos de ebullición iguales o menores a 250°C a presiones atmosféricas, o presenten una presión de vapor igual o superior a los 10,3 Pa a temperatura ambiente (293,15 K) [6].

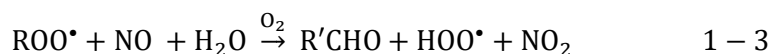
Muchos de los COVs emitidos a la atmósfera dan paso a la formación de contaminantes secundarios como el ozono troposférico, nitratos de peroxiacetilo (PANs), lluvia ácida y algunos aerosoles orgánicos secundarios con efectos adversos en la salud humana [18, 19].

El proceso de formación de ozono inicia con la reacción de un hidrocarburo (COV) o monóxido de carbono con radicales HO \cdot . El radical remueve un átomo de hidrógeno del hidrocarburo para formar agua y el hidrocarburo reacciona con el oxígeno de la atmósfera produciendo un radical

de tipo peroxilo, ROO[•]. La reacción equivalente con el monóxido de carbono produce dióxido de carbono y un radical peróxido HOO[•], reacciones 1-1 y 1-2 [20].



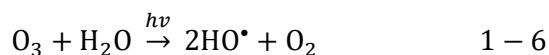
Luego, los radicales reaccionan con NO para formar NO₂, reacciones 1-3 y 1-4.



Donde R'CHO representa una especie orgánica intermediaria (aldehídos y cetonas típicamente). En una etapa posterior, el NO₂ reacciona por acción de la radiación solar para formar monóxido de nitrógeno y oxígeno elemental, reacción 1-5.



Finalmente, el oxígeno monoatómico reacciona con el oxígeno molecular del aire dando lugar a la formación del ozono troposférico [20]. La formación de este compuesto depende fundamentalmente de la presencia de ROO[•], HOO[•], HO[•] y O en la atmósfera. Estas especies, conocidas como especies reactivas de oxígeno (ROS), son producidas por fotólisis del ozono o de compuestos orgánicos volátiles como el formaldehído, HCHO, en presencia de agua y oxígeno molecular del aire, reacciones 1-6 y 1-7.



Las ROS, al reaccionar con diferentes compuestos presentes en la atmósfera, generan los constituyentes contaminantes del conocido smog fotoquímico [21]. Las reacciones efectuadas entre diferentes ROS y NO₂, COVs y O₂, dan paso a la formación de HNO₃ (que en la atmósfera genera el fenómeno de la lluvia ácida), nitratos de peroxiacetilo y ozono troposférico respectivamente, Figura 1-1, siendo estos los principales contaminantes en grandes urbes [18].

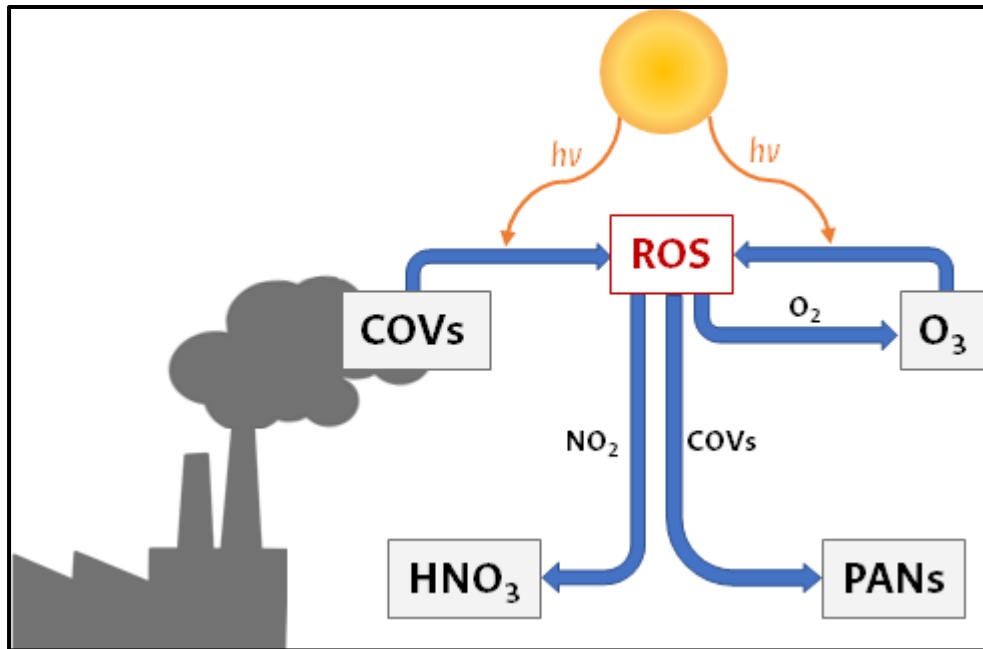


Figura 1-1. Esquema de generación de contaminantes debidos a la liberación exhaustiva de COVs y NO₂. ROS: especies reactivas de oxígeno. PANs: nitratos de peroxiacetilo.

El origen de los COVs puede clasificarse en fuentes naturales y fuentes antropogénicas que resultan de diferentes actividades humanas. Los COVs liberados en procesos naturales, atribuidos principalmente a zonas con vegetación abundante e incendios forestales, constituyen fuentes de emisión incontrolables [22, 23]. Los COVs liberados por actividades humanas son principalmente generados en la industria petroquímica y de química fina, y como resultado de la combustión incompleta de combustibles empleados en los medios de transporte. En espacios interiores, la generación de COVs proviene de carbón, gas natural y otras fuentes de combustión como el humo de cocina, los materiales de construcción, y la fabricación de muebles [24, 25]. En una escala global, las emisiones de COVs provienen principalmente de fuentes naturales, mientras que las emisiones antropogénicas corresponden a cerca del 25% de las emisiones totales [24]. Sin embargo, en áreas urbanas las fuentes de emisión debidas a actividades humanas son mucho más altas que las emisiones naturales. En efecto, los COVs liberados en la producción y quema de combustibles en transporte terrestre son los más abundantes, con un 32% dentro de las emisiones antropogénicas globales [26, 27].

En el año 2016 la EPA estableció una lista enumerando 118 de los compuestos contaminantes más peligrosos en el aire, en la cual, más de 100 contaminantes corresponden a COVs altamente tóxicos [28]. Los COVs tóxicos más comunes son derivados de benceno, hidrocarburos

halogenados y aldehídos. Entre estos, la IARC (Agencia internacional para la investigación del cáncer) ha clasificado al benceno, formaldehído, cloruro de vinilo, tricloroetileno y 1,3-butadieno como compuestos altamente carcinogénicos para el hombre [26].

En un sentido más amplio, los COVs pueden ser clasificados dentro de cuatro grandes grupos según su estructura química: hidrocarburos insaturados, compuestos halogenados, compuestos oxigenados y compuestos aromáticos.

1.1.1 Hidrocarburos insaturados

Los alcanos son los compuestos orgánicos más simples, pero contribuyen en una gran proporción a los COVs emitidos anualmente [25]. Esto se debe principalmente a su amplia aplicación como insumo en procesos de síntesis industrial de reactivos. Los hidrocarburos insaturados liberados con mayor frecuencia incluyen etano, propano, *n*-hexano, *n*-butano, pentano, ciclopentano, ciclohexano, *n*-heptano, metil ciclohexano y *n*-octano [29, 30]. La oxidación catalítica de alcanos ha sido ampliamente reportada, especialmente tomando al etano, propano y *n*-hexano como moléculas modelo. Dentro de las investigaciones centradas en la oxidación catalítica de alcanos, se han empleado catalizadores a base de metales nobles (Pt, Pd, Ru y Au) [31-35], óxidos de metales de transición (Co, Ni, V, Mo, Cu, Mn y Fe) [36-40], materiales tipo perovskita y espinela [41, 42] y óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas [43, 44].

1.1.2 Compuestos halogenados

Los COVs halogenados son unos de los compuestos más peligrosos dada su aguda toxicidad y resistencia a la degradación, además, presentan un impacto significativo en la destrucción de la capa de ozono, son precursores importantes de radicales libres y contribuyen en la atmósfera como gases de efecto invernadero [45]. Estos compuestos suelen ser liberados en procesos de formulación, obtención de extractos, pinturas, pesticidas, adhesivos, síntesis de PVC y agentes de limpieza. La reactividad de los COVs clorados está correlacionada con su capacidad de adsorción, que decrece al incrementar el número de átomos de cloro en la molécula; por otro lado, se suelen buscar catalizadores que generen oxidación completa: CO₂, H₂O y Cl₂, en contraste con la vía de oxidación parcial que produce CO y Cl₂. La presencia de HCl es preferida ya que el Cl₂, además de ser un fuerte contaminante atmosférico, puede envenenar la superficie del catalizador [46].

1.1.3 Compuestos oxigenados

Los aldehídos son de los COVs más reactivos en la atmósfera, estos son generados principalmente en la industria cosmetológica, en materiales para construcción, maderas, humo de cigarrillos y agentes de limpieza [47]. Las estrategias de eliminación de aldehídos en el ambiente han tenido un amplio desarrollo debido al incremento de biocombustibles a base de etanol en vehículos de transporte [48]. Los alcoholes y cetonas son comúnmente usados en productos de cuidado personal y las industrias que los generan son, entre otras, las de productos para uñas, perfumes, spray para cabello, aerosoles, diluyentes de pintura y adhesivos [49]. Los alcoholes, por un lado, suelen causar irritaciones en la garganta y ojos, presión en el pecho, falta de aliento y depresión del sistema nervioso central. Por otro lado, la exposición a elevadas cantidades de cetonas puede causar irritaciones en el tejido blando, náuseas, dolores de cabeza, depresión del sistema nervioso central y daños en los nervios.

Los alcoholes pueden participar en reacciones secundarias, dando paso a la formación de aldehídos, los cuales son considerados como irritantes para los ojos y las vías respiratorias [50].

1.1.4 Compuestos aromáticos

Los compuestos aromáticos se derivan naturalmente de productos del petróleo que incluyen la gasolina y otro tipo de combustibles cuya combustión incompleta libera cantidades significativas de compuestos aromáticos a la atmósfera. Adicionalmente, estos compuestos son empleados en diversos productos de formulación como pinturas, medicamentos, detergentes y adhesivos [51], siendo en todos los casos, agentes que causan debilidad, confusión, náuseas, pérdida de la memoria, cansancio, inconciencia, mareos e incluso la muerte [52]. Los aromáticos y alquenos son reconocidos como moléculas altamente contaminantes en razón a su alto potencial de formación de ozono en la atmósfera, además de su elevada toxicidad y estabilidad inherente a la estructura [53].

El benceno, el tolueno, el etilbenceno y los xilenos (BTEX) son los compuestos que más contribuyen al total de emisiones de COVs debidas a procesos industriales [54]. La oxidación catalítica de los BTEX ha sido ampliamente estudiada en las últimas dos décadas [18]. Los sistemas catalíticos empleados incluyen metales nobles soportados [55-58], óxidos de metales de transición [59-61], óxidos de tierras raras [62-64], estructuras tipo perovskita y espinelas [65-67] y catalizadores derivados de hidrotalcitas [68-70].

Tolueno

El tolueno es un líquido volátil no corrosivo con un olor aromático característico. Este solvente, frecuentemente empleado en diferentes industrias químicas, es un contribuyente significativo en la formación de smog fotoquímico [18]. La exposición prolongada a espacios contaminados con tolueno genera riesgos para la salud humana que incluyen neumonitis química, irritación del tracto digestivo, náuseas, vómitos, dolor, dermatitis y daño pulmonar [71]. La administración de salud y seguridad ocupacional (OSHA) en los Estados Unidos, define los límites máximos de concentración y tiempo de inhalación de contaminantes atmosféricos a los que se puede estar expuestos en una jornada laboral. Para el tolueno, el límite máximo corresponde a una concentración de 200 ppm por un tiempo de exposición de 10 minutos [72].

El tolueno es usado significativamente en diferentes aplicaciones industriales, junto con otros compuestos aromáticos, para la generación de varios tipos de productos como adhesivos, pegamentos, tintas, pinturas, lacas, quitaesmaltes y diluyentes químicos [73]. En el año 2015 el mercado de tolueno se valoró en aproximadamente USD \$25.1 billones y se estima que exceda los USD \$31.8 billones para el año 2021 con un crecimiento anual de más del 4% [74].

La oxidación catalítica de tolueno ha sido estudiada sobre una amplia variedad de sistemas incluyendo materiales que contienen Mn, Co, Cu, Fe, Pd, Pt y Au [75-83]. La Tabla 1-1 resume algunos estudios sobre la oxidación de tolueno con sistemas catalíticos que involucran Co y Mn (las fases activas del presente trabajo de investigación) y Pt, el cual, de acuerdo con la literatura, es el metal más activo para la oxidación de compuestos aromáticos [84]. El T_{90} corresponde a la temperatura a la cual se alcanza el 90% de conversión, siendo entonces una medida de la actividad catalítica.

Tabla 1-1. Actividad catalítica en la oxidación de tolueno con catalizadores de Mn, Co y metales nobles como fases activas.

Catalizador	Composición del alimento (Tolueno)	Velocidad espacial o flujo de alimento	T_{90} (°C)	Ref
MnO _x	1000 ppm en aire	15000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	230	[85]
Mn ₃ O ₄	1000 ppm en aire	180000 h ⁻¹	250	[86]
Mn ₃ O ₄	1000 ppm en aire	180000 h ⁻¹	245	[87]
α-MnO ₂	4 ppm en aire	10000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	237	[88]
γ-MnO ₂	2000 ppm en aire	120000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	252	[89]

$Mn_{0.85}Ce_{0.15}$	1000 ppm en aire	$32000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	<225	[90]
meso-TiMnCeO _{0.05}	1000 ppm en 6% de O ₂ en N ₂ .	15000 h^{-1}	180	[91]
15% LaMnO ₃ /YSZ ^a	1000 ppm en aire	$100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	247	[66]
^b sp-LaMnO ₃	1000 ppm en O ₂ y N ₂	$20000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	254	[92]
^b sp-Mn ₂ O ₃			258	
^b sp-LaCoO ₃			237	
^b sp-Co ₃ O ₄			272	
20% EuCoO ₃ /Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	1700 ppm en aire	$100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	>234	[93]
^c sc-H ₂ O- La _{0.9} Sr _{0.1} Mn _{0.9} Fe _{0.1} O ₃	500 ppm en 10% de O ₂ en N ₂	$30000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	236	[94]
^d La _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	500 ppm en O ₂ y He.	5700 h^{-1}	250	[95]
15% Co ₃ O ₄ /CNTs ^e	850 ppm en O ₂ /He (20/80%)	$60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	240	[96]
5% CoO _x /meso-SiO ₂	1000 ppm en O ₂ y N ₂	20000 h^{-1}	230	[97]
^f MnMgAl-Ox	600 ppm en aire	$84,000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	262	[9]
^g CoMnMgAl-Ox	600 ppm en aire	$280 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	270	[44]
2% Pt/MCM-41	4340 ppm en aire	15000 h^{-1}	<150	[98]
1.67% Mn ₃ O ₄ y 2% Au/3DOM LSCO ^h	1000 ppm en O ₂ y N ₂	$20000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	230	[99]

^a8% Y₂O₃ en moles, estabilizado en ZrO₂. ^bPartículas esféricas. ^cSintetizado con agua supercrítica. ^dCon un exceso del 5% de cobalto. ^eChengdu Organic Chemicals, soporte expuesto a ultrasonido por 120 min. ^fÓxido mixto sintetizado por autocombustión con relación molar Mn/Mg igual a 1. ^gÓxido mixto sintetizado por autocombustión con una relación molar Co/Mn de 0.5. ^hLSCO = La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃.

1.2 Legislaciones ambientales relacionadas con COVs

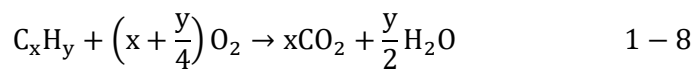
La producción exhaustiva de compuestos orgánicos volátiles y otros contaminantes y su consecuente liberación descontrolada a la atmósfera, ha generado una alerta global en razón a los efectos nefastos en la salud humana y en los ecosistemas.

Desde 1999 las emisiones de COVs han sido estrictamente reguladas por organizaciones como la Unión Europea (EU). El protocolo Goteborg, establecido en el año 2006, afirma que para el 2020, todos los países pertenecientes a la EU deberían reducir a la mitad sus emisiones de COVs en comparación con las emisiones reportadas en el año 2000 [48].

En Colombia se reconoce a la contaminación del aire como uno de los factores que deterioran el ambiente según el artículo 8 del Decreto-Ley 2811 de 1974 [100]. Frente a esta definición, el ministerio de ambiente y desarrollo sostenible ha determinado la normatividad ambiental y regulaciones generales a las que deben estar sujetos los centros urbanos y asentamientos humanos desde el año 1993. La norma de calidad del aire en el ambiente, más reciente, Resolución No. 2254 del 01 de noviembre de 2017 [101], establece que los niveles máximos permitidos de contaminación para el ozono troposférico, son de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para un tiempo de exposición total de 8 horas. Adicionalmente, se establece que el nivel máximo permitido de tolueno en el aire es de 260 o $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en un tiempo total de una semana o 30 minutos respectivamente.

1.3 Mecanismo y cinética de la oxidación de COVs

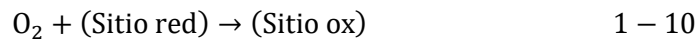
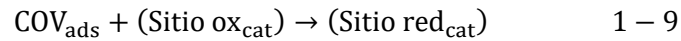
Según la amplia naturaleza que pueden presentar los compuestos orgánicos volátiles, los catalizadores que se elijan para eliminarlos y las condiciones específicas de los procesos, las rutas o mecanismos por los cuales transcurre el proceso de oxidación pueden variar. A temperaturas suficientemente importantes, la oxidación catalítica de hidrocarburos da como resultado principal la formación de CO_2 y H_2O de acuerdo con la siguiente reacción:



Los mecanismos propuestos para la oxidación completa de COVs generalmente pueden clasificarse dentro de tres modelos cinéticos típicos: (i) Modelo Mars - van krevelen (MvK), (ii) Modelo Langmuir - Hinshelwood (L-H), y (iii) Modelo Eley - Rideal (E-R) [6].

El modelo MvK, que suele ser ampliamente empleado para explicar los procesos de oxidación catalítica [102-104], considera que la reacción ocurre entre el COV adsorbido y los oxígenos de la red del catalizador más que con el oxígeno de la fase gaseosa. El proceso transcurre en dos pasos: (i) El COV adsorbido reacciona con el oxígeno del sólido dando como resultado la

reducción del catalizador y (ii) El catalizador reducido es re-oxidado por el oxígeno gaseoso presente en el alimento. Este mecanismo también se conoce como mecanismo redox:



Los oxígenos de la red del catalizador que participan en la reacción bien pueden ser oxígenos de la superficie u oxígenos del “bulk” del sólido, generando vacancias y fenómenos de transporte en el sólido que inciden directamente en la velocidad del proceso [105].

Por su parte, el mecanismo L-H supone que la reacción toma lugar entre un COV adsorbido y el O₂ adsorbido. Las moléculas de COV y O₂ pueden adsorberse en un mismo tipo de sitio activo o en dos sitios activos diferentes. Las diferencias de este modelo es que no sólo se considera el paso químico de reacción sino también los pasos de adsorción sobre la superficie del catalizador:



En las reacciones 1-11, 1-12 y 1-13 los paréntesis representan un sitio de adsorción particular, los corchetes cuadrados un segundo sitio de adsorción en el mismo sistema catalítico y P los productos liberados en el proceso [106].

Finalmente, y según el mecanismo E-R, la reacción ocurre entre especies de oxígeno adsorbidas en la superficie del catalizador y las moléculas de los COVs en la fase gaseosa. El paso que controla la velocidad de reacción en este caso, es la reacción entre una molécula adsorbida con una molécula de la fase gaseosa [102]:



1.4 Métodos de tratamiento de COVs

Los efectos adversos y la liberación incontrolada de COVs a la atmósfera han impulsado la investigación y generación de nuevas técnicas que buscan regular las emisiones industriales y de fuentes móviles principalmente. Estas técnicas incluyen métodos recuperativos como absorción, adsorción, separación por membranas y condensación [49], y métodos destructivos como la oxidación catalítica, oxidación biológica y oxidación con plasma [2]. Altas concentraciones de COVs pueden ser removidas por absorción empleando un solvente apropiado, sin embargo, persiste el inconveniente de tener que tratar el solvente gastado. Los procesos de adsorción son económicos sólo en el caso en que se traten corrientes diluidas de COVs. Los altos costos de los adsorbentes y la necesidad de una regeneración son las principales limitantes de este método de tratamiento [109]. La técnica de condensación para controlar las emisiones de COVs consiste en incrementar la presión a una temperatura fija o reducir la temperatura a una presión establecida; el inconveniente de este método es la disposición de los fluidos refrigerantes. Los procesos que involucran biofiltros y membranas son generalmente muy costosos y de difícil mantenimiento. En los métodos basados en destrucción, los COVs son oxidados completamente a CO_2 y H_2O . La oxidación térmica es apropiada para tratar corrientes de gas con altas velocidades de flujo y altas concentraciones de COVs; en este proceso se logran conversiones superiores al 99% con temperaturas que superan los 1000°C , lo cual implica el uso de materiales con alta estabilidad térmica. Además, la combustión térmica incompleta usualmente lleva a subproductos algunas veces más nocivos como dioxinas y monóxido de carbono [110].

Por su parte, la oxidación catalítica es una de las técnicas más efectivas y económicamente viables para la oxidación completa de COVs. Los COVs se oxidan en presencia de un catalizador apropiado a temperaturas relativamente bajas ($250 - 500^\circ\text{C}$) [111-114]. Las aplicaciones óptimas para este tipo de metodología son aquellas en las que: (i) La corriente de entrada de gas contaminado se encuentre a alta temperatura para minimizar los costos del pre-calentamiento. A nivel industrial es común que los productos de emisión de los reactores (CO_2 y H_2O), antes de ser ventilados, constituyan un fluido “caliente” que pasa a través de un intercambiador de calor con el fin de lograr el pre-calentamiento de la corriente de entrada contaminada con COVs, de este modo, se aprovecha la energía liberada en la reacción y se reducen los costos de operación. (ii) La velocidad de flujo de los gases contaminados sea moderada y (iii) Se presenten concentraciones bajas o diluidas de COVs ($500 - 5000$ ppm).

Con un apropiado diseño del catalizador se puede evitar la formación de intermediarios tóxicos de reacción, no obstante, debido a la amplia variedad de compuestos orgánicos volátiles (aromáticos, alcanos, compuestos halogenados, éteres, ésteres, alcoholes, cetonas, aldehídos, etc.) y sus mezclas, suele ser difícil obtener el catalizador óptimo entre el amplio número de sistemas catalíticos posibles para el extenso número de COVs a tratar.

1.5 Catalizadores empleados para la oxidación de COVs

Los catalizadores habitualmente empleados en procesos de oxidación pueden ser clasificados en catalizadores de metales nobles, óxidos metálicos no-nobles y óxidos mixtos. Los catalizadores constituidos por óxidos metálicos que no son nobles son más económicos y más resistentes al envenenamiento, sin embargo, son menos eficientes que los catalizadores que incluyen metales nobles [115], los cuales tienen las desventajas de ser sintetizados a partir de precursores muy costosos, ser desactivados por sinterización o envenenamiento, y generalmente, no son muy selectivos [116]. Estos sistemas son especialmente inestables en presencia de COVs clorados. La actividad alcanzada en estos casos depende del método de preparación, los tipos de precursores, el tamaño de partícula de la fase activa, la carga del metal, la concentración del COV, el tipo de reactor y la velocidad del flujo del gas de entrada [117]

Los catalizadores más comunes incluyen una fase activa impregnada en un soporte adecuado. El soporte no sólo aporta altas áreas específicas y estabilidad térmica y mecánica, sino que también puede participar en el proceso catalítico generando un incremento en la actividad. Los soportes típicamente empleados incluyen alúmina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), CeO_2 , SiO_2 , titania (TiO_2), SnO_2 , CuO , Fe_2O_3 , La_2O_3 , MgO , minerales arcillosos, zeolitas y materiales a base de carbono [118-124]. Al conformar los catalizadores, los soportes generalmente consisten en mallas metálicas o monolitos cerámicos en forma de panal.

Los catalizadores constituidos por óxidos metálicos no nobles bien pueden ser soportados o másicos. Los sistemas soportados suelen presentar mejores actividades en la oxidación de COVs debido a una mayor dispersión de los componentes activos [6]. Los metales de transición y elementos de tierras raras suelen ser usados en este tipo de procesos. Los más usados incluyen Ce, Co, Cr, Cu, Mn, Fe, V, Ni, W e incluso U [125]. Estos catalizadores generan un conjunto de sólidos de amplio interés ya que son de fácil acceso y su bajo costo los posiciona como una buena alternativa frente a los catalizadores de metales nobles, adicionalmente, presentan ventajas como la tolerancia al envenenamiento, altos tiempos de vida útil, buena capacidad de regeneración y la posibilidad de contar con una amplia variedad de elementos activos.

1.5.1 Catalizadores a base de manganeso

Los óxidos de manganeso constituyen sistemas catalíticos económicos y fácilmente accesibles en el mercado. Estos son ampliamente reconocidos como sitios activos para la oxidación de CO y COVs. Sus óxidos se pueden mezclar con otros metales como Co y Cu en estructuras de tipo perovskita, o se pueden impregnar en algunos de los soportes anteriormente mencionados [40, 44, 126, 127]. La alta actividad oxidativa de estos materiales y su baja toxicidad los hace uno de los más adecuados para la remoción de COVs. Su alta eficiencia se suele atribuir a la coexistencia de varios estados de valencia en el mismo sólido: Mn^{2+} , Mn^{3+} o Mn^{3+} , Mn^{4+} y a la disponibilidad de reacción de los oxígenos presentes en su red cristalina [128]. Estos materiales suelen ser hidrofóbicos, lo que resulta en una buena resistencia a la presencia de vapor de agua en procesos de adsorción preferencial en los cuales las moléculas apolares son cuantitativamente adsorbidas a pesar de contar con vapor de agua en las corrientes de entrada del proceso [2].

El tamaño y morfología de estos catalizadores suelen tener una influencia drástica en su actividad catalítica en reacciones de oxidación [129]. La relación entre actividad y morfología en catalizadores de óxidos de manganeso fue establecida en el año 2013 al evaluar nanobarras de Mn_3O_4 preparadas por una dispersión-precipitación [87]. En este estudio se determinó que el tamaño de las nanobarras de Mn_3O_4 tienen una gran influencia en la actividad de oxidación de tolueno y CO ya que al parecer, los sistemas con bajos tamaños de partícula presentan mayor movilidad de oxígeno en su estructura.

1.5.2 Catalizadores a base de cobalto

El Co suele ser empleado como promotor en catalizadores que incluyen otros metales, sin embargo, la fase espinélica de óxido de cobalto (Co_3O_4) constituye uno de los sistemas catalíticos más activos y de menor costo. La alta actividad de este tipo de estructuras se asocia con la presencia de oxígeno móvil dentro de la espinela, la excelente capacidad de reducción y las vacancias de oxígeno [130]. El óxido Co_3O_4 es uno de los catalizadores más eficientes para la oxidación total de tolueno y propano [124], sin embargo, su actividad está estrechamente ligada al método de preparación, las condiciones del proceso, los estados de oxidación y el área superficial total.

De otro lado, resulta interesante analizar sistemas que incluyan no solo un óxido metálico en particular, sino una mezcla de estos elementos, con el propósito de lograr efectos sinérgicos o cooperativos que permitan diseñar nuevos catalizadores más activos y económicamente viables.

De hecho, se ha demostrado ampliamente que la actividad de óxidos en mezcla mejora considerablemente con respecto a cada componente individual, incidiendo directamente en una modificación de las propiedades estructurales, texturales, electrónicas y morfológicas del material mixto final [131-135].

1.6 Síntesis de catalizadores

La síntesis y el diseño de catalizadores son procesos definidos por la actividad, selectividad y estabilidad (química, mecánica y térmica) que se espera del sistema frente a una reacción elegida. También se deben tener en cuenta parámetros adicionales como la porosidad y fases del sistema y las características electrónicas y estructurales requeridas según el tipo de reacción a evaluar [136]. Estos parámetros en conjunto, inciden considerablemente en la eficiencia del proceso catalítico. De hecho, la elección de una geometría desfavorable o el uso de catalizadores inestables pueden dar paso al reinicio de plantas industriales con un posterior reemplazo del catalizador [137].

Existen numerosos métodos de preparación de materiales catalíticos inorgánicos tipo óxidos mixtos [136, 138-144], siendo la coprecipitación uno de los métodos más utilizados para la generación de hidrotalcitas (materiales laminares aniónicos) como precursores de óxidos mixtos. Sin embargo, los tiempos y costos energéticos asociados a este proceso, promueven la búsqueda de nuevas alternativas que generen sistemas con características similares o más favorables en procesos con mayor rentabilidad. En este sentido, la autocombustión (AC) promete ser una alternativa satisfactoria, pues ha demostrado ser un procedimiento simple, rápido y eficiente para la preparación de materiales nanoestructurados, con la ventaja de emplear precursores asequibles con bajos consumos energéticos y muy bajos tiempos de reacción para la síntesis [145, 146].

1.6.1 Síntesis por autocombustión

En esta metodología se prepara una solución compuesta de un agente oxidante y un combustible. Al alcanzar la temperatura de ignición, los precursores entran en reacción y promueven la formación de más producto gracias a la misma energía liberada en la reacción de combustión. Típicamente se emplean nitratos metálicos como precursores oxidantes y moléculas orgánicas (por ejemplo, urea o glicina) como combustibles, hacia la obtención de los óxidos metálicos correspondientes [147].

Las siguientes características contribuyen a las propiedades catalíticas únicas de los productos sintetizados por el método de auto combustión: (i) la existencia de un medio líquido previo a la combustión permite una mezcla de reactivos a nivel molecular, lo cual permite la obtención de un producto altamente homogéneo, (ii) las altas temperaturas de reacción alcanzadas (>900°C) aseguran un alto grado de pureza y cristalinidad del producto, y (iii) la corta duración del proceso y formación de varios gases, inhibe el crecimiento en el tamaño de partícula dando paso a materiales nanoestructurados con una alta área superficial [148, 149].

De acuerdo con la química de propulsión y con la teoría de síntesis en combustión [150, 151], las moléculas de CO₂, H₂O y N₂ son los productos más estables de las reacciones de síntesis en combustión.

La relación entre el combustible y el oxidante en una mezcla combustible puede ser determinada por el conocido coeficiente de combustión, Φ , el cual se define como la valencia total del combustible con respecto a la valencia total de los oxidantes.

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

Donde n y x son las moles del combustible y el oxidante respectivamente. Cuando el coeficiente de combustión es igual a 1, la reacción se efectúa en condiciones estequiométricas; a estas condiciones se han obtenido los catalizadores más activos en reacciones de oxidación catalítica [44].

1.6.2 Aluminio y magnesio en catalizadores sintetizados por AC

Aunque el Mn es uno de los metales más activos en reacciones de oxidación, se ha observado que algunos óxidos de Mn sintetizados por autocombustión presentan propiedades texturales que no favorecen el proceso catalítico. Adicionalmente, esta ruta de síntesis da paso a la formación de Mn₂O₃, un compuesto en el que no se presentan pares redox estables que favorezcan la actividad catalítica. Sin embargo, al incluir magnesio y aluminio en la estructura de la red, se favorece la formación de hausmanita (Mn₃O₄), una estructura que incluye el par Mn²⁺/Mn³⁺ que es más activo en procesos de oxidación catalítica. Además, la inclusión de estos dos metales en una síntesis por autocombustión también genera mejoras en la dispersión, distribución, área superficial y comportamiento redox de los sólidos sintetizados [152]. Es por esto que para obtener catalizadores potencialmente activos en la reacción de oxidación de

tolueno, resulta interesante sintetizar óxidos mixtos de cobalto y manganeso en una red de aluminio y magnesio.

1.6.3 Síntesis asistida por microondas

Las técnicas tradicionales para sintetizar materiales sólidos son y han sido optimizadas progresivamente por la implementación de nuevos métodos que contrarresten los inconvenientes principales como la necesidad de emplear elevados tiempos y temperaturas, la volatilidad de ciertos reactivos a altas temperaturas y la necesidad de realizar moliendas u otras operaciones unitarias intermedias. Las rutas sintéticas dentro de los marcos de referencia de “Soft chemistry” y “Fast chemistry”, procesos realizados a temperaturas no muy elevadas y en cortos tiempos de reacción respectivamente, destacan como las metodologías más promisorias en el procesamiento de materiales, la combustión, la sonoquímica, el spark plasma y los métodos asistidos por microondas (MW) [10, 153].

En un sistema asistido por microondas, el calentamiento surge de la rotación de dipolos o la migración de iones inducida por el campo de microondas, el cual genera una nucleación simultánea, rápida y homogénea, una rápida supersaturación y cortos tiempos de cristalización. El resultado, al comparar con los métodos tradicionales, tiene las ventajas de generar un rápido calentamiento, altas velocidades de reacción, producción de pequeños tamaños de partícula con una distribución estrecha, alta pureza, alta selectividad y altos rendimientos del producto [154]. Los procesos asistidos por microondas son especialmente atractivos gracias a las ventajas generadas por el suministro de energía de forma uniforme y no por un calentamiento tradicional por conducción. El calentamiento por conducción es un método lento e ineficiente para transferir energía a un sistema ya que depende de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de varios materiales, lo cual puede resultar, en un reactor, en temperaturas mayores que las de la mezcla de reacción. Además, la distribución heterogénea de temperaturas en este proceso causada por los gradientes térmicos, puede dar paso a la generación de materiales con propiedades no uniformes.

La radiación con microondas, por su parte, eleva la temperatura de todo el volumen en forma simultánea y ya que los recipientes empleados en microondas modernos están fabricados de materiales transparentes a las microondas (vidrio de borosilicato, cuarzo o teflón), la radiación atraviesa las paredes del recipiente e interactúa directamente con la mezcla de reacción generando temperaturas altas y homogéneas en cortos tiempos de reacción [155]. En este contexto, y con el objetivo de obtener sistemas activos en la oxidación catalítica de tolueno, se

propuso asistir el método de síntesis (autocombustión) de los sólidos propuestos en esta investigación con radiación de microondas.

1.7 Efecto del agua en la actividad catalítica

Si bien el uso de catalizadores compuestos por óxidos metálicos ha sido ampliamente aceptado en procesos de oxidación total dados sus bajos costos y su alta estabilidad, se ha encontrado que la actividad de combustión se suele ver negativamente afectada por la presencia de vapor de agua en las corrientes de alimentación debido a la competencia de los compuestos orgánicos volátiles y las moléculas de agua por ser adsorbidos en la superficie del catalizador [13-15].

El macroproyecto del cual se derivó esta investigación tiene como propósito la fabricación de un catalizador que elimine los COVs emitidos por motocicletas con motores de cuatro tiempos en el valle de Aburrá - Departamento de Antioquia. Dentro de este panorama, es importante resaltar que los motores que permiten el funcionamiento de estos vehículos comprimen una mezcla aire:combustible con una composición que depende del tipo de motor, 10:1 y 15:1 en masa para motores Otto y motores diésel respectivamente [156].

En la Tabla 1-2 se reporta la composición de los gases de salida del tubo de escape para cada tipo de motor. Puede observarse, en ambos casos, el predominio de nitrógeno en la corriente de salida, el cual no presenta reacciones cuantitativas en los motores. Por otro lado, la cantidad de agua asciende aproximadamente al 10% como resultado de la combustión completa de una parte significativa del combustible (el resto de combustible da paso a la formación de gases contaminantes como CO, NO_x, material particulado e hidrocarburos) [157].

Tabla 1-2. Composición volumétrica aproximada de los gases emitidos por motores Otto y motores Diesel [157].

Tipo de Motor	%N ₂	%CO ₂	%H ₂ O	%O ₂	%Gases contaminantes*
Diesel	67	12	11	10	0,3
Otto	71	14	13	0	2,0

*CO, NO_x, material particulado (PM) e hidrocarburos (HC) comunes como el tolueno [157].

La información reportada en la Tabla 1-2 constituye las características principales del alimento que deberá transformar el catalizador que se fabrique en la presente investigación. Es

especialmente importante señalar la composición de agua en el gas para realizar test catalíticos que simulen las condiciones de uso del sólido con la mayor proximidad a la composición emitida por estas fuentes móviles.

En cuanto al efecto del agua en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, se han reportado efectos positivos y negativos en la literatura según sea la naturaleza de las fases activas y los soportes, el tipo de compuesto orgánico volátil, la carga de agua en la corriente del alimento y la temperatura de calcinación de los materiales [11-15, 158-172].

Entre los efectos positivos del agua en procesos de oxidación de COVs, son especialmente numerosos aquellos implicados en procesos fotocatalíticos, pues se ha encontrado que el número de radicales hidroxilo (HO^\bullet), una especie radicalaria que acelera los procesos de oxidación, está directamente relacionada con las moléculas de agua adsorbidas. Sin embargo, la presencia de una cantidad excesiva de agua en la superficie puede inhibir la reacción debido a una competencia de adsorción entre el COV contaminante y las moléculas de agua sobre los sitios activos del catalizador [11].

En el área de las reacciones de oxidación catalítica, el modelo de estudio más sencillo es la oxidación completa de monóxido de carbono (CO) a CO_2 y H_2O . Wenxiang Zhang et al. encontraron que para esta reacción, sobre el sistema Pt/FeOx y en presencia de agua, la formación de especies hidroxilo inhibe la adsorción de CO en sitios de Fe^{3+} , evitando la reducción de los sitios activos de hierro, necesarios para la activación de oxígeno molecular [167]. Xiaobing Zhu et al. en una investigación sobre la misma reacción, describieron el efecto del agua sobre un catalizador de oro sobre CeO_2 . A pesar de que hay una desactivación por bloqueo de sitios activos con moléculas de agua adsorbidas, los intermediarios tipo formiatos se forman y se consumen mucho más rápido en presencia de vapor de agua en el alimento [159].

Por otro lado, Chuan Shi et al. determinaron que la energía de activación (E_a) para la oxidación de formaldehído sobre Au/FeOx en ausencia de agua es más de tres veces superior que aquella en la que se incluye agua en la corriente de alimentación, ya que las moléculas de agua favorecen el paso limitante del proceso: la oxidación de formiatos en la superficie [165]. Haibao Huang et al. concluyeron que para la oxidación de formaldehído sobre Pd/TiO₂, los radicales HO^\bullet que provienen de la disociación de agua sobre el soporte, facilitan la adsorción de O_2 sobre el TiO₂ e incrementan la difusión de oxígeno en la interface Pd-TiO₂, dos características esenciales que contribuyen al incremento en la velocidad de reacción [168].

También se ha demostrado como el agua tiene un efecto positivo en reacciones con moléculas modelo más complejas como el tolueno. La oxidación de este compuesto sobre un catalizador

V_2O_5 , mostró mejoras significativas tanto en actividad como en selectividad al introducir agua en el gas de alimento. Este resultado se ha atribuido a la hidrólisis de especies intermediarias de benzoato gracias a una mayor concentración de grupos hidroxilo en la superficie que provienen de las moléculas de agua [163].

Con respecto a los efectos negativos del agua en la reacción de oxidación de tolueno sobre diferentes sistemas catalíticos, se han determinado los siguientes comportamientos: la oxidación sobre óxidos mixtos de Cu y Mn sobre tres soportes diferentes (cordierita, TiO_2 y $\gamma-Al_2O_3$) se ve perjudicada por la presencia de agua en todos los casos ya que se establece una competencia de adsorción entre el H_2O y el tolueno sobre los sitios activos del catalizador. Se determinó que la actividad en presencia de agua está estrechamente ligada al soporte, siendo el soporte hidrofílico de $\gamma-Al_2O_3$ el que le confiere menor actividad al sistema, y la cordierita, por tener mayor carácter hidrofóbico, da paso a sólidos más resistentes en condiciones de humedad [14]. También se ha establecido que el tipo de soporte no es el único parámetro que influye en la oxidación en presencia de agua, pues el método de síntesis de los soportes también tiene una acción directa; Mohammad Zabihi et al. realizaron pruebas con óxidos de cobre sobre tres soportes de alúmina sintetizados por vías diferentes: método sol-gel con etanol, método sol-gel con metanol y coprecipitación con etanol. Al comparar la actividad de oxidación en ausencia y presencia de agua se observó una reducción significativa en la conversión de tolueno, sin embargo, el catalizador con el soporte preparado por el método sol-gel con etanol fue el más resistente a la desactivación y no permitió que la conversión fuera menor al 60% [15].

También se ha reportado que la actividad catalítica de NiO sobre SiO_2 disminuye significativamente con el incremento en la humedad del sistema, mientras que la actividad de la misma fase activa sobre un soporte mixto de TiO_2 y SiO_2 es mucho menos sensible a la humedad. Debido a la naturaleza hidrofílica del SiO_2 , la adsorción de tolueno sobre la superficie se ve suprimida, por el contrario, la mayor afinidad del TiO_2 por la adsorción de tolueno permite una mayor estabilidad en condiciones húmedas. Es evidente que con modificaciones en el soporte, es posible modular la estructura del catalizador para generar mejoras en la actividad en condiciones de estrés tal como la presencia de agua [171]. A. Sepúlveda-Escribano et al. también realizaron modificaciones al soporte con el propósito de conferir mejores propiedades de dispersión y estabilidad. En el estudio se investigó la oxidación de tolueno con catalizadores de platino soportados en óxido de cerio sobre carbón activado, con una carga de platino del 1% y una carga de CeO_2 de 5, 10 y 20%. El catalizador más activo, con una carga de CeO_2 del 10%, presenta una actividad mucho más significativa que el platino soportado en el “bulk” de CeO_2 ,

además, bajo condiciones de humedad, la actividad no fue alterada considerablemente debido al carácter hidrofóbico del carbón activado, el cual genera una reducción en la adsorción de agua sobre la superficie [169].

Los reportes anteriormente expuestos soportan los efectos diferenciales y poco predecibles del agua en la actividad catalítica en procesos de oxidación con sistemas particulares. Al estudiar nuevos sistemas catalíticos en condiciones de humedad importantes, es imperativo realizar las pruebas de actividad en la reacción de oxidación con y sin presencia de agua, con el fin de determinar la estabilidad del catalizador.

2. Capítulo 2: Síntesis y caracterización inicial

En este capítulo se presenta la síntesis de catalizadores tipo óxidos mixtos de cobalto, manganeso, magnesio y aluminio, CoMnMgAl-Ox, empleando el método de autocombustión asistido por microondas y variando la relación Co/Mn entre 0 y 1, con el fin de establecer la relación óptima del sólido sintetizado.

Las propiedades estructurales y texturales de los sólidos obtenidos fueron evaluadas por difracción de rayos X e isoterma de adsorción - desorción respectivamente.

2.1 Autocombustión en aplicaciones ambientales

El impacto de diferentes materiales usados para solucionar problemáticas ambientales o energéticas específicas depende tanto de su aplicación, como de la síntesis y el procesamiento general para obtener dichos materiales. En este sentido, ha surgido la necesidad de preparar materiales empleando metodologías ecológicamente amigables en términos de alcanzar los máximos rendimientos, reducir el tiempo y los gastos energéticos, y minimizar la cantidad de residuos producidos [173]. En el caso de materiales catalíticos, la elección de una metodología de síntesis también debe tener en consideración las necesidades estructurales, texturales, de microestructura, la morfología, el comportamiento redox y el rendimiento superficial que debe tener el catalizador.

La suma de las consideraciones ambientales, más las propiedades fisicoquímicas que se buscan en un catalizador para una aplicación determinada, confluyen en la elección de la metodología más apropiada para sintetizar un sistema catalítico.

En este trabajo de investigación se sintetizaron catalizadores tipo CoMnMgAl-Ox por una técnica de autocombustión asistida por microondas. La elección del método de síntesis se fundamentó en las ventajas asociadas al proceso (sección 1.6 del capítulo anterior), especialmente en la posibilidad de obtener materiales con bajos tamaños de partícula y con potencial actividad en la reacción de oxidación catalítica de tolueno. Sin embargo, esta metodología de síntesis podría

generar, aunque en pequeñas cantidades, la producción de gases contaminantes como los NO_x , el NH_3 y el CO , derivados de una combustión incompleta [147, 174-180].

La producción de estos contaminantes se puede modular de dos formas, seleccionando un combustible que favorezca una combustión rápida y realizando la síntesis en condiciones estequiométricas [173]. Se ha demostrado que al efectuar una combustión en condiciones deficientes de combustible, se liberan NO_x además de H_2O , CO_2 y N_2 [178]. Las combustiones realizadas con un exceso de combustible suelen formar productos con un alto contenido de especies carbonosas en la superficie; además, el CO es el componente principal entre los gases liberados en el proceso [178, 179]. Las condiciones estequiométricas, por su parte, dan paso a una autoignición rápida y homogénea con una llama que dura entre 3 y 5 segundos, la reacción es altamente exotérmica y se pueden alcanzar temperaturas cercanas a los $1800\text{ }^\circ\text{C}$ en el proceso [173].

Aunque los estudios de identificación y cuantificación de los gases liberados en el proceso de autocombustión no fueron desarrollados en este trabajo de investigación, se tomaron en consideración las recomendaciones ambientales de la literatura: (i) elegir un combustible que sea capaz de interactuar con los cationes metálicos y que proporcione una combustión rápida e intensa: la glicina [173, 181] y (ii) realizar las reacciones de autocombustión en condiciones estequiométricas, $\Phi=1$, [173].

De otro lado y en cuanto a las razones de la presencia de Mg y Al en los óxidos mixtos, se ha reportado que la inclusión de estos dos metales en una síntesis por autocombustión, genera mejoras en la dispersión, distribución, área superficial y comportamiento redox de los materiales sintetizados [152].

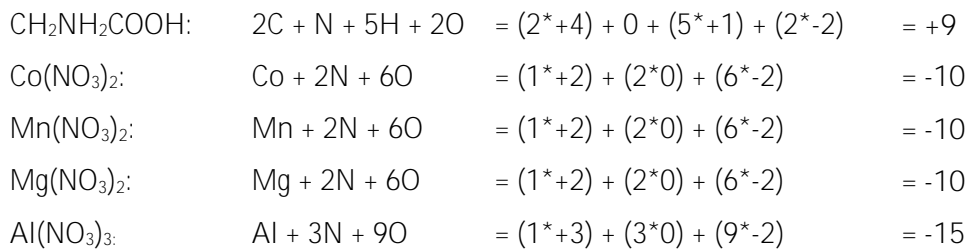
2.2 Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los óxidos mixtos fueron: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98,0% pureza), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98,0% pureza), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 97% pureza), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98,5% pureza) y $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ (Panreac, 99% pureza).

2.3 Síntesis de los catalizadores

Para la síntesis de los óxidos mixtos de Co-Mn-Mg-Al se emplearon soluciones de los nitratos de Mg^{+2} , Al^{+3} , Mn^{+2} y Co^{+2} que actuaron como oxidantes y una solución de glicina ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$) que actuó como el combustible. El cálculo para obtener la relación molar estequiométrica entre

el combustible y el oxidante se realizó empleando la Ec. (1-1) y considerando al oxígeno como agente oxidante, con un número de oxidación de -2 y al carbono, el hidrógeno y los metales como los agentes reductores con números de oxidación de +4, +1 y +m respectivamente (siendo m la valencia característica del metal en el precursor). De este modo, los números de oxidación para los componentes de la mezcla precursora son:

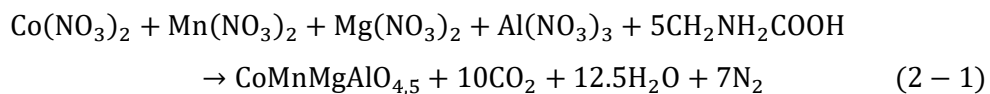


Manteniendo la relación molar $(\text{Mn}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + \text{Co}^{+2})/\text{Al}^{+3} = 3.0$, la relación $(\text{Co}^{+2} + \text{Mn}^{+2})/\text{Mg}^{+2} = 1$ (relaciones establecidas por investigaciones previas realizadas en el grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental [44]), reemplazando las valencias obtenidas en la ecuación (1-1) y tomando como referencia una mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se calcularon las moles de glicina necesarias para obtener las condiciones estequiométricas, $\Phi = 1$, en la reacción de autocombustión:

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

De este modo, la relación molar Combustible/Oxidante (C/O) en condiciones estequiométricas, siendo el oxidante la suma de las moles de los nitratos, es $C/O = 5/9 = 0.556$.

En este sentido, se propone la siguiente reacción representativa entre los nitratos metálicos y la glicina para formar el óxido mixto (material catalítico), CO_2 , H_2O y N_2 :



En la reacción 2-1 se asume que la relación Co/Mn es igual a 1.

Teniendo en cuenta estos parámetros, se prepararon 8 sólidos por una autocombustión asistida por microondas (empleando un equipo SINEO UWave - 1000 a 100 W de potencia): un blanco de referencia de magnesio y aluminio (MgAl); dos catalizadores incluyendo únicamente manganeso o cobalto como especie activa (MnMgAl y CoMgAl respectivamente), y cinco sólidos

incluyendo los cuatro metales, pero variando la relación Co/Mn entre 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 (x-CoMn, donde x representa la relación cobalto sobre manganeso en moles). Estos óxidos constituyen la primera serie de catalizadores de la presente investigación.

Para llevar a cabo la síntesis, se mezcla una solución de los nitratos con una solución de glicina y se traslada la mezcla al equipo de MW, donde se emplea una potencia de 100 W. El calentamiento por radiación genera la evaporación de agua y la posterior formación de un gel que, al alcanzar una temperatura aproximada de 150 °C [148], entra en ignición y da paso a la formación del óxido mixto correspondiente. Esta síntesis tarda alrededor de 20 minutos.

Luego, todas las muestras fueron tamizadas por malla ASTM 100 y calcinadas a 500 °C (10 °C/min) durante 4 h para retirar los residuos de glicina presentes. En la Tabla 2-1 se resumen los sólidos sintetizados y sus características.

Tabla 2-1. Catalizadores sintetizados variando la relación molar Co/Mn.

Fase activa	Metales presentes*	Relación Co/Mn	Nombre
Blanco	Mg, Al	--	MgAl
Mn	Mn, Mg, Al	--	MnMgAl
Co	Co, Mg, Al**	--	CoMgAl
Co, Mn	Co, Mn, Mg, Al	0.2	0.2-CoMn
Co, Mn	Co, Mn, Mg, Al	0.4	0.4-CoMn
Co, Mn	Co, Mn, Mg, Al	0.6	0.6-CoMn
Co, Mn	Co, Mn, Mg, Al	0.8	0.8-CoMn
Co, Mn	Co, Mn, Mg, Al	1.0	1.0-CoMn

*Todos los materiales sintetizados son catalizadores máxicos con una relación $Mn^{+2}/Mg^{+2}=1$ y una relación $M^{+2}/Al^{+3}=3.0$, donde M representa la suma molar de los cationes con número de oxidación de +2.

**Relación molar $Co^{+2}/Mg^{+2}=1$

2.4 Caracterización de los materiales

Todos los sólidos preparados fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) y sortometría de N_2 . Los patrones de DRX fueron obtenidos en un difractómetro PANalytical X'PertPRO MPD usando la radiación Cu-K α . Los datos fueron tratados empleando los programas HighScore Plus (licencia de la Universidad Nacional de Colombia) y Origin 2019 (licencia de la Universidad de Delaware).

El análisis de la adsorción - desorción de N_2 se llevó a cabo en un equipo ASAP 2020 MICROMERITICS a 77 K con una desgasificación previa de la muestra a 300 °C por 4 h. El modelo BET ($0.05 \leq P/P^\circ \leq 0.35$) fue usado para determinar el área superficial de los materiales.

2.4.1 Difracción de Rayos X

El perfil de difracción de rayos X para el blanco de magnesio y aluminio (MgAl) presenta picos de **interferencia constructiva en $2\theta = 43, 64, 75$ y 79** , que corresponden a los planos característicos de la fase periclasa (MgO), presentes por la relación empleada durante la síntesis ($Mg^{2+}/Al^{3+} = 3,0$). Adicionalmente, aparecen **picos centrados en $2\theta = 11, 23, 34, 39, 46, 60$ y 62** , que son característicos de una estructura tipo hidrotalcita de magnesio y aluminio, Figura 2-1.

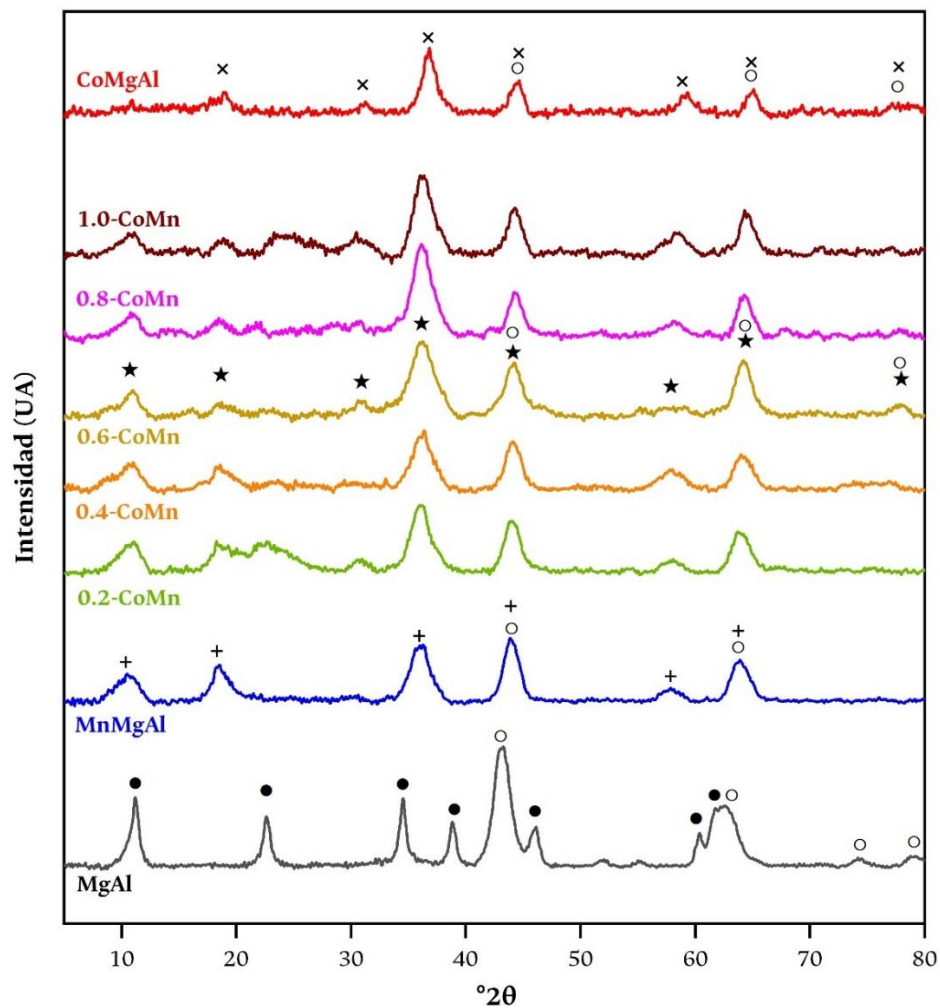


Figura 2-1. Difractogramas de los óxidos de Co-Mn-Mg-Al variando la relación Co/Mn.

○ = MgO, periclasa. ● = hidrotalcita MgAl.

+ = Mn_3O_4 , $Mg_{7.19}Al_{14.00}Mn_{2.81}O_{32.00}$ y otras espinelas de Mn con Mg y Al.

× = Co₃O₄, CoAl₂O₄, Co₂AlO₄ y otras espinelas de Co con Mg y Al.

★ = Mn₂CoO₄, Co₂MnO₄, Co₃O₄, Mn₃O₄, +, ×.

Al introducir átomos de manganeso o cobalto dentro de la estructura de MgAl se observa que en general, se mantienen las señales de la periclasa, pero hay desplazamientos a mayores valores de $^{\circ}2\theta$. **Este resultado indica que no hay pérdida de la estructura cristalina sino**, probablemente, sustituciones atómicas en la red por átomos de menor radio atómico como el cobalto. Adicionalmente, en los óxidos mixtos con Co y Mn, **aparecen señales centradas en $^{\circ}2\theta = 11, 19, 31, 36$ y 58** , que reflejan la presencia de fases tipo espinela entre el cobalto y el manganeso (Mn₂CoO₄, Co₂MnO₄, Co₃O₄ y Mn₃O₄) en la red de magnesio y aluminio, Figura 2-1, las cuales se han reportado como las especies catalíticamente activas en reacciones de oxidación total, ya que generan un equilibrio redox entre los elementos con diferentes estados de oxidación [152].

Los tamaños de cristalito para las espinelas mencionadas, fueron estimados a partir de la ecuación de Scherrer empleando la señal centrada en $^{\circ}2\theta \approx 37$ (señal más intensa) correspondiente al plano (311) de espinelas de Co-Mn-Mg-Al [182], espinelas de Co-Mg-Al [183-185], o espinelas Mn-Al-Mg [186], según el catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2. Tamaño de cristalito calculado con la reflexión de la espinela Co-Mn centrada en $^{\circ}2\theta \approx 37$.

Sólido	MnMgAl*	0.2-CoMn	0.4-CoMn	0.6-CoMn	0.8-CoMn	1.0-CoMn	CoMgAl**
ϕ (nm)	4.2	4.8	4.2	3.6	4.7	4.9	6.3

*Cálculo realizado con la reflexión de espinelas de Mn-Mg-Al.

**Cálculo realizado con la reflexión de espinelas de Co-Mg-Al.

Los catalizadores con únicamente cobalto o manganeso como especie activa presentaron tamaños de cristalito de 6.3 y 4.2 nm respectivamente. En cuanto a los catalizadores que involucran los dos metales activos, Co y Mn en la estructura, se observa que presentan menores tamaños de cristalito que el de sólo Co, siendo el catalizador con una relación molar Co/Mn de 0.6, el sólido que presentó el menor tamaño de cristalito (3.6 nm). Con estos resultados es posible sugerir que la relación Co/Mn podría incidir en la actividad de la reacción de oxidación de tolueno, ya que existen diferencias representativas en los tamaños de cristalito de los materiales obtenidos, así como ligeras diferencias en las fases cristalinas presentes en el material.

2.4.2 Sortimetría

Las propiedades texturales de los sólidos sintetizados fueron evaluadas empleando isotermas de adsorción - desorción de N_2 . Todos los óxidos mixtos sintetizados en este trabajo presentan isotermas de adsorción tipo IV (según la clasificación de la IUPAC), características de materiales mesoporosos, con una histéresis tipo H3 propia de poros en forma de rendija [23], Figura 2-2.

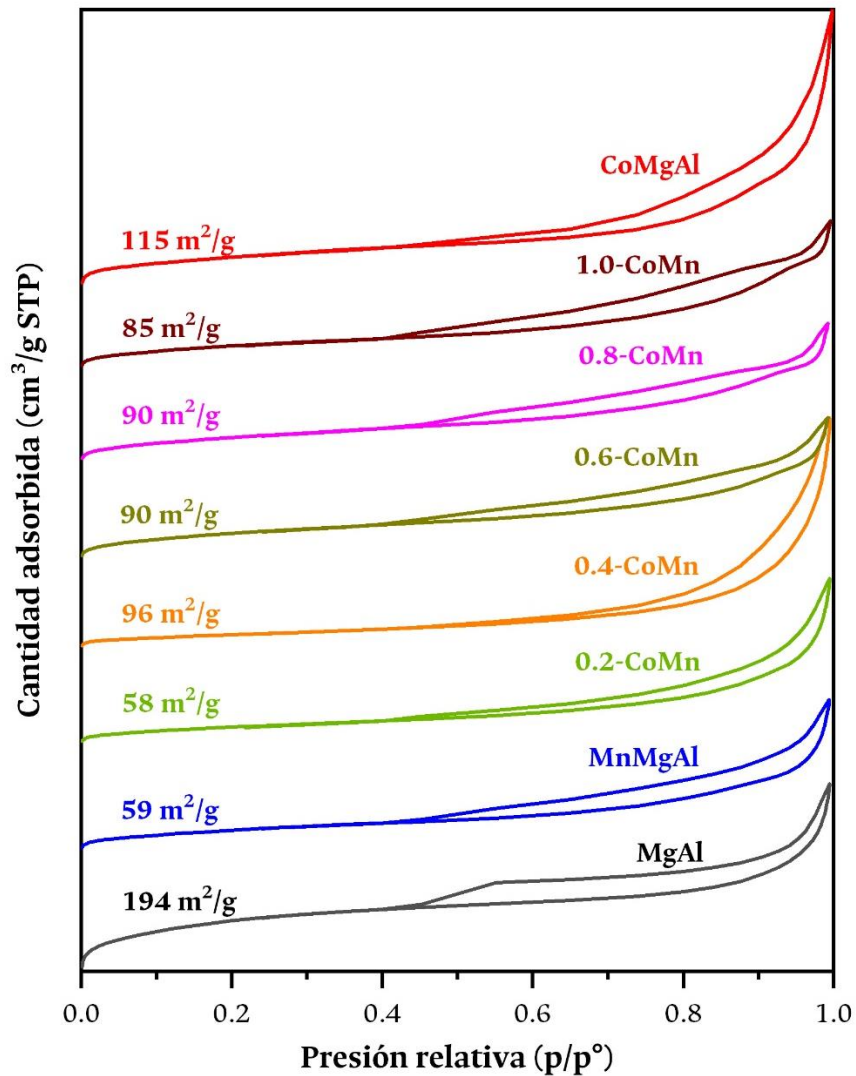


Figura 2-2. Isotermas de adsorción-desorción de los óxidos de Co-Mn-Mg-Al variando la relación Co/Mn.

El blanco MgAl (sin presencia de fases activas) es el sólido que presentó la mayor área superficial específica BET ($194 m^2/g$). Al introducir las fases activas de cobalto y manganeso o la mezcla de

las mismas, se observa una disminución en el área superficial, así como un incremento en el tamaño de poro promedio, W_p , Tabla 2-3. El óxido CoMgAl presenta un área específica considerablemente mayor comparada con el óxido MnMgAl, lo cual sugiere que el óxido de cobalto contribuye al aumento del área del material. Adicionalmente, es evidente que el uso de microondas como técnica asistente en la autocombustión, mejora las propiedades texturales del óxido CoMgAl, ya que el sólido homólogo preparado por una autocombustión tradicional tiene un área específica de $48 \text{ m}^2/\text{g}$ [9]. Esta diferencia radica en el tipo de calentamiento empleado en los procesos. En el caso del calentamiento por microondas, la estimulación surge de la rotación de dipolos inducida por el campo de microondas, lo cual genera una nucleación rápida y homogénea y cortos tiempos de cristalización. Esto se traduce en un rápido calentamiento, una alta velocidad de reacción, la producción de pequeños tamaños de partícula con una distribución estrecha, alta pureza, alta selectividad y altos rendimientos de producto.

Tabla 2-3. Propiedades texturales de los sólidos sintetizados.

Sólido	S_{BET} (m^2/g)	V_{TP} (cm^3/g) *	W_p (nm)**
MgAl	194	0.21	2.2
MnMgAl	59	0.16	5.3
0.2-Co/Mn	58	0.21	7.3
0.4-Co/Mn	96	0.16	3.3
0.6-Co/Mn	90	0.15	3.3
0.8-Co/Mn	90	0.16	3.6
1.0-Co/Mn	85	0.16	3.7
CoMgAl	115	0.25	4.3

* V_{TP} : volumen total de poro específico obtenido por la regla de Gurvich a una presión relativa de 0.985 (no se observaron cambios significativos).

** W_p : tamaño promedio de mesoporo (estos valores confirman que las isothermas corresponden a materiales mesoporosos).

Las áreas específicas de los sólidos que contienen la mezcla de fases activas (Co y Mn) se encuentran entre 60 y $96 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo mayor la del sólido 0.4-Co/Mn.

Estos resultados permiten verificar que la relación Co/Mn empleada en una síntesis por autocombustión asistida con microondas, determina las características texturales y estructurales (fases cristalográficas) que presentan los materiales finales.

3. Capítulo 3: Ensayos catalíticos y caracterización complementaria

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos catalíticos en la oxidación de tolueno sobre los sistemas sintetizados en esta investigación. Adicionalmente, se evalúa la actividad de catalizadores híbridos tipo Pt/CoMnMgAl-Ox y la actividad de catalizadores preparados por autocombustión empleando diferentes potencias de irradiación de microondas (0, 80, 100 y 500 W).

El sistema más sobresaliente, junto a los catalizadores de fase activa monometálica (Co o Mn) y un catalizador preparado por una autocombustión tradicional (sin el empleo de microondas como técnica asistente), fueron elegidos para realizar una caracterización complementaria con el fin de correlacionar las propiedades de los materiales con los resultados de los ensayos catalíticos.

Se realizó la determinación de la distribución de tamaño de partícula de los sólidos por HR-TEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) y, adicionalmente, se realizó un análisis de superficie empleando la técnica XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).

3.1 Síntesis de catalizadores de referencia

Para contrastar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en este trabajo, se prepararon dos catalizadores de referencia: un catalizador de platino (metal noble) impregnado sobre gamma alúmina (1.0% Pt/ γ -Al₂O₃) y un óxido mixto de cobalto, manganeso, magnesio y aluminio con una relación Co/Mn de 0.5 preparado por coprecipitación (CP 0.5-Co/Mn). Este último, ha sido reportado como uno de los óxidos más activos en la oxidación de COVs en investigaciones previas del grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental [44].

3.1.1 Síntesis del sólido Pt/ γ -Al₂O₃

Este catalizador fue sintetizado empleando la técnica de impregnación húmeda incipiente. Sobre el soporte, γ -Al₂O₃ (S.A. 80-120 m²/g, Alfa Aesar, USA), se adicionó una solución de 500 ppm de platino en ácido clorhídrico 1.0 M (BAKER INSTRUMENTS-ANALYZED[®], Atomic Spectral Standard) para establecer una carga nominal de 1.0% *p/p* en platino metálico. La mezcla precursora fue agitada y calentada (50 °C) continuamente durante 10 horas. Posteriormente, la muestra fue secada a 80 °C durante 12 horas y calcinada a 500 °C por un tiempo total de 4 horas.

3.1.2 Síntesis del sólido CP 0.5-Co/Mn

Este óxido mixto se obtuvo como resultado de la descomposición térmica de su precursor tipo hidrotalcita, preparado por el método de coprecipitación simultánea, en donde se emplearon las soluciones de los nitratos respectivos (sección 2.2) y se conservaron las relaciones (Co²⁺+Mg²⁺+Mn²⁺)/Al³⁺=3.0, (Co²⁺+Mn²⁺)/Mg²⁺=1.0, y Co/Mn=0.5. Para la síntesis, los nitratos de Mg²⁺, Al³⁺, Mn²⁺ y Co²⁺ fueron mezclados y adicionados gota a gota a una solución 0.2 M de K₂CO₃ con agitación constante, manteniendo el pH entre 9.5 y 10.5 (con la adición de una solución de NaOH 1.0 M). El precipitado obtenido fue envejecido durante 18 horas sin agitación. Posteriormente, se lavó y se secó el sólido a 60 °C en aire durante 18 horas para obtener el precursor tipo hidrotalcita, el cual fue calcinado a 500 °C durante 16 horas para generar finalmente el sólido CP 0.5-Co/Mn.

3.2 Test Catalítico

El desempeño catalítico de los materiales sintetizados se evaluó en la reacción de oxidación de tolueno en fase gaseosa diluida.



La activación de los sólidos y el test catalítico se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Para la activación de los catalizadores se hizo pasar un flujo de 50 mL/min de aire seco (flujo de hidrógeno en el caso del sólido Pt/ γ -Al₂O₃) a través de 0.100 g de catalizador a 400 °C durante 1 hora. Posteriormente, se realizó la curva de ignición desde 400 °C hasta 100 °C con un enfriamiento de 1.5 °C/min introduciendo un flujo de oxígeno saturado con tolueno, con una

concentración de 1000 ppm, suministrado desde una unidad permeable. Los productos de reacción fueron analizados en línea con un cromatógrafo de gases Agilent 7890B con detectores FID y TCD para evaluar la conversión total y la conversión a CO₂ respectivamente, Figura 3-1. Todos los ensayos catalíticos realizados en la presente investigación se hicieron por duplicado.

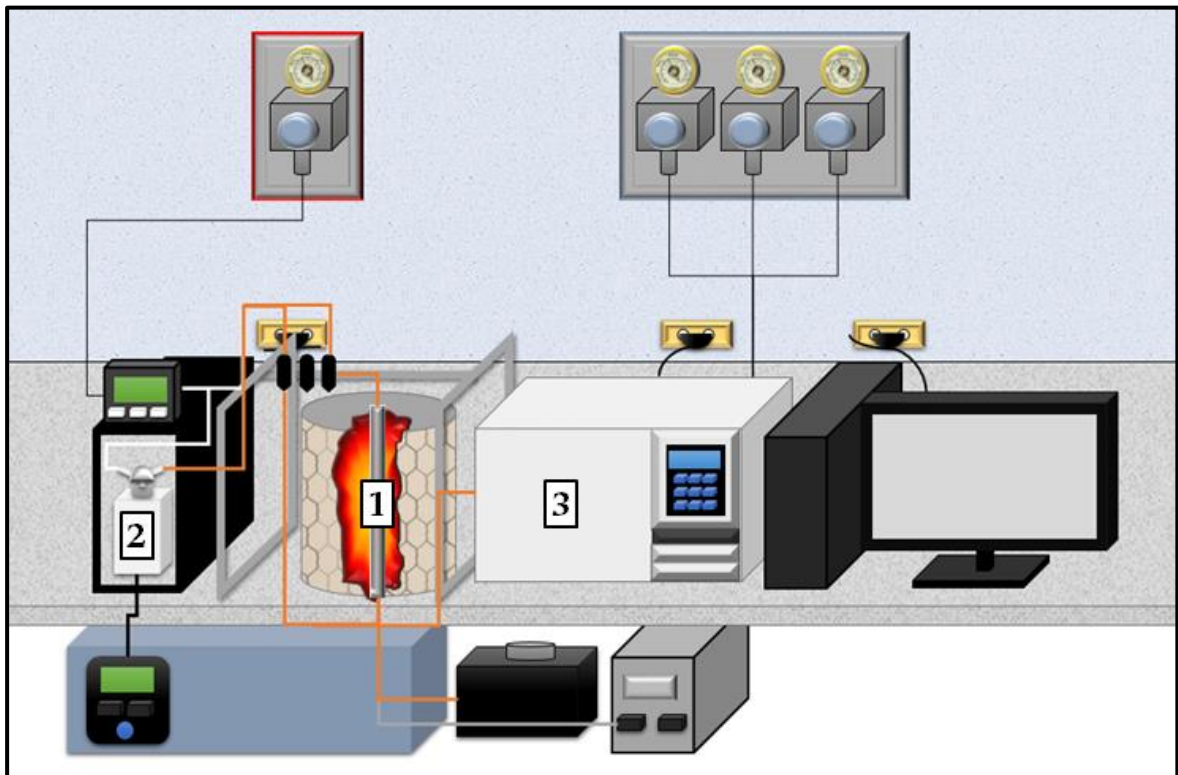


Figura 3-1. Diagrama del sistema catalítico empleado en la reacción de oxidación de tolueno.
1: Reactor en horno, 2: unidad permeable con tolueno, 3: cromatógrafo de gases.

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

$$\% \text{Conversión (Total)} = \frac{[\text{Tolueno}]_{\text{entrada}} - [\text{Tolueno}]_{\text{salida}}}{[\text{Tolueno}]_{\text{entrada}}} * 100 \quad \text{Ec. (3 - 1)}$$

$$\% \text{Conversión (CO}_2\text{)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{salida}}}{7 * [\text{Tolueno}]_{\text{entrada}}} * 100 \quad \text{Ec. (3 - 2)}$$

3.2.1 Efecto de la relación Co/Mn

La actividad catalítica de los óxidos mixtos puede evaluarse a través de la conversión total de tolueno o la conversión a CO_2 en función de la temperatura de reacción. La eficiencia de un catalizador puede determinarse con el T_{50} de conversión y el T_{50} selectividad que son, respectivamente, la temperatura a la cual se ha convertido el 50% de la molécula modelo, y la temperatura a la cual se obtiene un rendimiento del 50% en un producto particular. En este caso, es de especial interés conocer la selectividad hacia CO_2 que es el producto esperado de la combustión completa del tolueno.

En la Figura 3-2 se muestran los resultados de la oxidación de tolueno a presión atmosférica empleando los óxidos sintetizados en esta investigación. Adicionalmente se realizó el test catalítico sin incluir ningún material en el reactor, el cual fue denominado “Térmico”.

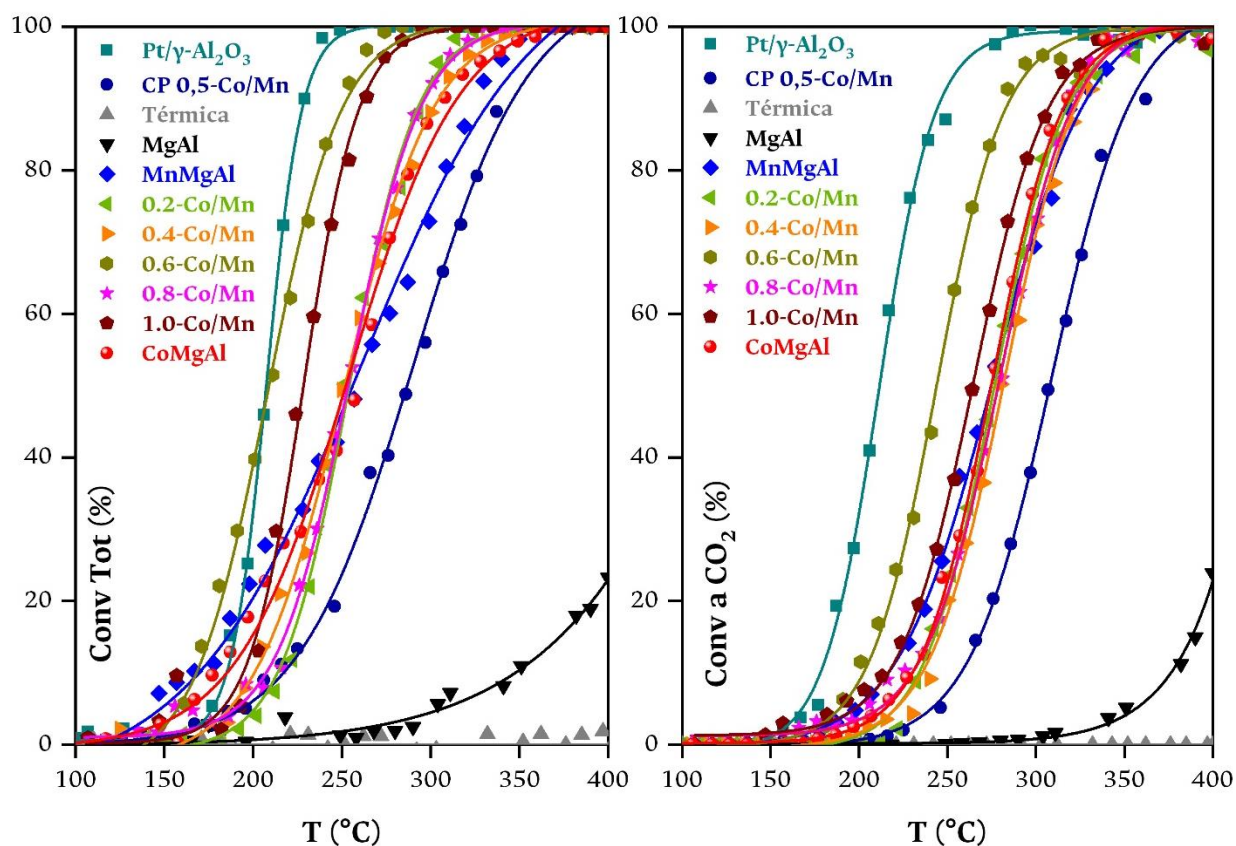


Figura 3-2. Conversión total de tolueno (izq) y conversión a CO_2 (der) sobre óxidos de Co-Mn-Mg-Al, variando la relación Co/Mn.

Los resultados revelan que la oxidación térmica (Térmico), por sí sola, no es suficiente para generar la conversión de tolueno incluso a temperaturas cercanas a 400 °C. Por otro lado, el material que presenta la más baja y deficiente actividad corresponde al blanco que contiene únicamente magnesio y aluminio (solo se alcanza una conversión cercana al 20% a una temperatura de 400 °C).

La Tabla 3-1 resume los T_{50} y T_{90} de conversión total y conversión a CO_2 para los materiales evaluados. Es evidente que al incluir bien sea cobalto o manganeso en la red, la actividad catalítica se potencia y se obtienen valores de T_{50} de conversión total de 255 y 260 °C para los catalizadores CoMgAl y MnMgAl respectivamente, indicando que estos metales son fases activas en la reacción de oxidación de tolueno.

Los resultados catalíticos de los sólidos compuestos de mezclas entre cobalto y manganeso de diferente composición revelan y confirman los efectos cooperativos entre estos metales, dado que resultan en materiales más activos y selectivos a CO_2 , que sus contrapartes constituidos de un solo metal activo (Co o Mn).

Dentro de la serie evaluada, sobresale como el catalizador más activo y selectivo el sólido 0.6-Co/Mn, revelando las menores temperaturas de conversión.

Tabla 3-1. Conversión total de tolueno y conversión a CO_2 sobre óxidos de Co-Mn-Mg-Al, variando la relación Co/Mn.

Sólido	Conv Tot		Conv a CO_2	
	* T_{50}	** T_{90}	T_{50}	T_{90}
Pt/ γ - Al_2O_3	207	229	212	247
CP 0.5-Co/Mn	290	347	309	354
Térmica	--	--	--	--
MgAl	--	--	--	--
MnMgAl	260	334	276	329
0.2-Co/Mn	254	295	276	320
0.4-Co/Mn	251	305	282	324
0.6-Co/Mn	208	253	244	286
0.8-Co/Mn	254	297	280	323
1.0-Co/Mn	228	262	264	310
CoMgAl	255	314	275	318

*Todos los valores de T_{50} reportados en esta investigación tienen un error de ± 10 °C, calculado experimentalmente al realizar cinco veces el test catalítico empleando el sólido 0.6-Co/Mn.

** Todos los valores de T_{90} reportados en esta investigación tienen un error de ± 5 °C, calculado experimentalmente al realizar cinco veces el test catalítico empleando el sólido 0.6-Co/Mn.

Los valores de T_{50} de conversión total para los dos sólidos de referencia, CP 0.5-Co/Mn y Pt/Al₂O₃, fueron 290 y 207 °C respectivamente. De estos resultados es claro que todos los catalizadores preparados por el método de autocombustión asistida por microondas son más activos que el catalizador desarrollado en anteriores investigaciones del grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental, CP 0.5-Co/Mn, como uno de los más activos en esta oxidación, revelando diferencias de temperatura de conversión de más de 30 °C.

Adicionalmente, se observa que el sólido con la relación óptima Co/Mn (0.6) presenta una conversión total muy similar a la del catalizador de referencia 1.0% Pt/ γ -Al₂O₃, demostrando que la oxidación sobre óxidos mixtos puede acercarse a la reacción sobre metales nobles, los cuales, son generalmente mucho más activos que los óxidos individuales [6]. Sin embargo, la conversión a CO₂ sigue siendo más importante en el catalizador de platino como fase activa, el cual, de acuerdo con la literatura, es el metal más activo para la oxidación de estructuras aromáticas [187].

3.2.2 Efecto de la incorporación de Pt

Teniendo en cuenta la diferencia en la naturaleza de los sistemas más activos en la reacción de oxidación de tolueno de la serie anterior (0.6-CoMn y Pt/ γ -Al₂O₃): óxido mixto y metal noble impregnado, resulta de interés evaluar el potencial catalítico de un sistema híbrido conformado por Pt impregnado sobre el óxido mixto. La interacción de estas fases en un solo material podría favorecer la conversión de tolueno a CO₂ a más bajas temperaturas, como se ha demostrado con el uso de materiales híbridos tipo Pt/TiO₂ y Pt/MnO_x en reacciones de oxidación de COVs [188, 189].

Para esto, se impregnó el 1.0% de platino sobre el catalizador más activo de la primera serie, 0.6-Co/Mn, y sobre el blanco de MgAl (Pt/0.6-CoMn y Pt/MgAl respectivamente). Los resultados fueron contrastados con el catalizador de referencia, Pt/ γ -Al₂O₃, y con el catalizador sin presencia platino, 0.6-Co/Mn. La síntesis de estos materiales se realizó como se describe en la sección 3.1.1.

La Figura 3-3 ilustra las curvas de ignición de los cuatro materiales evaluados en la reacción de oxidación de tolueno. Se observa que la conversión total y la conversión a CO₂ es muy similar en

todos los catalizadores impregnados con platino ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/MgAl y $\text{Pt}/0.6\text{-CoMn}$), siendo ligeramente mayor la conversión sobre el sistema $\text{Pt}/0.6\text{-CoMn}$.

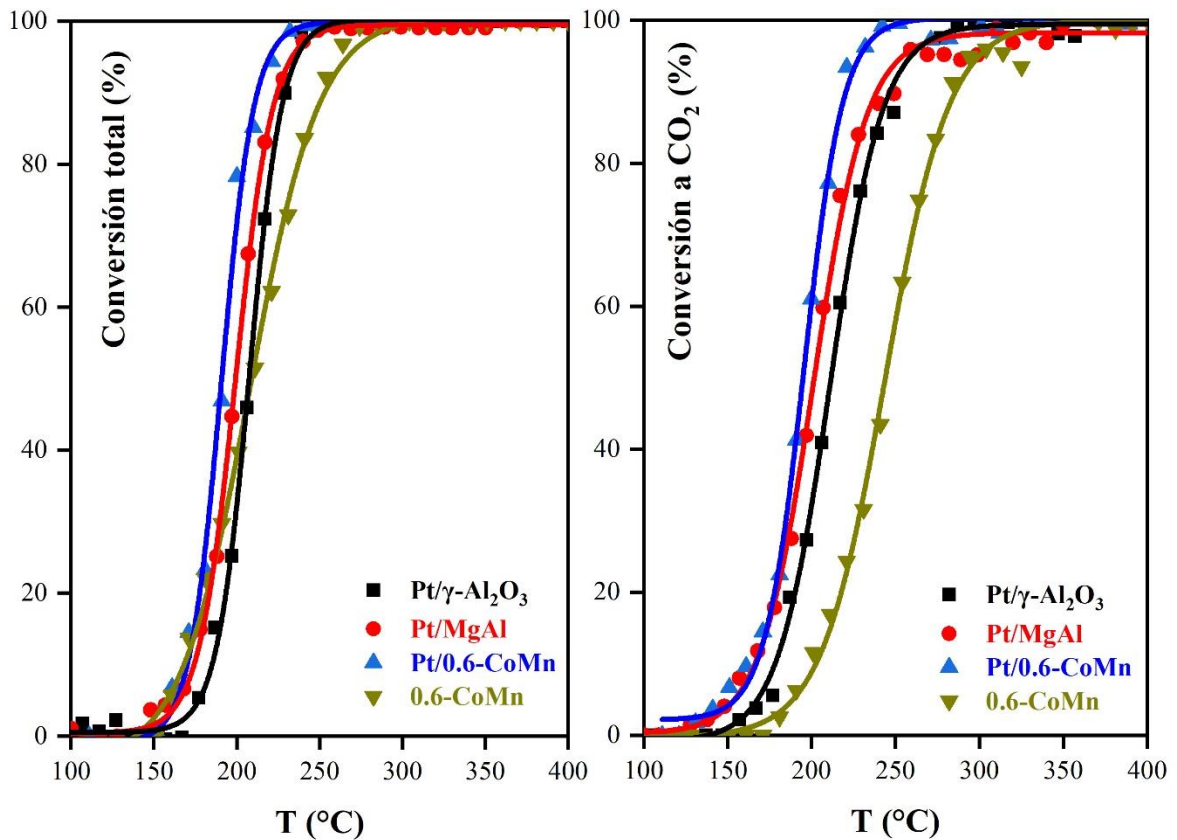


Figura 3-3. Conversión total de tolueno (izq) y conversión a CO_2 (der) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y óxidos mixtos impregnados con platino.

La conversión de los sistemas impregnados con platino se compara en detalle en la Tabla 3-2, donde no se observan diferencias significativas entre los valores de T_{50} y T_{90} de conversión total y conversión a CO_2 , lo que indica que el soporte no tiene un papel determinante en el desempeño catalítico de los materiales con un metal noble como fase activa (impregnación de Pt al 1.0%).

La conversión total del sólido 0.6-CoMn es similar a la conversión total de los tres sistemas impregnados con platino, Figura 3-3. Sin embargo, la conversión a CO_2 es menos significativa en el intervalo de temperaturas evaluado.

Si bien los materiales que incluyen platino en su estructura son más selectivos a la formación de CO_2 , es posible que estos sean más lábiles a la desactivación por presencia de agua [13], lo cual,

sumado al alto costo asociado al procesamiento de materiales con metales nobles, “desvirtuaría” su uso como sistemas de eliminación de VOCs frente al uso de óxidos mixtos.

Tabla 3-2. Conversión total de tolueno y conversión a CO₂ sobre Pt impregnado en γ -Al₂O₃ y óxidos mixtos.

Sólido	Conv Tot		Conv a CO ₂	
	T ₅₀	T ₉₀	T ₅₀	T ₉₀
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	207	229	211	247
Pt/MgAl	199	228	201	249
Pt/0.6-CoMn	191	215	194	220
0.6-CoMn	208	253	244	286

3.2.3 Efecto de la potencia de irradiación de MW

Los métodos de síntesis de materiales catalíticos asistidos por irradiación con microondas han permitido obtener sistemas con excelente actividad catalítica en reacciones de oxidación total [190-197]. Dentro de este panorama, y en síntesis de hidróxidos de doble capa por coprecipitación como precursores de óxidos mixtos en particular, se ha demostrado que la potencia de irradiación de microondas es un parámetro que incide directamente en las propiedades estructurales y redox, y en el comportamiento catalítico de los materiales resultantes, encontrando que menores potencias de irradiación dan paso a la formación de catalizadores más activos [196, 197].

En este contexto, se sintetizó el catalizador más activo de la primera serie de catalizadores, 0.6 Co/Mn, a tres potencias de irradiación de microondas diferentes: 80, 100 y 500 W (detalle de la síntesis en la sección 2.3); P80, P100 y P500 respectivamente. Adicionalmente, se sintetizó el mismo catalizador a través de una metodología de autocombustión tradicional (AC/T) sin asistencia de microondas. Los sólidos fueron evaluados en el test de oxidación catalítica de tolueno y los resultados se ilustran en la Figura 3-4.

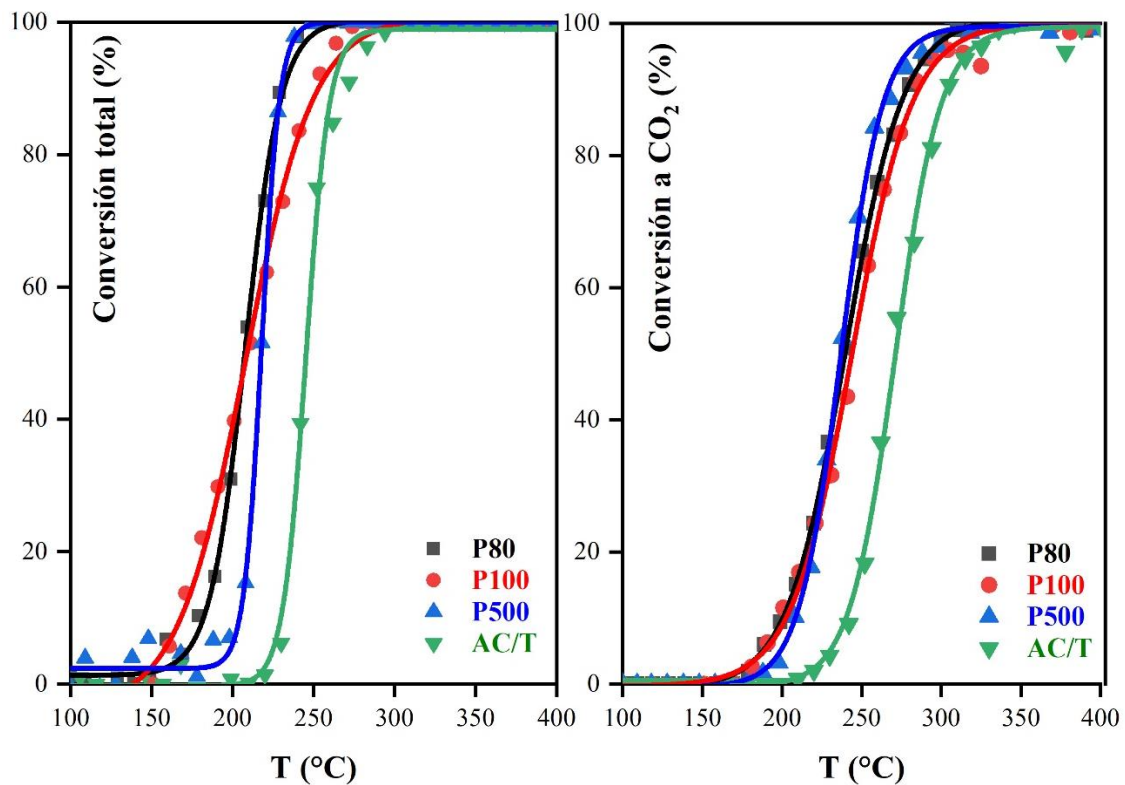


Figura 3-4. Conversión total de tolueno (izq) y conversión a CO_2 (der) del sólido 0.6-CoMn sintetizado a tres potencias de irradiación con MW (80, 100 y 500 W) y por autocombustión tradicional.

En la Tabla 3-3 se reportan los valores de T_{50} y T_{90} de la conversión total y conversión a CO_2 para esta serie de sólidos. Como se observa, no existen diferencias significativas en el comportamiento catalítico de los materiales preparados empleando la técnica de síntesis asistida por microondas a diferentes potencias (P80, P50 y P500). Este resultado permite concluir que la potencia de irradiación en una síntesis de óxidos mixtos CoMnMgAl por autocombustión (AC/MW), no es un parámetro relevante en la definición de las propiedades catalíticas de los materiales, al menos en el intervalo de potencia evaluado.

De este modo, la elección de la potencia apropiada para realizar la síntesis está asociada a los **marcos de referencia de “Soft chemistry” y “Fast chemistry”**. En la Tabla 3-3 se muestra que el tiempo de irradiación (desde el inicio de la síntesis hasta que ocurre la autocombustión) incrementa al disminuir la potencia de irradiación (menores condiciones energéticas). Según este comportamiento, se estableció que una potencia de 100 W es la más conveniente para sintetizar

los materiales catalíticos, pues transcurre en un tiempo significativamente menor que a 80 W y requiere condiciones energéticas considerablemente menores que 500 W.

Tabla 3-3. Conversión total de tolueno y conversión a CO₂ del sólido 0.6-CoMn sintetizado a tres potencias de irradiación (80, 100 y 500 W) de MW y por autocombustión tradicional.

Sólido	Conv Tot		Conv CO ₂		t* (min)
	T ₅₀	T ₉₀	T ₅₀	T ₉₀	
P80	208	232	240	278	80
P100	208	253	244	286	20
P500	218	230	237	266	10
AC/T	246	262	271	303	~ 30**

*Tiempo de irradiación en MW desde el inicio de la síntesis hasta que ocurre la autocombustión.

**Tiempo requerido para la AC sin irradiación de MW.

En la Figura 3-4 es evidente que el catalizador preparado por una autocombustión tradicional (sin irradiación de MW) presenta menores conversiones totales y menores conversiones a CO₂ comparado con los catalizadores sintetizados por el método asistido por microondas. Este resultado demuestra que el calentamiento de la solución precursora es un parámetro significativo en la generación de sistemas activos en reacciones de oxidación. En particular, el calentamiento homogéneo y uniforme generado por la alineación de los dipolos eléctricos de las moléculas de agua con las microondas, favorece la obtención de sistemas activos en la oxidación de tolueno.

3.2.4 Efecto de la presencia de agua

La estabilidad de catalizadores empleados en la reacción de combustión completa de tolueno suele verse negativamente afectada por la presencia de agua en el medio de reacción [85, 198-203].

En esta investigación se evaluó el efecto de la presencia de agua sobre el material más activo de la primera serie de catalizadores, 0.6-CoMn, el mismo óxido impregnado con platino al 1%, Pt/0.6-CoMn, y el catalizador de referencia, Pt/Al₂O₃. Para esto, se evaluó la conversión total de tolueno en el tiempo, a la temperatura T₉₀ de cada catalizador, introduciendo vapor de agua al reactor desde un burbujeador a 80 °C para lograr una concentración final del 5% (v/v). El agua fue removida posteriormente para evaluar la regeneración de los catalizadores. Los resultados se muestran en la Figura 3-5.

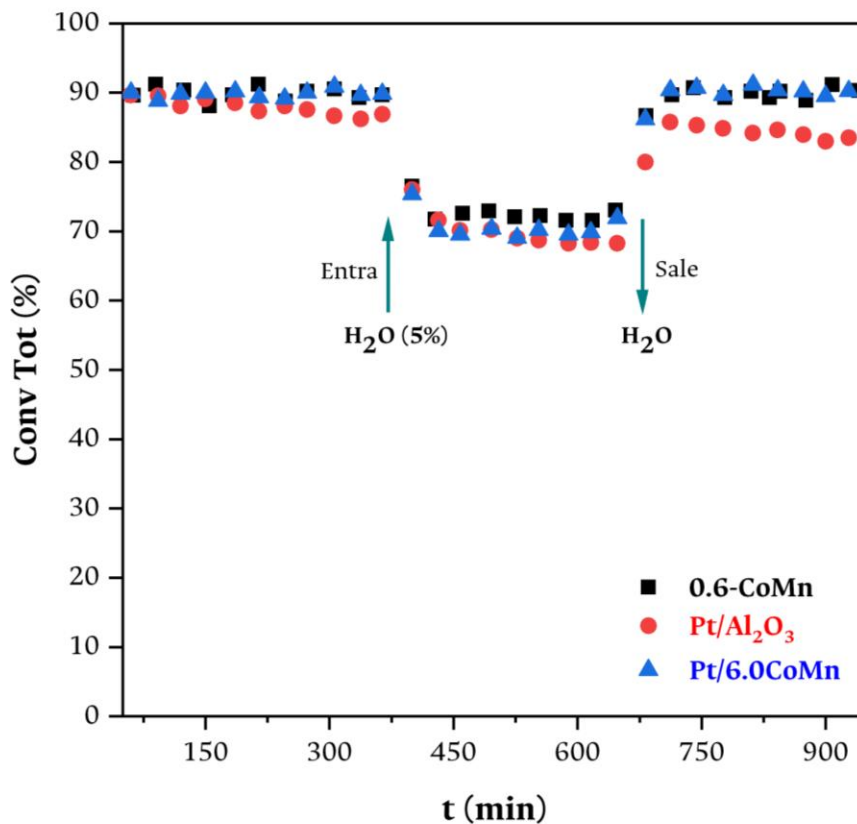


Figura 3-5. Conversión total de tolueno en función del tiempo

Como se observa en la Figura 3-5, la conversión total de tolueno se mantiene constante durante los primeros 350 minutos, en los cuales no se adiciona vapor de agua. Sin embargo, se observa una disminución de aproximadamente 20% en la conversión total al adicionar agua al 5% (v/v) con los tres catalizadores evaluados. Al eliminar el vapor de agua en la corriente del alimento, los catalizadores recuperan su actividad, retomando una conversión total cercana al 90%. Este resultado indica que, en efecto, el vapor de agua genera un efecto de inhibición en la actividad de los catalizadores a causa de la adsorción competitiva entre moléculas de agua y tolueno en los sitios activos de la superficie de los materiales.

Aunque el efecto de la presencia de agua sobre los tres sistemas evaluados tiene características muy similares, es claro que el catalizador de referencia, compuesto únicamente por un metal noble impregnado, Pt/Al₂O₃, presenta un ligero descenso en la conversión total después de la intervención del agua y durante todo el intervalo de tiempo evaluado, sin recuperar nuevamente el porcentaje inicial de conversión. Aunque se ha reportado que diferentes catalizadores de platino impregnados recuperan la actividad catalítica luego de remover al agua en el alimento del

reactor [204-208], también se ha reportado el comportamiento observado en esta investigación en catalizadores de diferentes metales de transición [209-211].

Al ser el platino metálico la fase activa del catalizador Pt/Al₂O₃ en la reacción de oxidación de tolueno, el flujo continuo de oxígeno a altas temperaturas podría generar una oxidación parcial de platino en el tiempo, generando a su vez una disminución en la actividad de este material en particular. Esta hipótesis requiere de caracterizaciones *in-situ* o caracterizaciones del catalizador posterior a su uso, ensayos que no hacen parte del propósito de esta investigación pero que abren las puertas hacia la investigación futura.

3.3 Caracterización complementaria de materiales

Una vez establecida la actividad catalítica de los sólidos propuestos en esta investigación, en la cual se determinó un mejor desempeño para los materiales sintetizados en presencia de microondas, se realizó una caracterización complementaria con el fin de analizar algunas propiedades físico-químicas que podrían correlacionar con la actividad catalítica. Los catalizadores elegidos para realizar estas pruebas fueron: (i) el sólido que presentó la mayor conversión total y conversión a CO₂, 0.6-CoMn AC/MW, (ii) su homólogo preparado de forma tradicional: 0.6-CoMn AC/T, y los catalizadores (iii) de cobalto, CoMgAl y (iv) manganeso, MnMgAl.

3.3.1 HR-TEM

Para determinar la dispersión de los sistemas propuestos, evaluando en detalle el primer acercamiento al tamaño de partícula (Tabla 2-2), se realizó un análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Las micrografías fueron tomadas en un equipo TECNAI F 20 SUPER TWIN, a 200 kV y con una resolución de 0.1 nm. Para realizar la lectura se depositó una gota de una dispersión de cada sólido en etanol en una rejilla de Cu con recubrimiento de carbón.

Las imágenes HR-TEM de los catalizadores seleccionados se muestran en la Figura 3-6. Allí se puede observar que ningún sólido presenta una morfología especial o determinada. Por el contrario, en todas las muestras evaluadas, se observa la formación de agregados nanométricos amorfos.

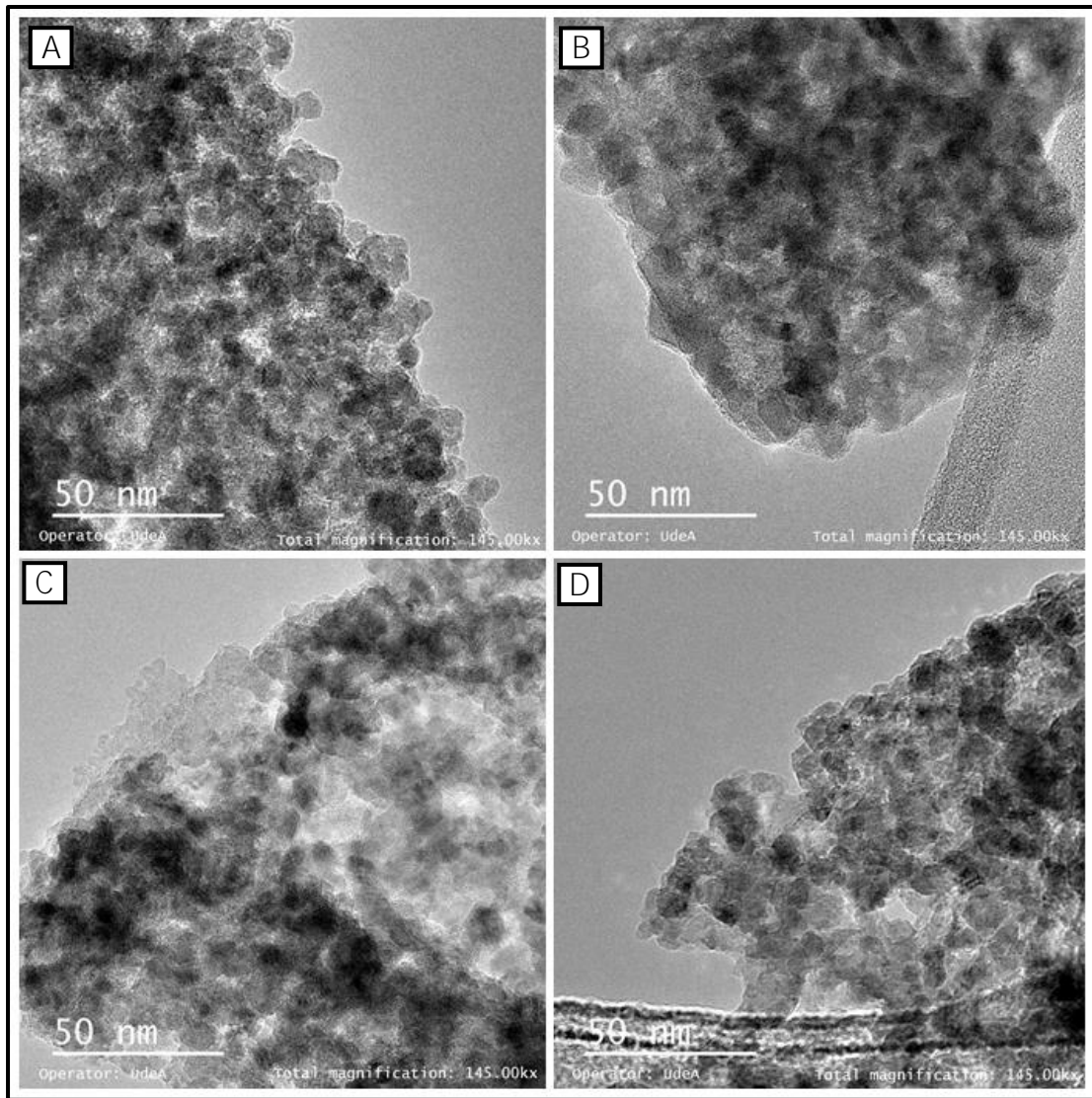


Figura 3-6. Imágenes HR-TEM de (A) 0.6-CoMn AC/MW, (B) 0.6-CoMn AC/T (C) CoMgAl y (D) MnMgAl.

En la Figura 3-7 se representa la distribución del tamaño de partícula, resultante del conteo de más de 300 partículas individuales de diferentes micrografías, de los sólidos ilustrados en la Figura 3-6. La distribución del tamaño de partícula está centrada en 9.3, 11.1, 11.2 y 15.2 nm para los sólidos 0.6-CoMn AC/MW, MnMgAl, CoMgAl y 0.6-CoMn AC/T respectivamente (resultado consistente con el valor aproximado estimado con la ecuación de Scherrer en los difractogramas de rayos X, Tabla 2-2). Estos resultados confirman que la radiación con microondas, en una síntesis por autocombustión, genera una disminución importante del tamaño

de partícula de los materiales finales (0.6-CoMn AC/MW vs. 0.6-CoMn AC/T), lo cual contribuye a que éstos presenten una mejor actividad catalítica.

Por otro lado, se observa que el óxido que incluye Co y Mn como fases activas en la estructura, y que es preparado con la irradiación de MW, presenta menor tamaño de partícula que sus contrapartes con la presencia de un solo metal activo (Co o Mn). Este resultado permite proponer un efecto cooperativo positivo entre el Co y el Mn hacia la mejora de las propiedades dispersivas en catalizadores tipo óxidos mixtos sintetizados por esta metodología.

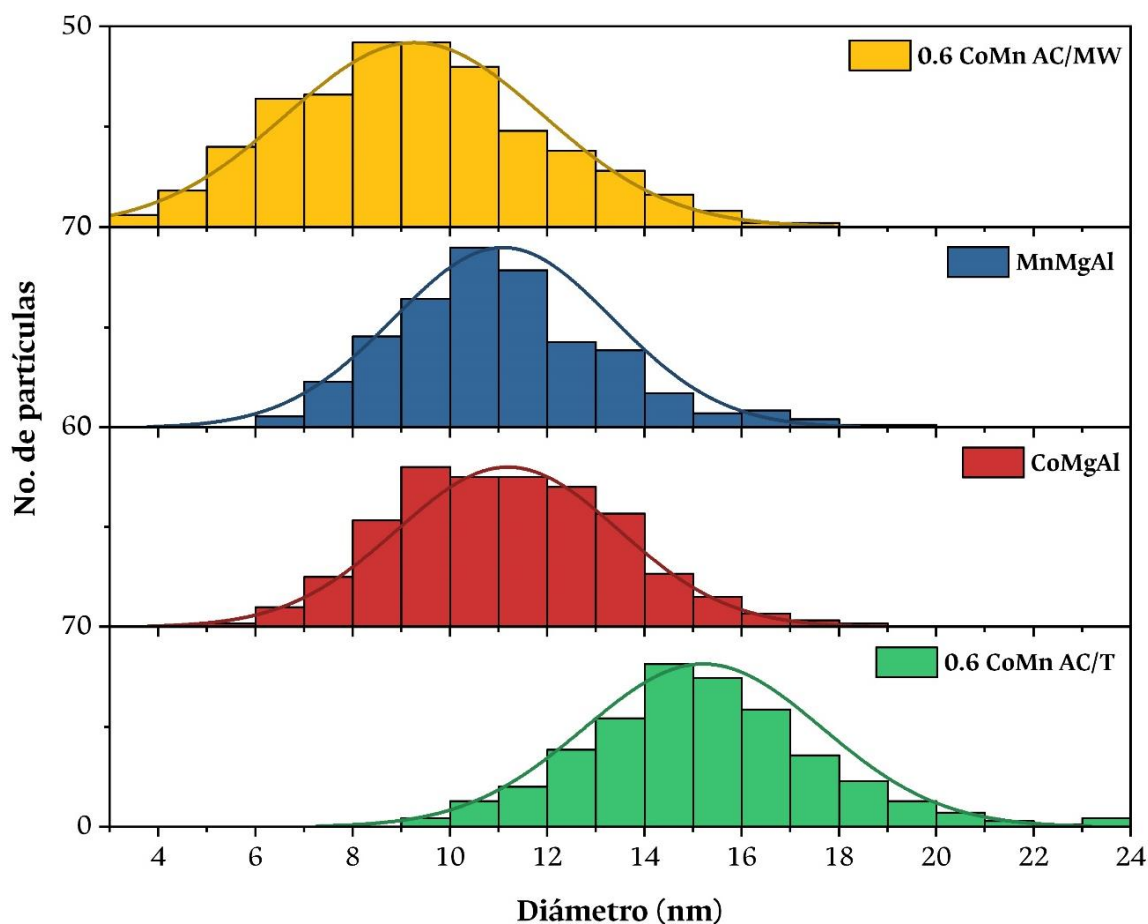


Figura 3-7. Distribución de tamaño de partícula de los sólidos 0.6-CoMn AC/T, CoMgAl, MnMgAl y 0.6-CoMn AC/MW, de abajo hacia arriba.

3.3.2 XPS

Para identificar los estados de oxidación de las especies presentes en la superficie, los catalizadores fueron evaluados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en condiciones de ultra alto vacío. Los ensayos se realizaron en un espectrómetro marca Specs con

un analizador PHOIBOS 150 1D-DLD, usando una fuente monocromática de Al-K α (1486.7 eV, 13 kV, 100 W) con energía de paso de 90 eV para los espectros generales (barriendo todo el rango de energías de enlace) y 20 eV para los espectros de alta resolución (energías específicas de fotoemisión de cada elemento). El paso fue de 1 eV para los espectros generales y de 0.1 eV para los espectros de alta resolución. Se realizaron 20 ciclos de medición para los espectros de alta resolución y 5 para los espectros generales. Todas las posiciones de los picos fueron corregidas respecto a la señal C1s en 284.6 eV.

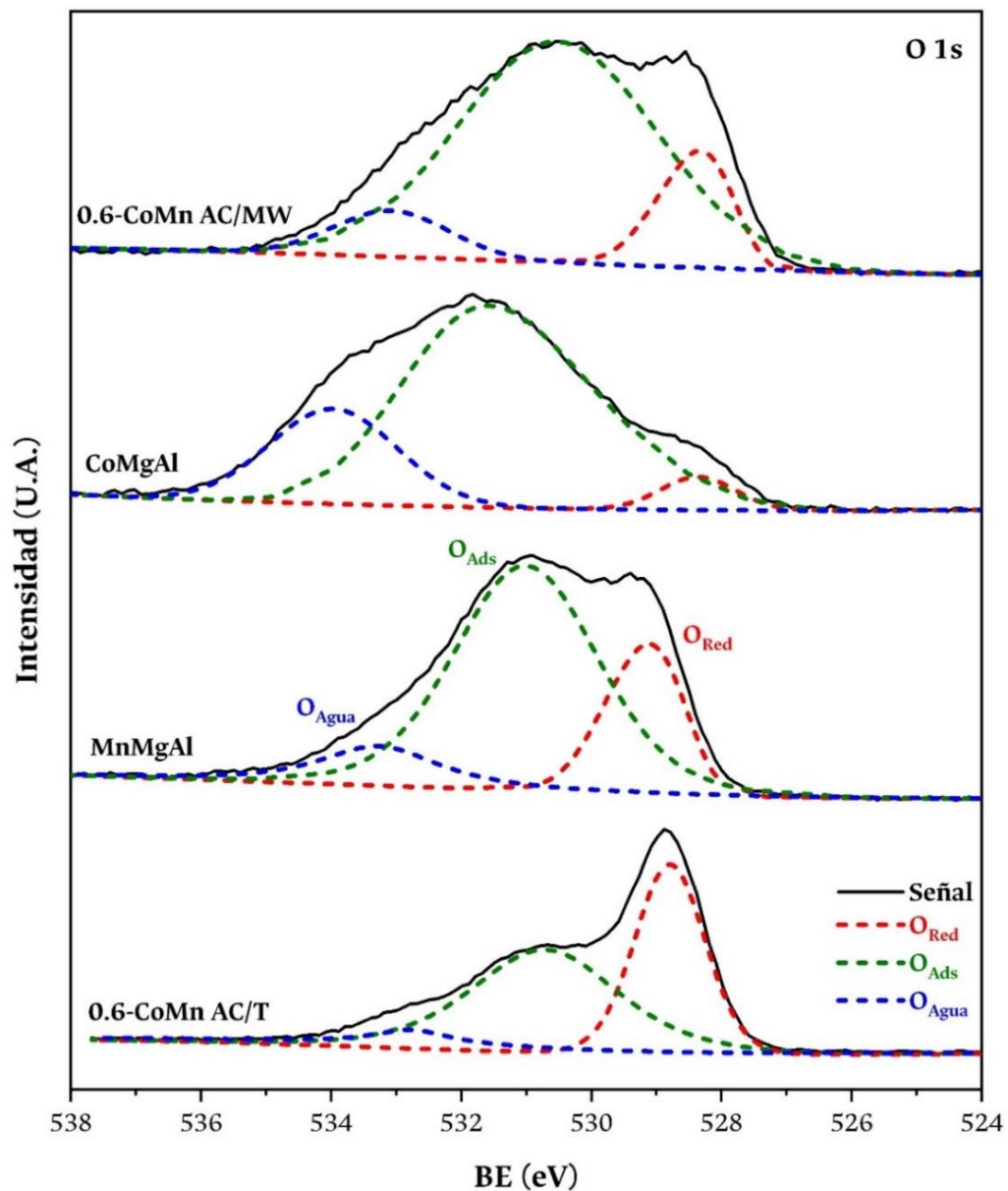


Figura 3-8. Espectro XPS de los fotoelectrones O1s de los sólidos 0.6-CoMn AC/T, MnMgAl, CoMgAl y 0.6-CoMn AC/MW.

En todas las muestras, el perfil de fotoemisión de los electrones 1s del oxígeno (O1s), Figura 3-8, se puede descomponer en tres señales centradas en 528-529, 531-532 y 533-534 eV, las cuales se atribuyen a oxígenos en la superficie de la red: O_{red} (O^{2-}), especies de oxígeno quimisorbidas en vacancias de oxígeno de la superficie: O_{ads} (O^- , O_2^- o O_2^{-2}), y grupos que contienen oxígeno como agua, hidroxilos o carbonatos presentes en la superficie: O_{agua} , respectivamente [94, 212-215].

Las especies O_{ads} han sido reportadas como las especies de oxígeno más activas y juegan un papel fundamental en reacciones de oxidación catalítica [216].

La Tabla 3-4 muestra que la relación O_{ads}/O_{total} , calculada a partir del área bajo la curva de las señales correspondientes a cada tipo de oxígeno empleando el programa Origin 2019 (licencia de la Universidad de Delaware), de los catalizadores evaluados, incrementa en el orden 0.6-CoMn AC/T << CoMgAl < MnMgAl < 0.6-CoMn AC/MW.

Al comparar el sólido sintetizado por AC sin presencia de MW (AC/T) con el sólido en donde se hace intervenir dicha radiación (AC/MW), es evidente que el catalizador preparado por el método asistido con microondas presenta un mayor número de especies de oxígeno adsorbidas en vacancias de oxígeno en la superficie ($O_{ads}/O_{total}=0.76$), lo cual obviamente se asocia con un incremento apreciable en la actividad catalítica en la reacción de oxidación.

Adicionalmente, empleando el mismo método de síntesis (AC y MW), si se comparan los catalizadores con solo Co o Mn con el óxido mixto que involucra los dos metales, es evidente que con este último se alcanza una mayor relación O_{ads}/O_{total} , lo cual nuevamente correlaciona perfectamente con la actividad catalítica de los materiales.

Tabla 3-4. Evaluación por XPS de los niveles O 1s y Co $2p_{3/2}$ de los catalizadores seleccionados.

Sólido	O_{ads}/O_{total} *	Co^{3+}/Co^{2+} **
0.6-CoMn AC/T	0.49	1.47
MnMgAl	0.66	--
CoMgAl	0.72	0.19
0.6-CoMn AC/MW	0.76	1.85

*Cálculo realizado con la relación de áreas bajo la curva de las señales individuales del espectro O 1s.

** Cálculo realizado con la relación de áreas bajo la curva de las señales individuales del espectro Co

$2p_{3/2}$.

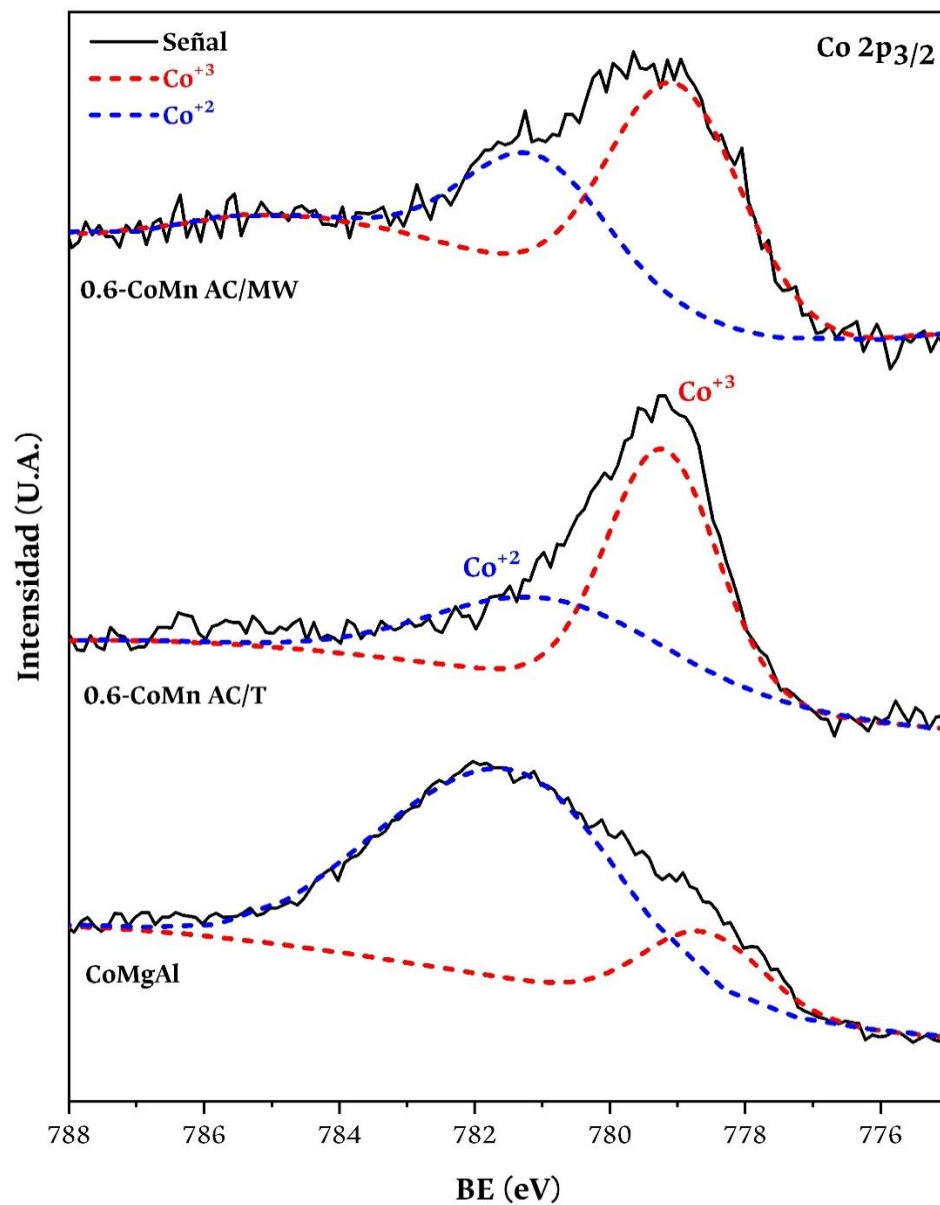


Figura 3-9. Espectro XPS de los fotoelectrones $\text{Co } 2p_{3/2}$ de los sólidos CoMgAl , 0.6-CoMn AC/T y 0.6-CoMn AC/MW .

El espectro de los fotoelectrones de $\text{Co}2p$ presenta dos picos principales, los cuales están asociados a los subniveles $3/2$ y $1/2$, centrados en 780 ($\text{Co } 2p_{3/2}$) y 796 ($\text{Co } 2p_{1/2}$). En la Figura 3-9 se ilustra la señal $\text{Co } 2p_{3/2}$ de los sólidos evaluados por XPS, sin tener en cuenta, por supuesto, el sólido que no contiene Co (MnMgAl). El pico correspondiente a los fotoelectrones del $\text{Co } 2p_{3/2}$ puede verse como la suma de dos componentes centrados en 779 y $781\text{-}782$ eV, atribuibles a especies de Co(III) y Co(II) respectivamente [99, 217]. La presencia de átomos de cobalto con

diferentes estados de oxidación en la superficie de los catalizadores confirma la existencia de especies espinélicas, Co_3O_4 , que son activas en reacciones de oxidación.

En la Tabla 3-4 se observa que la relación $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ en el catalizador que contiene solo Co como especie activa (CoMgAl) es muy baja, por lo que predomina la existencia de especies Co(II). Esta relación en los catalizadores que incluyen Mn, independientemente de la asistencia o no de las MW en el método de síntesis, presenta un valor muy cercano al de la relación nominal de la espinela (2.00), especialmente, para el sólido preparado por autocombustión asistida por microondas. Este resultado permite proponer que la presencia de Mn en los óxidos mixtos de Co-Mg-Al estabiliza la formación de estructuras tipo espinela de Co, en donde predomina la especie Co(III), la cual ha sido reportada como la especie de cobalto más activa en la reacción de oxidación catalítica de tolueno [216, 218].

Con el fin de establecer una correlación entre la caracterización superficial y la actividad catalítica de los materiales en la reacción de oxidación total de tolueno, se determinó la relación entre los T_{50} y T_{90} con el cociente $O_{\text{Ads}}/O_{\text{Tot}}$ de los catalizadores evaluados; los resultados se muestran en la Figura 3-10.

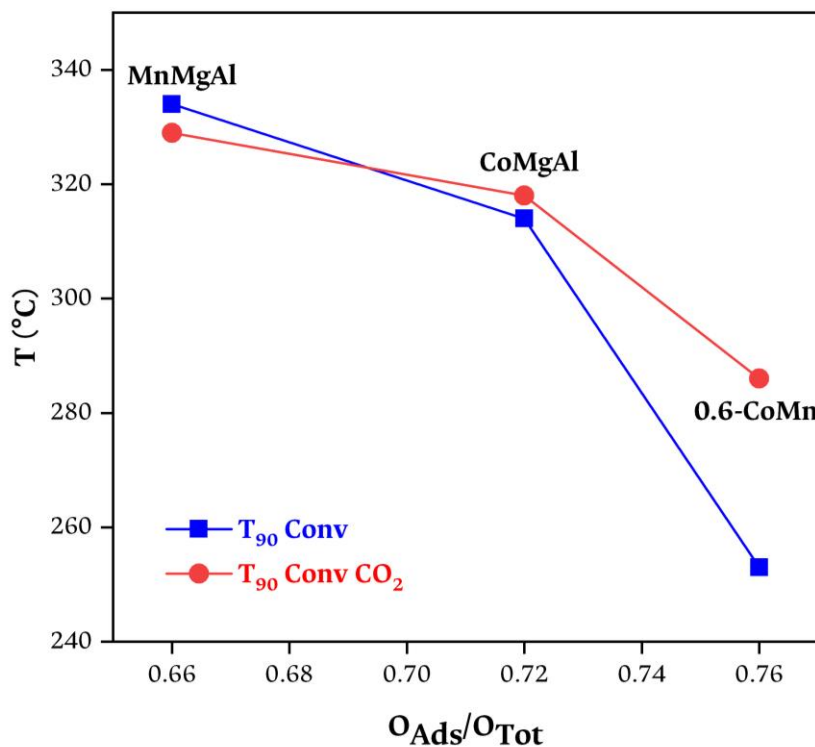


Figura 3-10. Dependencia de las temperaturas del 50 y 90% de conversión, con la relación $O_{\text{Ads}}/O_{\text{Tot}}$.

Es claro que cuanto más importante es la relación $O_{\text{Ads}}/O_{\text{Tot}}$ mayor será la actividad catalítica del material (menores T_{50} y T_{90}). Evidentemente el diseño de un catalizador de oxidación debe estar orientado hacia la obtención de sólidos con excelentes propiedades redox, movilidad de oxígeno en la red y presencia de vacancias de oxígeno en la superficie, lo cual en esta investigación en particular se potencia con el empleo de las MW durante la síntesis de los materiales.

4. Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen al Proyecto Hermes 41779 de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá y al Proyecto Colciencias código 1115-745-58773.

5. Conclusiones

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis exitosa de óxidos mixtos tipo CoMnMgAl por una autocombustión asistida por microondas para la obtención de catalizadores activos en la reacción de oxidación de tolueno. Este método de síntesis constituye una interesante alternativa con respecto a la técnica de autocombustión tradicional, ya que se generan materiales más activos en menores tiempos de síntesis.

Se estableció que la relación molar Co/Mn=0.6, dentro de la metodología de síntesis evaluada, genera el catalizador con menor tamaño de partícula, presencia de fases espinélicas de Co y Mn, y vacancias de oxígeno en la superficie del material.

Estas características contribuyen a que este sistema catalítico presente una conversión total de tolueno muy similar a la alcanzada por catalizadores compuestos de metales nobles impregnados, los cuales son reconocidos por ser los catalizadores más activos en reacciones de oxidación de COVs.

Se determinó que la potencia de irradiación de microondas para asistir la síntesis por autocombustión no es un parámetro determinante en la obtención de sólidos con diferente comportamiento catalítico. Sin embargo, y en términos de ahorro de tiempo y energía, se prefiere emplear una potencia de 100 W para sintetizar óxidos mixtos de Co-Mn-Mg-Al por AC/MW.

La intervención de la radiación MW en la síntesis por AC favorece la disminución del tamaño de agregado y la presencia de especies de oxígeno adsorbidas en la superficie, características que redundan en las mejoras catalíticas del material.

Finalmente, se estableció que la presencia de vapor de agua genera un efecto inhibitorio sobre los sistemas catalíticos sintetizados. Sin embargo, al eliminar el agua del medio de reacción, los catalizadores compuestos por óxidos mixtos tienen la capacidad de recuperar su actividad catalítica.

1. Referencias

- [1] C. Jia, S. Batterman, and C. Godwin, "VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers," *Atmospheric Environment*, vol. 42, pp. 2083-2100, 2008/03/01/ 2008.
- [2] J. Thomas, "Handbook Of Heterogeneous Catalysis. 2., completely revised and enlarged Edition. Vol. 1-8. Edited by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, 04/27 2009.
- [3] H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, M. B. Chang, S. J. Yu, and S. N. Li, "Removal of Volatile Organic Compounds by Single-Stage and Two-Stage Plasma Catalysis Systems: A Review of the Performance Enhancement Mechanisms, Current Status, and Suitable Applications," *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 2216-2227, 2009/04/01 2009.
- [4] U. Pöschl and M. Shiraiwa, "Multiphase Chemistry at the Atmosphere-Biosphere Interface Influencing Climate and Public Health in the Anthropocene," *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 4440-4475, 2015/05/27 2015.
- [5] S. Zhang, J. You, C. Kennes, Z. Cheng, J. Ye, D. Chen, et al., "Current advances of VOCs degradation by bioelectrochemical systems: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 2625-2637, 2018/02/15/ 2018.
- [6] M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review," *Atmospheric Environment*, vol. 140, pp. 117-134, 2016/09/01/ 2016.
- [7] Á. M. d. V. d. A. Universidad Pontificia Bolivariana, "Proyecto Red de Monitoreo de la Calidad del Aire en el Valle de Aburrá, Convenio Marco de Asociación No. 543 de 2008," 2010.
- [8] V. y. D. T.-M. Ministerio de Ambiente, Ministerio de Minas y Energía, Ministerio de Transporte, Ministerio de Protección Social, "Lineamientos para la formulación de la política de prevención y control de la contaminación del aire," D. N. d. P. Consejo Nacional de Política Económica y Social (CONPES), República de Colombia, Ed., ed, 2005.
- [9] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, "Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 370, pp. 167-174, 2013/04/01/ 2013.
- [10] J. Prado-Gonjal and E. Morán, "Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos," *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, vol. 107, pp. 129-136, 04/01 2011.
- [11] J. Mo, Y. Zhang, and Q. Xu, "Effect of water vapor on the by-products and decomposition rate of ppb-level toluene by photocatalytic oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 132-133, pp. 212-218, 2013/03/27/ 2013.

- [12] R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, and K. Eguchi, "Low-temperature methane oxidation over oxide-supported Pd catalysts: inhibitory effect of water vapor," *Applied Catalysis A: General*, vol. 232, pp. 23-28, 2002/06/10/ 2002.
- [13] H. Pan, M. Xu, Z. Li, S. Huang, and C. He, "Catalytic combustion of styrene over copper based catalyst: Inhibitory effect of water vapor," *Chemosphere*, vol. 76, pp. 721-6, 06/01 2009.
- [14] X. Li, L. Wang, Q. Xia, Z. Liu, and Z. Li, "Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor," *Catalysis Communications*, vol. 14, pp. 15-19, 2011/10/25/ 2011.
- [15] M. Esmailirad, M. Zabihi, J. Shayegan, and F. Khorasheh, "Oxidation of Toluene in Humid Air by Metal Oxides Supported on γ -Alumina," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 333, 03/01 2017.
- [16] W. A. Giraldo Aristizabal and M. V. Toro Gómez, "Estimación de la emisión de contaminantes por motocicletas en el valle de aburrá," *Dyna*, vol. 75, pp. 241-250, 2008.
- [17] U. S. E. P. Agency. (2017, 28/10/2017). *Technical Overview of Volatile Organic Compounds*. Available: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#3>
- [18] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattison, and Z. Hao, "Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources," *Chemical Reviews*, vol. 119, pp. 4471-4568, 2019/04/10 2019.
- [19] H.-T. Liao, C. C. K. Chou, J. C. Chow, J. G. Watson, P. K. Hopke, and C.-F. Wu, "Source and risk apportionment of selected VOCs and PM_{2.5} species using partially constrained receptor models with multiple time resolution data," *Environmental Pollution*, vol. 205, pp. 121-130, 2015/10/01/ 2015.
- [20] S. Sillman, "11.11 - Tropospheric Ozone and Photochemical Smog," in *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, H. D. Holland and K. K. Turekian, Eds., ed Oxford: Elsevier, 2014, pp. 415-437.
- [21] R. Carmona-Cabezas, J. Gómez-Gómez, E. Gutiérrez de Ravé, and F. J. Jiménez-Hornero, "Checking complex networks indicators in search of singular episodes of the photochemical smog," *Chemosphere*, vol. 241, p. 125085, 2020/02/01/ 2020.
- [22] J. Widhalm, R. Jaini, J. Morgan, and N. Dudareva, "Rethinking how volatiles are released from plant cells," *Trends in plant science*, vol. 20, 07/16 2015.
- [23] N. Dudareva, F. Negre, D. A. Nagegowda, and I. Orlova, "Plant Volatiles: Recent Advances and Future Perspectives," *Critical Reviews in Plant Sciences*, vol. 25, pp. 417-440, 2006/10/01 2006.
- [24] Z. Klimont, D. G. Streets, S. Gupta, J. Cofala, F. Lixin, and Y. Ichikawa, "Anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds in China," *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 1309-1322, 2002/03/01/ 2002.
- [25] J. Theloke and R. Friedrich, "Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe," *Atmospheric Environment*, vol. 41, pp. 4148-4160, 2007/06/01/ 2007.

- [26] M. Zang, C. Zhao, Y. Wang, and S. Chen, "A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 23, pp. 645-654, 2019/09/01/ 2019.
- [27] Y. Dumanoglu, M. Kara, H. Altiok, M. Odabasi, T. Elbir, and A. Bayram, "Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region," *Atmospheric Environment*, vol. 98, pp. 168-178, 2014/12/01/ 2014.
- [28] U. S. E. P. A. (EPA). (2016, 30/10/2019). *The original list of hazardous air pollutants*. Available: <https://www3.epa.gov/ttn/atw/188polls.html>
- [29] Y. Liu, M. Shao, L. Fu, S. Lu, L. Zeng, and D. Tang, "Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I," *Atmospheric Environment*, vol. 42, pp. 6247-6260, 2008/08/01/ 2008.
- [30] B. Yuan, M. Shao, S. Lu, and B. Wang, "Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China," *Atmospheric Environment*, vol. 44, pp. 1919-1926, 2010/05/01/ 2010.
- [31] **M. Anić, N. Radić, B. Grbić, V. Dondur, L. Damjanović, D. Stoychev, et al.**, "Catalytic activity of Pt catalysts promoted by MnO_x for n-hexane oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 107, pp. 327-332, 2011/09/21/ 2011.
- [32] V. Y. Bychkov, Y. P. Tyulenin, A. Y. Gorenberg, S. Sokolov, and V. N. Korchak, "Evolution of Pd catalyst structure and activity during catalytic oxidation of methane and ethane," *Applied Catalysis A: General*, vol. 485, pp. 1-9, 2014/09/05/ 2014.
- [33] **J. Okal and M. Zawadzki**, "Catalytic combustion of butane on Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, pp. 22-32, 2009/07/03/ 2009.
- [34] H. A. Almukhlifi and R. C. Burns, "The complete oxidation of isobutane over CeO₂ and Au/CeO₂, and the composite catalysts MO_x/CeO₂ and Au/MO_x/CeO₂ (Mn⁺=Mn, Fe, Co and Ni): the effects of gold nanoparticles obtained from n-hexanethiolate-stabilized gold nanoparticles," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 415, pp. 131-143, 2016/05/01/ 2016.
- [35] B. Solsona, T. Garcia, S. Agouram, G. J. Hutchings, and S. H. Taylor, "The effect of gold addition on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for the total oxidation of propane," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, pp. 388-396, 2011/01/14/ 2011.
- [36] M. Narayanappa, V. D. B. C. Dasireddy, and H. B. Friedrich, "Catalytic oxidation of n-octane over cobalt substituted ceria (Ce_{0.90}Co_{0.10}O_{2- δ}) catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 447-448, pp. 135-143, 2012/12/07/ 2012.
- [37] Y. Xie, Y. Guo, Y. Guo, L. Wang, W. Zhan, Y. Wang, et al., "A highly effective Ni-modified MnO_x catalyst for total oxidation of propane: the promotional role of nickel oxide," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 50228-50237, 2016.
- [38] P. Concepción, P. Botella, and J. M. L. Nieto, "Catalytic and FT-IR study on the reaction pathway for oxidation of propane and propylene on V- or Mo-V-based catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 278, pp. 45-56, 2004/12/28/ 2004.

- [39] B. Solsona, T. García, R. Sanchis, M. D. Soriano, M. Moreno, E. Rodríguez-Castellón, et al., "Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method," *Chemical Engineering Journal*, vol. 290, pp. 273-281, 2016/04/15/ 2016.
- [40] D. A. Aguilera, A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, "Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 104, pp. 144-150, 2011/04/27/ 2011.
- [41] M. Guiotto, M. Pacella, G. Perin, A. Iovino, N. Michelon, M. M. Natile, et al., "Washcoating vs. direct synthesis of LaCoO₃ on monoliths for environmental applications," *Applied Catalysis A: General*, vol. 499, pp. 146-157, 2015/06/25/ 2015.
- [42] B. Faure and P. Alphonse, "Co-Mn-oxide spinel catalysts for CO and propane oxidation at mild temperature," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 715-725, 2016/01/01/ 2016.
- [43] Z. Jiang, L. Kong, Z. Chu, L. J. France, T. Xiao, and P. P. Edwards, "Catalytic combustion of propane over mixed oxides derived from Cu_xMg_{3-x}Al hydrotalcites," *Fuel*, vol. 96, pp. 257-263, 2012/06/01/ 2012.
- [44] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, "Cooperative effect of the Co-Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method," *Applied Catalysis A: General*, vol. 492, pp. 48-59, 2015/02/25/ 2015.
- [45] F. Alonso, I. P. Beletskaya, and M. Yus, "Metal-Mediated Reductive Hydrodehalogenation of Organic Halides," *Chemical Reviews*, vol. 102, pp. 4009-4092, 2002/11/01 2002.
- [46] A. Aranzabal, B. Pereda-Ayo, M. P. González-Marcos, J. González-Marcos, R. Lopez-Fonseca, and J. González-Velasco, "State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds," *Chemical Papers*, vol. 68, 09/01 2014.
- [47] J. W. Li, K. L. Pan, S. J. Yu, S. Y. Yan, and M. B. Chang, "Removal of formaldehyde over Mn_xCe_{1-x}O₂ catalysts: Thermal catalytic oxidation versus ozone catalytic oxidation," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, pp. 2546-2553, 2014/12/01/ 2014.
- [48] S. Scirè and L. F. Liotta, "Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 222-246, 2012/08/21/ 2012.
- [49] V. P. Santos, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, "Mixture effects during the oxidation of toluene, ethyl acetate and ethanol over a cryptomelane catalyst," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, pp. 1236-1240, 2011/01/30/ 2011.
- [50] Z. Zhu and R. J. Wu, "The degradation of formaldehyde using a Pt@TiO₂ nanoparticles in presence of visible light irradiation at room temperature," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 50, 01/05 2015.
- [51] Z. Özçelik, G. S. P. Soyulu, and İ. Boz, "Catalytic combustion of toluene over Mn, Fe and Co-exchanged clinoptilolite support," *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, pp. 94-100, 2009/12/01/ 2009.
- [52] S. C. Kim, "The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 91, pp. 285-299, 2002/04/26/ 2002.

- [53] X. Liang, X. Chen, J. Zhang, T. Shi, X. Sun, L. Fan, et al., "Reactivity-based industrial volatile organic compounds emission inventory and its implications for ozone control strategies in China," *Atmospheric Environment*, vol. 162, pp. 115-126, 2017/08/01/ 2017.
- [54] C. Liaud, N. T. Nguyen, R. Nasreddine, and S. Le Calvé, "Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air," *Talanta*, vol. 127, pp. 33-42, 2014/09/01/ 2014.
- [55] C. Lee, Y.-G. Shul, and H. Einaga, "Silver and manganese oxide catalysts supported on mesoporous ZrO₂ nanofiber mats for catalytic removal of benzene and diesel soot," *Catalysis Today*, vol. 281, pp. 460-466, 2017/03/01/ 2017.
- [56] J. Li, W. Tang, G. Liu, W. Li, Y. Deng, J. Yang, et al., "Reduced graphene oxide modified platinum catalysts for the oxidation of volatile organic compounds," *Catalysis Today*, vol. 278, pp. 203-208, 2016/12/01/ 2016.
- [57] S. Zuo, Y. Du, F. Liu, D. Han, and C. Qi, "Influence of ceria promoter on shell-powder-supported Pd catalyst for the complete oxidation of benzene," *Applied Catalysis A: General*, vol. 451, pp. 65-70, 2013/01/31/ 2013.
- [58] Y. Chen, B. Li, Q. Niu, L. Li, J. Kan, S. Zhu, et al., "Combined promoting effects of low-Pd-containing and Cu-doped LaCoO₃ perovskite supported on cordierite for the catalytic combustion of benzene," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, 04/20 2016.
- [59] J. Zeng, X. Liu, J. Wang, H. Lv, and T. Zhu, "Catalytic oxidation of benzene over MnOx/TiO₂ catalysts and the mechanism study," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 408, pp. 221-227, 2015/11/01/ 2015.
- [60] B. Li, Q. Huang, X. K. Yan, X. L. Xu, Y. Qiu, B. Yang, et al., "Low-temperature catalytic combustion of benzene over Ni-Mn/CeO₂/cordierite catalysts," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 2359-2363, 2014/07/25/ 2014.
- [61] Y. Luo, K. Wang, Y. Xu, X. Wang, Q. Qian, and Q. Chen, "Role of Cu species in electrospun CuO-CeO₂ nanofibers for total benzene oxidation," *New J. Chem.*, vol. 39, 11/13 2014.
- [62] Y. Ke and S.-Y. Lai, "Comparison of the catalytic benzene oxidation activity of mesoporous ceria prepared via hard-template and soft-template," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 198, pp. 256-262, 2014/11/01/ 2014.
- [63] A. G. M. da Silva, H. V. Fajardo, R. Balzer, L. F. D. Probst, N. T. Prado, P. H. C. Camargo, et al., "Efficient ceria-silica catalysts for BTX oxidation: Probing the catalytic performance and oxygen storage," *Chemical Engineering Journal*, vol. 286, pp. 369-376, 2016/02/15/ 2016.
- [64] A. Aranda, B. Puertolas, B. Solsona, S. Agouram, R. Murillo, A. Mastral, et al., "Total Oxidation of Naphthalene Using Mesoporous CeO₂ Catalysts Synthesized by Nanocasting from Two Dimensional SBA-15 and Three Dimensional KIT-6 and MCM-48 Silica Templates," *Catalysis Letters*, vol. 134, 01/01 2009.
- [65] Z. Zhao, H. Dai, J. Deng, Y. Du, Y. Liu, and L. Zhang, "Three-dimensionally ordered macroporous La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ}: High-efficiency catalysts for the oxidative removal of toluene," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 163, pp. 131-139, 2012/11/15/ 2012.

- [66] A. Giroir-Fendler, M. Alves-Fortunato, M. Richard, C. Wang, J. A. Díaz, S. Gil, et al., "Synthesis of oxide supported LaMnO_3 perovskites to enhance yields in toluene combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 29-37, 2016/01/01/ 2016.
- [67] D. Li, Y. Fan, Y. Ding, X. Wei, and Y. Xiao, "Preparation of cobalt-copper-aluminum spinel mixed oxides from layered double hydroxides for total oxidation of benzene," *Catalysis Communications*, vol. 88, pp. 60-63, 2017/01/05/ 2017.
- [68] S. Mo, S. Li, J. Li, S. peng, J. Chen, and Y. Chen, "Promotional effects of Ce on the activity of MnAl oxide catalysts derived from hydrotalcites for low temperature benzene oxidation," *Catalysis Communications*, vol. 87, pp. 102-105, 2016/12/05/ 2016.
- [69] C. Gennequin, S. Kouassi, L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, G. Garcon, et al., "Co-Mg-Al oxides issued of hydrotalcite precursors for total oxidation of volatile organic compounds. Identification and toxicological impact of the by-products," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, pp. 494-501, 2010/05/01/ 2010.
- [70] S. Mo, S. Li, J. Li, Y. Deng, S. Peng, J. Chen, et al., "Rich surface Co(III) ions enhanced Co nanocatalyst benzene /toluene oxidation performance derived from CoII/CoIII layered double hydroxide," *Nanoscale*, vol. 8, 08/17 2016.
- [71] J. Ran, H. Qiu, S. Sun, and L. Tian, "Short-term effects of ambient benzene and TEX (toluene, ethylbenzene, and xylene combined) on cardiorespiratory mortality in Hong Kong," *Environment International*, vol. 117, pp. 91-98, 2018/08/01/ 2018.
- [72] O. S. A. H. A. (OSHA). (2017, 31/10/2019). *Occupational Exposure Limits - Toluene*. Available: <https://www.osha.gov/laws-regs/regulations/standardnumber/1910/1910.1000TABLE72>
- [73] J. Li, M. Li, J. Zhang, D. Ye, X. Zhu, and Q. Liao, "A microbial fuel cell capable of converting gaseous toluene to electricity," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 75, pp. 39-46, 2013/06/15/ 2013.
- [74] K.-H. Kim, J. E. Szulejko, N. Raza, V. Kumar, K. Vikrant, D. C. W. Tsang, et al., "Identifying the best materials for the removal of airborne toluene based on performance metrics - A critical review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 241, p. 118408, 2019/12/20/ 2019.
- [75] S. Saqer, D. Kondarides, and X. Verykios, "Catalytic Activity of Supported Platinum and Metal Oxide Catalysts for Toluene Oxidation," *Topics in Catalysis*, vol. 52, pp. 517-527, 05/01 2009.
- [76] H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J. F. Lamonier, and A. Aboukais, "Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation," *Catalysis Today*, vol. 119, pp. 317-320, 2007/01/15/ 2007.
- [77] K. Ji, H. Dai, J. Deng, X. Li, Y. Wang, B. Gao, et al., "A comparative study of bulk and 3DOM-structured Co_3O_4 , $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$: Preparation, characterization, and catalytic activities for toluene combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 447-448, pp. 41-48, 2012/12/07/ 2012.
- [78] G. Li, C. Zhang, Z. Wang, H. Huang, H. Peng, and X. Li, "Fabrication of mesoporous Co_3O_4 oxides by acid treatment and their catalytic performances for toluene oxidation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 550, pp. 67-76, 2018/01/25/ 2018.

- [79] D. Baojuan, L. Shumin, L. Deliang, Z. Ruozhu, L. Jingge, H. Qinglan, et al., "Catalytic oxidation of ethyl acetate and toluene over Cu–Ce–Zr supported ZSM-5/TiO₂ catalysts," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 53852-53859, 2016.
- [80] I. H. Kim, E. J. Park, C. H. Park, S. W. Han, H. O. Seo, and Y. D. Kim, "Activity of catalysts consisting of Fe₂O₃ nanoparticles decorating entire internal structure of mesoporous Al₂O₃ bead for toluene total oxidation," *Catalysis Today*, vol. 295, pp. 56-64, 2017/10/15/ 2017.
- [81] R. Sanchis, J. A. Cecilia, M. D. Soriano, M. I. Vázquez, A. Dejoz, J. M. López Nieto, et al., "Porous clays heterostructures as supports of iron oxide for environmental catalysis," *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 1159-1168, 2018/02/15/ 2018.
- [82] R. Sanchis, D. Alonso-Domínguez, A. Dejoz, M. P. Pico, I. Álvarez-Serrano, T. García, et al., "Eco-Friendly Cavity-Containing Iron Oxides Prepared by Mild Routes as Very Efficient Catalysts for the Total Oxidation of VOCs," *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 11, p. 1387, 2018.
- [83] X. Li, H. Dai, J. Deng, Y. Liu, S. Xie, Z. Zhao, et al., "Au/3DOM LaCoO₃: High-performance catalysts for the oxidation of carbon monoxide and toluene," *Chemical Engineering Journal*, vol. 228, pp. 965-975, 07/01 2013.
- [84] "Chapter IV: General Trends in the Mechanisms of Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 15, G. I. Golodets, Ed., ed: Elsevier, 1983, pp. 104-125.
- [85] L. Wang, C. Zhang, H. Huang, X. Li, W. Zhang, M. Lu, et al., "Catalytic oxidation of toluene over active MnOx catalyst prepared via an alkali-promoted redox precipitation method," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 118, pp. 605-619, 2016/08/01 2016.
- [86] J. Li, L. Li, W. Cheng, F. Wu, X. Lu, and Z. Li, "Controlled synthesis of diverse manganese oxide-based catalysts for complete oxidation of toluene and carbon monoxide," *Chemical Engineering Journal*, vol. 244, pp. 59-67, 2014/05/15/ 2014.
- [87] J. Li, L. Li, F. Wu, L. Zhang, and X. Liu, "Dispersion-precipitation synthesis of nanorod Mn₃O₄ with high reducibility and the catalytic complete oxidation of air pollutants," *Catalysis Communications*, vol. 31, pp. 52-56, 2013/01/10/ 2013.
- [88] G. Cheng, L. Yu, B. Lan, M. Sun, T. Lin, Z. Fu, et al., "Controlled synthesis of α-MnO₂ nanowires and their catalytic performance for toluene combustion," *Materials Research Bulletin*, vol. 75, pp. 17-24, 2016/03/01/ 2016.
- [89] W. Si, Y. Wang, Y. Peng, X. Li, K. Li, and J. Li, "A high-efficiency γ-MnO₂-like catalyst in toluene combustion," *Chemical Communications*, vol. 51, pp. 14977-14980, 2015.
- [90] Y. Liao, M. Fu, L. Chen, J. Wu, B. Huang, and D. Ye, "Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn–Ce mixed oxides," *Catalysis Today*, vol. 216, pp. 220-228, 2013/11/01/ 2013.
- [91] D. Yu, Y. Liu, and Z. Wu, "Low-temperature catalytic oxidation of toluene over mesoporous MnOx–CeO₂/TiO₂ prepared by sol–gel method," *Catalysis Communications*, vol. 11, pp. 788-791, 2010/03/31/ 2010.

- [92] Y. Liu, H. Dai, J. Deng, L. Zhang, Z. Zhao, X. Li, et al., "Controlled Generation of Uniform Spherical LaMnO_3 , LaCoO_3 , Mn_2O_3 , and Co_3O_4 Nanoparticles and Their High Catalytic Performance for Carbon Monoxide and Toluene Oxidation," *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 8665-8676, 2013/08/05 2013.
- [93] M. Alifanti, M. Florea, G. Filotti, V. Kuncser, V. Cortes-Corberan, and V. I. Parvulescu, "In situ structural changes during toluene complete oxidation on supported EuCoO_3 monitored with ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy," *Catalysis Today*, vol. 117, pp. 329-336, 2006/09/30/ 2006.
- [94] X. Weng, W. L. Wang, Q. Meng, and Z. Wu, "An ultrafast approach for the syntheses of defective nanosized lanthanide perovskites for catalytic toluene oxidation," *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, pp. 4364-4372, 2018.
- [95] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J. P. Deloume, and P. Vernoux, " $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ perovskites prepared by sol-gel method: Characterization and relationships with catalytic properties for total oxidation of toluene," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, pp. 438-447, 2009/05/20/ 2009.
- [96] S. Jiang and S. Song, "Enhancing the performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ for the catalytic combustion of toluene by tuning the surface structures of CNTs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 140-141, pp. 1-8, 2013/08/01/ 2013.
- [97] L.-Y. Lin and H. Bai, "Salt-induced formation of hollow and mesoporous $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ spheres and their catalytic behavior in toluene oxidation," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 24304-24313, 2016.
- [98] Q. H. Xia, K. Hidajat, and S. Kawi, "Adsorption and catalytic combustion of aromatics on platinum-supported MCM-41 materials," *Catalysis Today*, vol. 68, pp. 255-262, 2001/07/01/ 2001.
- [99] Y. Jiang, S. Xie, H. Yang, J. Deng, Y. Liu, and H. Dai, " $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Au}/3\text{DOM La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$: High-performance catalysts for toluene oxidation," *Catalysis Today*, vol. 281, pp. 437-446, 2017/03/01/ 2017.
- [100] "Decreto-Ley 2811 de 18 de Diciembre de 1974," P. d. I. R. d. Colombia, Ed., ed. República de Colombia, 1974.
- [101] "Resolución No. 2254 del 01 de noviembre de 2017," M. d. A. y. D. Sostenible, Ed., ed. República de Colombia, 2017.
- [102] S. Behar, N.-A. Gómez-Mendoza, M.-Á. Gómez-García, D. Świerczyński, F. Quignard, and N. Tanchoux, "Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu-Mn spinels prepared via an alginate route," *Applied Catalysis A: General*, vol. 504, pp. 203-210, 2015/09/05/ 2015.
- [103] K. L. Pan, G. T. Pan, S. Chong, and M. B. Chang, "Removal of VOCs from gas streams with double perovskite-type catalysts," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 69, pp. 205-216, 2018/07/01/ 2018.
- [104] J. M. Gatica, J. Castiglioni, C. de los Santos, M. P. Yeste, G. Cifredo, M. Torres, et al., "Use of pillared clays in the preparation of washcoated clay honeycomb monoliths as support of manganese catalysts for the total oxidation of VOCs," *Catalysis Today*, vol. 296, pp. 84-94, 2017/11/01/ 2017.

- [105] D. Widmann and R. J. Behm, "Dynamic surface composition in a Mars-van Krevelen type reaction: CO oxidation on Au/TiO₂," *Journal of Catalysis*, vol. 357, pp. 263-273, 2018/01/01/ 2018.
- [106] K. Everaert and J. Baeyens, "Catalytic combustion of volatile organic compounds," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 109, pp. 113-139, 2004/06/18/ 2004.
- [107] E. V. Boikov, M. V. Vishnetskaya, A. N. Emel'yanov, I. S. Tomskii, and N. V. Shcherbakov, "The selective catalytic oxidation of toluene," *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, vol. 82, pp. 2233-2237, 2008/12/01 2008.
- [108] S. L. T. Andersson, "Reaction networks in the catalytic vapor-phase oxidation of toluene and xylenes," *Journal of Catalysis*, vol. 98, pp. 138-149, 1986/03/01/ 1986.
- [109] J. Kujawa, S. Cerneaux, and W. Kujawski, "Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 474, pp. 11-19, 2015/01/15/ 2015.
- [110] E. C. Moretti, "Reduce VOC and HAP emissions," *Chemical Engineering Progress*, vol. 98, pp. 30-40, 06/01 2002.
- [111] S. A. C. Carabineiro, X. Chen, O. Martynyuk, N. Bogdanchikova, M. Avalos-Borja, A. Pestryakov, et al., "Gold supported on metal oxides for volatile organic compounds total oxidation," *Catalysis Today*, vol. 244, pp. 103-114, 2015/04/15/ 2015.
- [112] X. Chen, S. A. C. Carabineiro, P. B. Tavares, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, "Catalytic oxidation of ethyl acetate over La-Co and La-Cu oxides," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 344-355, 2014/03/01/ 2014.
- [113] M. Konsolakis, S. A. C. Carabineiro, P. B. Tavares, and J. L. Figueiredo, "Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce_{1-x}Sm_xO₈ mixed oxides," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 261, pp. 512-521, 2013/10/15/ 2013.
- [114] P.-O. Larsson and A. Andersson, "Complete Oxidation of CO, Ethanol, and Ethyl Acetate over Copper Oxide Supported on Titania and Ceria Modified Titania," *Journal of Catalysis*, vol. 179, pp. 72-89, 1998/10/01/ 1998.
- [115] S. S. T. Bastos, J. J. M. Órfão, M. M. A. Freitas, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, "Manganese oxide catalysts synthesized by exotemplating for the total oxidation of ethanol," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, pp. 30-37, 2009/11/25/ 2009.
- [116] L. F. Liotta, "Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, pp. 403-412, 2010/10/20/ 2010.
- [117] N. Radic, B. Grbic, and A. Terlecki-Baricevic, "Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al₂O₃ catalysts: Platinum crystallite size effect," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 50, pp. 153-159, 2004/07/08/ 2004.
- [118] D. Delimaris and T. Ioannides, "VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, pp. 303-312, 2008/10/25/ 2008.
- [119] J. I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, and J. R. González-Velasco, "Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, pp. 191-200, 2006/06/06/ 2006.

- [120] T. Garcia, B. Solsona, and S. H. Taylor, "The Oxidative Destruction of Hydrocarbon Volatile Organic Compounds Using Palladium–Vanadia–Titania Catalysts," *Catalysis Letters*, vol. 97, pp. 99-103, 2004/08/01 2004.
- [121] P. M. Heynderickx, J. W. Thybaut, H. Poelman, D. Poelman, and G. B. Marin, "The total oxidation of propane over supported Cu and Ce oxides: A comparison of single and binary metal oxides," *Journal of Catalysis*, vol. 272, pp. 109-120, 2010/05/25/ 2010.
- [122] W. B. Li, J. X. Wang, and H. Gong, "Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts," *Catalysis Today*, vol. 148, pp. 81-87, 2009/10/30/ 2009.
- [123] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi, and K. Eguchi, "Catalytic abatement of acetaldehyde over oxide-supported precious metal catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 78, pp. 158-165, 2008/01/17/ 2008.
- [124] F. Wyrwalski, J. F. Lamonier, M. J. Perez-Zurita, S. Siffert, and A. Aboukais, "Influence of the Ethylenediamine Addition on the Activity, Dispersion and Reducibility of Cobalt Oxide Catalysts Supported over ZrO₂ for Complete VOC Oxidation," *Catalysis Letters*, vol. 108, pp. 87-95, 2006/04/01 2006.
- [125] S. H. Taylor, C. S. Heneghan, G. J. Hutchings, and I. D. Hudson, "The activity and mechanism of uranium oxide catalysts for the oxidative destruction of volatile organic compounds," *Catalysis Today*, vol. 59, pp. 249-259, 2000/06/25/ 2000.
- [126] W. Tang, X. Wu, S. Li, W. Li, and Y. Chen, "Porous Mn–Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs," *Catalysis Communications*, vol. 56, pp. 134–138, 11/01 2014.
- [127] **M. Răciulete, G. Layrac, F. Papa, C. Negrilă, D. Tichit, and I.-C. Marcu**, "Influence of Mn content on the catalytic properties of Cu-(Mn)-Zn-Mg-Al mixed oxides derived from LDH precursors in the total oxidation of methane," *Catalysis Today*, vol. 306, pp. 276-286, 2018/05/15/ 2018.
- [128] S. C. Kim and W. G. Shim, "Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 98, pp. 180-185, 2010/08/01/ 2010.
- [129] A. V. Salker and R. K. Kunkalekar, "Palladium doped manganese dioxide catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation," *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 1776-1780, 2009/07/25/ 2009.
- [130] Q. Liu, L.-C. Wang, M. Chen, Y. Cao, H.-Y. He, and K.-N. Fan, "Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane," *Journal of Catalysis*, vol. 263, pp. 104-113, 2009/04/01/ 2009.
- [131] M. Konsolakis, S. A. C. Carabineiro, G. E. Marnellos, M. F. Asad, O. S. G. P. Soares, M. F. R. Pereira, et al., "Effect of cobalt loading on the solid state properties and ethyl acetate oxidation performance of cobalt-cerium mixed oxides," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 496, pp. 141-149, 2017/06/15/ 2017.
- [132] M. Tsvetkov, J. Zaharieva, G. Issa, Z. Cherkezova-Zheleva, M. Nedyalkov, D. Paneva, et al., "Cobalt ferrite modified with Hf(IV) as a catalyst for oxidation of ethyl acetate," *Catalysis Today*, 2019/06/03/ 2019.

- [133] W. Tang, X. Wu, S. Li, W. Li, and Y. Chen, "Porous Mn-Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs," *Catalysis Communications*, vol. 56, pp. 134-138, 2014/11/05/ 2014.
- [134] A. Pérez, R. Molina, and S. Moreno, "Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors," *Applied Catalysis A: General*, vol. 477, pp. 109-116, 2014/05/05/ 2014.
- [135] H. M. S. Al-Aani, E. Iro, P. Chirra, I. Fechete, M. Badea, C. Negrilă, et al., "Cu_xCeMgAlO mixed oxide catalysts derived from multicationic LDH precursors for methane total oxidation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 586, p. 117215, 2019/09/25/ 2019.
- [136] K. V. Manukyan, "Solution Combustion Synthesis of Catalysts," in *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, I. P. Borovinskaya, A. A. Gromov, E. A. Levashov, Y. M. Maksimov, A. S. Mukasyan, and A. S. Rogachev, Eds., ed Amsterdam: Elsevier, 2017, pp. 347-348.
- [137] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V. K. Pareek, and S. Wang, "A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design," *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, pp. 537-559, 2017/02/15/ 2017.
- [138] F. Zhang, Y. Zhang, L. Yuan, K. A. M. Gasem, J. Chen, F. Chiang, et al., "Synthesis of Cu/Zn/Al/Mg catalysts on methanol production by different precipitation methods," *Molecular Catalysis*, vol. 441, pp. 190-198, 2017/11/01/ 2017.
- [139] A. Afshar Taromi and S. Kaliaguine, "Hydrodeoxygenation of triglycerides over reduced **mesostructured Ni/γ**-alumina catalysts prepared via one-pot sol-gel route for green diesel production," *Applied Catalysis A: General*, vol. 558, pp. 140-149, 2018/05/25/ 2018.
- [140] A. V. Nakhate and G. D. Yadav, "Cu₂O nanoparticles supported hydrothermal carbon microspheres as catalyst for propargylamine synthesis," *Molecular Catalysis*, vol. 451, pp. 209-219, 2018/05/01/ 2018.
- [141] K. Urasaki, S. Kado, A. Kiryu, K.-i. Imagawa, K. Tomishige, R. Horn, et al., "Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of natural gas using ceramic foam catalyst," *Catalysis Today*, vol. 299, pp. 219-228, 2018/01/01/ 2018.
- [142] Z. Wang, Q. Zhang, X. Lu, S. Chen, and C. Liu, "Ru-Zn catalysts for selective hydrogenation of benzene using coprecipitation in low alkalinity," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 36, pp. 400-407, 2015/03/01/ 2015.
- [143] O. H. Laguna, M. A. Centeno, M. Boutonnet, and J. A. Odriozola, "Au-supported on Fe-doped ceria solids prepared in water-in-oil microemulsions: Catalysts for CO oxidation," *Catalysis Today*, vol. 278, pp. 140-149, 2016/12/01/ 2016.
- [144] M. Schubert, L. Schubert, A. Thomé, L. Kiewidt, C. Rosebrock, J. Thöming, et al., "Coatings of active and heat-resistant cobalt-aluminium xerogel catalysts," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 477, pp. 64-73, 2016/09/01/ 2016.
- [145] J. C. Toniolo, A. S. Takimi, and C. P. Bergmann, "Nanostructured cobalt oxides (Co₃O₄ and CoO) and metallic Co powders synthesized by the solution combustion method," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, pp. 672-676, 2010/06/01/ 2010.

- [146] K. H. Wu, Y. C. Chang, and G. P. Wang, "Preparation of NiZn ferrite/SiO₂ nanocomposite powders by sol-gel auto-combustion method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 269, pp. 150-155, 2004/02/01/ 2004.
- [147] K. V. Manukyan, A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A. S. Rogachev, E. E. Wolf, et al., "Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 24417-24427, 2013/11/21 2013.
- [148] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, "Catalytic oxidation of VOCs on MnMgAlOx mixed oxides obtained by auto-combustion," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 398, pp. 358-367, 2015/03/01/ 2015.
- [149] A. Mukasyan and P. Dinka, "Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials," *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 16, pp. 23-35, 03/01 2007.
- [150] K. Patil, M. S. Hegde, T. Rattan, and S. T. Aruna, "Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications," 01/01 2008.
- [151] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, and V. Specchia, "Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion," *Catalysis Today*, vol. 83, pp. 199-211, 2003/08/15/ 2003.
- [152] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, "Effect of Mg and Al on manganese oxides as catalysts for VOC oxidation," *Molecular Catalysis*, vol. 443, pp. 117-124, 2017/12/01/ 2017.
- [153] S. Z. Qiao, J. Liu, and G. Q. Max Lu, "Chapter 21 - Synthetic Chemistry of Nanomaterials," in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, R. Xu and Y. Xu, Eds., ed Amsterdam: Elsevier, 2017, pp. 613-640.
- [154] J. C. Fariñas, R. Moreno, A. Pérez, M. A. García, M. García-Hernández, M. D. Salvador, et al., "Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 2360-2368, 2018/05/01/ 2018.
- [155] A. Mirzaei and G. Neri, "Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 237, pp. 749-775, 2016/12/01/ 2016.
- [156] S. A. Klein, "An Explanation for Observed Compression Ratios in Internal Combustion Engines," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 113, pp. 511-513, 1991.
- [157] M. B. Alonso, "La emisión de aerosoles de partículas y gases en motores de diésel," *Seguridad y Salud en el Trabajo*, vol. 73, pp. 14-26, 2013.
- [158] S. M. Saqer, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Catalytic oxidation of toluene over **binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃**," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, pp. 275-286, 2011/04/05/ 2011.
- [159] S. Zhang, X.-S. Li, B. Chen, X. Zhu, C. Shi, and A.-M. Zhu, "CO Oxidation Activity at Room Temperature over Au/CeO₂ Catalysts: Disclosure of Induction Period and Humidity Effect," *ACS Catalysis*, vol. 4, pp. 3481-3489, 2014/10/03 2014.
- [160] N. An, Q. Yu, G. Liu, S. Li, M. Jia, and W. Zhang, "Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over supported Pt/Fe₂O₃ catalysts prepared by colloid-deposition method," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, pp. 1392-1397, 2011/02/28/ 2011.

- [161] H. Flaschka, "Complexation in analytical chemistry (Ringbom, Anders)," *Journal of Chemical Education*, vol. 41, p. A474, 1964/06/01 1964.
- [162] S. Li, H. Wang, W. Li, X. Wu, W. Tang, and Y. Chen, "Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 166-167, pp. 260-269, 2015/05/01/ 2015.
- [163] J. Zhu and S. L. T. Andersson, "Effect of water on the catalytic oxidation of toluene over vanadium oxide catalysts," *Applied Catalysis*, vol. 53, pp. 251-262, 1989/09/01/ 1989.
- [164] S. Xie, J. Deng, Y. Liu, Z. Zhang, H. Yang, Y. Jiang, et al., "Excellent catalytic performance, thermal stability, and water resistance of 3DOM Mn₂O₃-supported Au-Pd alloy nanoparticles for the complete oxidation of toluene," *Applied Catalysis A: General*, vol. 507, pp. 82-90, 2015/10/25/ 2015.
- [165] B.-b. Chen, X.-b. Zhu, M. Crocker, Y. Wang, and C. Shi, "FeO_x-supported gold catalysts for catalytic removal of formaldehyde at room temperature," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 154-155, pp. 73-81, 2014/07/01/ 2014.
- [166] E. J. Park, H. O. Seo, and Y. D. Kim, "Influence of humidity on the removal of volatile organic compounds using solid surfaces," *Catalysis Today*, vol. 295, pp. 3-13, 2017/10/15/ 2017.
- [167] S. Li, M. Jia, J. Gao, P. Wu, M. Yang, S. Huang, et al., "Infrared Studies of the Promoting Role of Water on the Reactivity of Pt/FeO_x Catalyst in Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 2483-2490, 2015/02/05 2015.
- [168] H. Huang, X. Ye, H. Huang, L. Zhang, and D. Y. C. Leung, "Mechanistic study on formaldehyde removal over Pd/TiO₂ catalysts: Oxygen transfer and role of water vapor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 230, pp. 73-79, 2013/08/15/ 2013.
- [169] Z. Abdelouahab-Reddam, R. E. Mail, F. Coloma, and A. Sepúlveda-Escribano, "Platinum supported on highly-dispersed ceria on activated carbon for the total oxidation of VOCs," *Applied Catalysis A: General*, vol. 494, pp. 87-94, 2015/03/25/ 2015.
- [170] S. Xie, H. Dai, J. Deng, H. Yang, W. Han, H. Arandiyan, et al., "Preparation and high catalytic performance of Au/3DOM Mn₂O₃ for the oxidation of carbon monoxide and toluene," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 279, pp. 392-401, 08/01 2014.
- [171] E. J. Park, J. H. Lee, K.-D. Kim, D. H. Kim, M.-G. Jeong, and Y. D. Kim, "Toluene oxidation catalyzed by NiO/SiO₂ and NiO/TiO₂/SiO₂: Towards development of humidity-resistant catalysts," *Catalysis Today*, vol. 260, pp. 100-106, 2016/02/01/ 2016.
- [172] J. Chi-Sheng Wu and T.-Y. Chang, "VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports," *Catalysis Today*, vol. 44, pp. 111-118, 1998/09/30/ 1998.
- [173] F. Deganello and A. K. Tyagi, "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 64, pp. 23-61, 2018/06/01/ 2018.
- [174] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, J.-R. Ding, K.-S. Kim, K. V. Manukyan, and A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures:

- Current trends and future perspectives," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 63, pp. 79-118, 2017/11/01/ 2017.
- [175] S. Specchia, G. Ercolino, S. Karimi, C. Italiano, and A. Vita, "Solution combustion synthesis for preparation of structured catalysts: A mini-review on process intensification for energy applications and pollution control," *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 26, pp. 166-186, 2017/07/01 2017.
- [176] S. T. Aruna and A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 12, pp. 44-50, 2008/06/01/ 2008.
- [177] A. Khort, K. Podbolotov, R. Serrano-García, and Y. K. Gun'ko, "One-step solution combustion synthesis of pure Ni nanopowders with enhanced coercivity: The fuel effect," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 253, pp. 270-276, 2017/09/01/ 2017.
- [178] T. Pine, X. Lu, D. Mumm, G. Samuelsen, and J. Brouwer, "Emission of Pollutants from Glycine-Nitrate Combustion Synthesis Processes," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 3735-3740, 10/19 2007.
- [179] K. Podbolotov, A. Khort, A. Tarasov, G. Trusov, S. Roslyakov, and A. Mukasyan, "Solution Combustion Synthesis of Copper Nanopowders: The Fuel Effect," *Combustion Science and Technology*, p. null, 06/08 2017.
- [180] S. Specchia, C. Galletti, and V. Specchia, "Solution Combustion Synthesis as intriguing technique to quickly produce performing catalysts for specific applications," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 175, E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens, and P. Ruiz, Eds., ed: Elsevier, 2010, pp. 59-67.
- [181] S. Hadke, M. T. Kalimila, S. Rathkanthiwar, S. Gour, R. Sonkusare, and A. Ballal, "Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline nickel oxide powders," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 14949-14957, 2015/12/01/ 2015.
- [182] G. Mitran, S. Chen, and D.-K. Seo, "Role of oxygen vacancies and Mn^{4+}/Mn^{3+} ratio in oxidation and dry reforming over cobalt-manganese spinel oxides," *Molecular Catalysis*, p. 110704, 2019/11/09/ 2019.
- [183] Z. Chen, S. Wang, W. Liu, X. Gao, D. Gao, M. Wang, et al., "Morphology-dependent performance of Co_3O_4 via facile and controllable synthesis for methane combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 525, pp. 94-102, 2016/09/05/ 2016.
- [184] R. Itteboina and T. K. Sau, "Sol-gel synthesis and characterizations of morphology-controlled Co_3O_4 particles," *Materials Today: Proceedings*, vol. 9, pp. 458-467, 2019/01/01/ 2019.
- [185] S. Carbonin, F. Martignago, G. Menegazzo, and A. Dal Negro, "X-ray single-crystal study of spinels: in situ heating," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 29, pp. 503-514, 2002/09/01 2002.
- [186] F. Bosi, U. Hälenius, G. B. Andreozzi, H. Skogby, and S. Lucchesi, "Structural refinement and crystal chemistry of Mn-doped spinel: A case for tetrahedrally coordinated Mn^{3+} in an oxygen-based structure," *American Mineralogist*, vol. 92, pp. 27-33, 2007.
- [187] G. I. Golodets, "Chapter XXI: The Oxidation of Aromatic Hydrocarbons," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 15, G. I. Golodets, Ed., ed: Elsevier, 1983, pp. 650-742.

- [188] J.-J. Li, S.-C. Cai, E.-Q. Yu, B. Weng, X. Chen, J. Chen, et al., "Efficient infrared light promoted degradation of volatile organic compounds over photo-thermal responsive Pt-rGO-TiO₂ composites," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 233, pp. 260-271, 2018/10/05/ 2018.
- [189] E. Yu, J. Li, J. Chen, J. Chen, Z. Hong, and H. Jia, "Enhanced photothermal catalytic degradation of toluene by loading Pt nanoparticles on manganese oxide: photoactivation of lattice oxygen," *Journal of Hazardous Materials*, p. 121800, 2019/11/30/ 2019.
- [190] S. S. Jamali, D. Singh, H. Tavakkoli, F. Kaveh, and T. Tabari, "Microwave-assisted synthesis of nanostructured perovskite-type oxide with efficient photocatalytic activity against organic reactants in gaseous and aqueous phases," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 64, pp. 47-54, 2017/06/15/ 2017.
- [191] W. Walerczyk and M. Zawadzki, "Structural and catalytic properties of Pt/ZnAl₂O₄ as catalyst for VOC total oxidation," *Catalysis Today*, vol. 176, pp. 159-162, 2011/11/01/ 2011.
- [192] A. Kaddouri and S. Ifrah, "Microwave-assisted synthesis of La_{1-x}BxMnO_{3.15} (B=Sr, Ag; x=0 or 0.2) via manganese oxides susceptors and their activity in methane combustion," *Catalysis Communications*, vol. 7, pp. 109-113, 2006/02/01/ 2006.
- [193] **N. Miniajłuk, J. Trawczyński, and M. Zawadzki, "Properties and catalytic performance for propane combustion of LaMnO₃ prepared under microwave-assisted glycothermal conditions: Effect of solvent diols,"** *Applied Catalysis A: General*, vol. 531, pp. 119-128, 2017/02/05/ 2017.
- [194] X. Fei, S. Cao, W. Ouyang, Y. Wen, H. Wang, and Z. Wu, "A convenient synthesis of core-shell Co₃O₄@ZSM-5 catalysts for the total oxidation of dichloromethane (CH₂Cl₂)," *Chemical Engineering Journal*, p. 123411, 2019/11/07/ 2019.
- [195] Y. Liao, L. He, M. Zhao, and D. Ye, "Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of ceria nanorods and their catalytic properties for toluene oxidation," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 5054-5060, 2017/10/01/ 2017.
- [196] C. A. Serhal, I. Mallard, C. Poupin, M. Labaki, S. Siffert, and R. Cousin, "Ultraquick synthesis of hydrotalcite-like compounds as efficient catalysts for the oxidation of volatile organic compounds," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, pp. 993-1000, 2018/11/01/ 2018.
- [197] C. A. Serhal, I. Mallard, C. Poupin, M. Labaki, S. Siffert, and R. Cousin, "Effect of Microwave Irradiation Parameters on Co/Fe Hydrotalcite Nanocatalysts for the Total Oxidation of VOCs," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2019, pp. 3218-3227, 2019.
- [198] J.-R. Li, F.-K. Wang, C. He, C. Huang, and H. Xiao, "Catalytic total oxidation of toluene over carbon-supported CuCo oxide catalysts derived from Cu-based metal organic framework," *Powder Technology*, vol. 363, pp. 95-106, 2020/03/01/ 2020.
- [199] Y. Luo, D. Lin, Y. Zheng, X. Feng, Q. Chen, K. Zhang, et al., "MnO₂ nanoparticles encapsulated in spheres of Ce-Mn solid solution: Efficient catalyst and good water tolerance for low-temperature toluene oxidation," *Applied Surface Science*, vol. 504, p. 144481, 2020/02/28/ 2020.

- [200] C. Zhang, H. Huang, G. Li, L. Wang, L. Song, and X. Li, "Zeolitic acidity as a promoter for the catalytic oxidation of toluene over $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ catalysts," *Catalysis Today*, vol. 327, pp. 374-381, 2019/05/01/ 2019.
- [201] C. Zhang, C. Wang, H. Huang, K. Zeng, Z. Wang, H.-p. Jia, et al., "Insights into the size and structural effects of zeolitic supports on gaseous toluene oxidation over $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ catalysts," *Applied Surface Science*, vol. 486, pp. 108-120, 2019/08/30/ 2019.
- [202] J. He, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, et al., "Controlled fabrication of mesoporous ZSM-5 zeolite-supported PdCu alloy nanoparticles for complete oxidation of toluene," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 265, p. 118560, 2020/05/15/ 2020.
- [203] W. Pei, Y. Liu, J. Deng, K. Zhang, Z. Hou, X. Zhao, et al., "Partially embedding Pt nanoparticles in the skeleton of 3DOM Mn_2O_3 : An effective strategy for enhancing catalytic stability in toluene combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 256, p. 117814, 2019/11/05/ 2019.
- [204] X. Yang, X. Ma, X. Yu, and M. Ge, "Exploration of strong metal-support interaction in zirconia supported catalysts for toluene oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 263, p. 118355, 2020/04/01/ 2020.
- [205] T. Gan, X. Chu, H. Qi, W. Zhang, Y. Zou, W. Yan, et al., "Pt/ Al_2O_3 with ultralow Pt-loading catalyze toluene oxidation: Promotional synergistic effect of Pt nanoparticles and Al_2O_3 support," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 257, p. 117943, 2019/11/15/ 2019.
- [206] H. Yang, J. Deng, Y. Liu, S. Xie, P. Xu, and H. Dai, "Pt/ $\text{Co}_3\text{O}_4/3\text{DOM Al}_2\text{O}_3$: Highly effective catalysts for toluene combustion," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, pp. 934-946, 2016/06/01/ 2016.
- [207] H. Yang, J. Deng, Y. Liu, S. Xie, Z. Wu, and H. Dai, "Preparation and catalytic performance of Ag, Au, Pd or Pt nanoparticles supported on 3DOM $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ for toluene oxidation," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 414, pp. 9-18, 2016/04/01/ 2016.
- [208] R. Peng, S. Li, X. Sun, Q. Ren, L. Chen, M. Fu, et al., "Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/ CeO_2 catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 220, pp. 462-470, 2018/01/01/ 2018.
- [209] X. Weng, B. Shi, A. Liu, J. Sun, Y. Xiong, H. Wan, et al., "Highly dispersed Pd/modified- Al_2O_3 catalyst on complete oxidation of toluene: Role of basic sites and mechanism insight," *Applied Surface Science*, vol. 497, p. 143747, 2019/12/15/ 2019.
- [210] S. Huang, C. Zhang, and H. He, "Effect of pretreatment on Pd/ Al_2O_3 catalyst for catalytic oxidation of o-xylene at low temperature," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, pp. 1206-1212, 2013/06/01/ 2013.
- [211] X. Zhang, J. Zhao, Z. Song, W. Liu, H. Zhao, M. Zhao, et al., "The catalytic oxidation performance of toluene over the Ce-Mn- O_x catalysts: Effect of synthetic routes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 562, pp. 170-181, 2020/03/07/ 2020.
- [212] N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Eloy, and L. E. Cadús, " $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 1489-1493, 2006/11/30/ 2006.
- [213] J. Zhang, D. Tan, Q. Meng, X. Weng, and Z. Wu, "Structural modification of LaCoO_3 perovskite for oxidation reactions: The synergistic effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} co-substitution

- on phase formation and catalytic performance," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 172-173, pp. 18-26, 2015/08/01/ 2015.
- [214] X. Yang, X. Yu, M. Lin, M. Ge, Y. Zhao, and F. Wang, "Interface effect of mixed phase Pt/ZrO₂ catalysts for HCHO oxidation at ambient temperature," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, pp. 13799-13806, 2017.
- [215] C. Zhang, C. Wang, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, et al., "Catalytic oxidation of vinyl chloride emission over LaMnO₃ and LaB_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (B=Co, Ni, Fe) catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 129, pp. 509-516, 2013/01/17/ 2013.
- [216] X. Zhang, M. Zhao, Z. Song, H. Zhao, W. Liu, J. Zhao, et al., "The effect of different metal oxides on the catalytic activity of a Co₃O₄ catalyst for toluene combustion: importance of the structure-property relationship and surface active species," *New Journal of Chemistry*, vol. 43, pp. 10868-10877, 2019.
- [217] J. Deng, L. Zhang, H. Dai, H. He, and C. T. Au, "Strontium-Doped Lanthanum Cobaltite and Manganite: Highly Active Catalysts for Toluene Complete Oxidation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, pp. 8175-8183, 2008/11/05 2008.
- [218] J. Zhong, Y. Zeng, D. Chen, S. Mo, M. Zhang, M. Fu, et al., "Toluene oxidation over Co³⁺-rich spinel Co₃O₄: Evaluation of chemical and by-product species identified by in situ DRIFTS combined with PTR-TOF-MS," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 386, p. 121957, 2020/03/15/ 2020.