

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN COMO CATALIZADORES
PARA LA OXIDACIÓN TOTAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
VOLÁTILES (COVS) EN FASE GASEOSA**

William García Caro

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2019

ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN COMO CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN TOTAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVS) EN FASE GASEOSA

William García Caro
Licenciado en Química

Monografía científica presentada como requisito parcial para optar por el título de:
Magister en Ciencias-Química

Director:
José G. Carriazo
Dr. Sc – Química

Línea de Investigación:
Química de Materiales y Catálisis Heterogénea
Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES)



Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2019

Agradecimientos

A mi madre por su entrega, dedicación y esfuerzo, cada una de sus enseñanzas fueron, son y serán mi más alto estandarte; mi hermana por su paciencia y compromiso, por motivarme a seguir y por permitirme ser su ejemplo; mi padre por su ejemplo y tenacidad y a Dayann Zuleyma, por ser ese soporte anímico en los momentos más duros, por su paciencia y gran entrega.

Gracias a David Velandia por ser mi amigo y hermano desde el comienzo del proceso, a don Álvaro Ojeda por creer en mí y todas esas tardes de tinto que fueron conversaciones únicas y especiales; y Bleidy Saavedra, grandiosa amiga y compañera.

A mi Director de Tesis, el profesor José Gregorio Carriazo B., por haberme dado la oportunidad de hacer parte de su grupo de investigación, por abrirme los brazos y llevarme a esta grandiosa e inspiradora línea de investigación como es la química de materiales y catálisis heterogénea. Gracias por tanta entrega, paciencia, dedicación y compromiso, en él encontré un gran referente académico y profesionalmente. Le quedaré profundamente agradecido y en deuda por todo el proceso.

Al grupo de investigación Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES) por facilitar los espacios para llevar a cabo el proceso y las discusiones para el fortalecimiento del trabajo.

A la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, espacio que me brindó la posibilidad de formarme y profundizar en este bello campo del saber que se llama ciencia.

A todas las personas y compañeros que en algún momento me guiaron con sus conversaciones y discusiones, y a todos aquellos que participaron en gran o menor medida. Por último, a ese velocípedo mal llamado bicicleta, que se convirtió en un gran referente de filosofía de vida en el transcurso de este caminar.

Resumen

En general los óxidos de metales de transición (OMT) se posicionan como materiales con actividad catalítica apreciable en la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles (COVs), con altos porcentajes de conversión y selectividad, gracias a sus propiedades oxido-reductoras, de superficie y texturales. Esto se debe, principalmente, a su gran variedad de estructuras, presencia de vacantes y su capacidad de movilidad de oxígeno en la superficie o estructura, todo ello acompañado de alta resistencia térmica y la facilidad de re-oxidación de los cationes metálicos. Estas propiedades están estrechamente relacionadas con los métodos de síntesis y el control estricto de las variables fisicoquímicas en cada uno de ellos, como la presión, la concentración, la temperatura y el pH entre otras. Por otra parte, ciertos fenómenos dependientes de interacciones químicas, como efectos sinérgicos y cooperativos, contribuyen a que algunas especies mixtas de óxidos metálicos mejoren su eficiencia catalítica y logren oxidar una amplia gama de COVs de diferente naturaleza química a temperaturas cada vez más bajas. En el presente trabajo se realizó una revisión profunda de los OMT y su actividad catalítica en la eliminación oxidativa de COVs, buscando correlacionar los parámetros de estructura, textura y función de dichos materiales. Adicionalmente, se estudiaron los mecanismos de reacción involucrados, concluyendo que el mecanismo de reacción Mars – Van Krevelen es el más apropiado y proporciona una comprensión mucho más amplia acerca de cómo transcurre dicho fenómeno.

Palabras Clave: Óxidos de Metales de Transición, Compuestos Orgánicos Volátiles, Oxidación Catalítica, Mecanismo de Reacción para Oxidación de COVs

Abstract

In general, transition metal oxides (TMOs) are considered as materials with substantial catalytic activity for the complete oxidation of volatile organic compounds (VOCs), with high percentages of conversion and selectivity, due to their redox, surface, and textural properties. This is mainly explained by the transition metal oxides properties, such as their great variety of structures, the presence of vacancies and their ability to move oxygen on the surface or structure, combined with their high thermal resistance and their easiness to develop metal cation reoxidation. These properties are closely related to the methods of synthesis and rigorous control of physicochemical variables involved in the process, such as pressure, concentration, temperature, and pH, among others. Moreover, certain phenomena that depend on chemical interactions, such as synergy and cooperation effects, contribute to the improvement of the catalytic efficiency of some types of metal oxides, allowing them to oxidize a broad range of VOCs of different chemical nature, at increasingly lower temperatures. In this work, a thorough review about TMOs and their catalytic activity in the oxidative elimination of VOCs was carried out, attempting to correlate the parameters of structure, texture, and function of these materials. Furthermore, the involved reaction mechanisms were analyzed, concluding that the Mars-Van Krevelen mechanism is the most suitable and provides a much broader understanding of how this phenomenon occurs.

Keywords: Transition Metal Oxides, Volatile Organic Compounds, Catalytic Oxidation, Reaction Mechanisms for COVs Oxidation.

Contenido

Introducción.....	XI
1. Compuestos Orgánicos Volátiles	1
Introducción.....	2
1.1. Consideraciones básicas de la química ambiental	2
1.1.1. Según la formación de las emisiones.....	2
1.1.2. Según el origen (fuentes) de las emisiones.....	3
1.1.3. Tipos de reacciones que transcurren en la atmósfera.....	5
1.1.4. Reacciones de formación de ozono en la troposfera.....	6
1.2. Impactos en el ambiente y en la salud producto de las reacciones ambientales de los COVs.....	8
1.2.1. Impacto en la salud.....	8
1.2.2. Impacto ambiental de los COV.....	9
1.3. Métodos de control de COVs	10
1.3.1. Adsorción física.....	11
1.3.2. Descomposición por plasma empleando o no catalizadores	11
1.3.3. Degradación biológica.....	13
1.3.4. Oxidación fotocatalítica	13
1.3.5. Oxidación térmica y catalítica.....	14
1.4. Conclusiones	17
2. Óxidos de Metales de Transición: Estructuras cristalinas, electrónicas y métodos de síntesis.....	18
Introducción.....	19
2.1 Propiedades electrónicas.....	20
2.2 Estructura cristalina.....	22
2.2.1 Sal común o NaCl	22
2.2.2 Corindón o Al ₂ O ₃	22
2.2.3 Rutilo o TiO ₂	23
2.2.4 Fluorita o CaF ₂	23
2.2.5 Perovskita	24
2.3 Métodos de síntesis	24
2.3.1 Reacción de estado sólido	25
2.3.2 Coprecipitación	25
2.3.3 Síntesis hidrotérmica.....	25

2.3.4	Impregnación húmeda	26
2.3.5	Sol – gel.....	26
2.4	Comparación métodos de síntesis	26
2.5	Conclusiones	28
3	Parámetros fisicoquímicos e inorgánicos de los óxidos de metales de transición	29
	Introducción.....	30
3.1	Defectos cristalinos.....	30
3.2	Vacantes de oxígeno	32
3.3	Otros defectos de superficie	33
3.4	Métodos para modificar los defectos en las estructuras cristalinas.	34
3.4.1	El recocido térmico	34
3.4.2	Dopado catiónico	34
3.5	Conclusiones	35
4	Aplicación de los Óxidos de Metales de Transición en la eliminación catalítica de los COV	36
	Introducción.....	37
4.1	Parámetros que afectan la oxidación catalítica	37
4.1.1	La temperatura	37
4.1.2	Efecto de la velocidad espacial.....	37
4.1.3	Efecto de la concentración de COVs	37
4.2	Interacción entre las moléculas fase gaseosa y la superficie del catalizador	38
4.3	Mecanismos de Reacción	38
4.3.1	Modelo basado en la ley de potencias	39
4.3.2	El modelo Langmuir – Hinshelwood.....	40
4.3.3	El mecanismo de reacción Mars – Van Krevelen	41
4.4	Óxidos Metálicos de Transición en la oxidación catalítica de COVs.....	43
4.5	Conclusiones	58
	Bibliografía.....	59

Lista de Figuras

Figura 1. Tipos de contaminantes. Elaboración propia	3
Figura 2. Esquema de formación de esmog fotoquímico con diferentes radicales. (Figueruelo alejano & marino dávila, 2004)	8
Figura 3. Distribución global de emisiones de covs entre 1970 hasta 2012. (Huang et al., 2017a).....	10
Figura 4. Reactor de lecho fijo para la adsorción de covs. (Dobre et al., 2014)	11
Figura 5. Generación de plasma en una barrera dieléctrica. (Branderburg, 2017).....	12
Figura 6. Montaje experimental para la eliminación de covs por descomposición de plasma. (Sun et al., 2012).....	12
Figura 7. Esquema de un biofiltro de hongos. (Zhang et al., 2019).....	13
Figura 8. Esquema de un reactor fotocatalítico para evaluar el rendimiento de oxidación de tolueno e isopropanol usando como fotocatalizador el TiO ₂ . (Shayegan et al., 2019)...	14
Figura 9. Esquema de un reactor de oxidación térmica regenerativa. (Emis, 2020)	14
Figura 10. Esquema de reactor de oxidación catalítica de covs. (Genano, 2019).....	15
Figura 11. Diagrama de orbitales moleculares para enlaces metales de transición con el oxígeno. (Dupuis et al., 2003).	20
Figura 12. Geometría octaédrica en los óxidos de metales de transición (OMT). Elaboración propia.....	21
Figura 13. Geometría tetraédrica en los óxidos de metales de transición (OMT). Elaboración propia.....	21
Figura 14. Estructura cristalina tipo cloruro de sodio. (Materials project, 2019a)	22
Figura 15. Estructura cristalina tipo corindón u óxido de aluminio. (Materials project, 2019b)	23
Figura 16. Estructura cristalina tipo rutilo o dióxido de titanio. (Materials project, 2019c)	23
Figura 17. Estructura cristalina tipo fluorita. (Materials project, 2019d).....	24
Figura 18. Estructura cristalina tipo perovskita. (Materials project, 2019e)	24
Figura 19. Diagrama de distribución de especies para H ₂ CO ₃ . (Yagi et al., 2013).....	25
Figura 20. Esquema de los tipos de defectos según sus dimensiones. Elaboración propia.	31
Figura 21. Representación de una vacante y un intersticio. Elaboración propia	31
Figura 22. Representación de una estructura regular (a), defecto schottky (b) y defecto frenkel (c). Elaboración propia.....	32
Figura 23 representación de: (a) sistema sin vacancia de oxígeno; (b) neutralmente ionizado; (c) individualmente ionizado y (d) doblemente ionizado. (Janotti & Van de walle, 2009).....	33
Figura 24. Representación de terrazas, bordes y esquinas en la superficie de un óxido. (Nilius et al., 2015)	34
Figura 25. Etapas del proceso general para la oxidación catalítica heterogénea. Elaboración propia.....	39
Figura 26. Representación del mecanismo de reacción langmuir – hinshelwood. Elaboración propia.....	41
Figura 27. Representación mecanismo de reacción Mars – Van Krevelen. Elaboración propia.....	42
Figura 28. Representación de la reducibilidad del catión metálico gracias al oxígeno estructural. Elaboración propia.....	43

Lista de tablas

Tabla 1. Tipos de procesos que transcurren en la atmósfera. (Figueruelo-Alejano & Marino Dávila, 2004).....	5
Tabla 2. Relación COVs y su potencial de generación de ozono fotoquímico. POCP es el potencial de creación de ozono fotoquímico (Huang et al., 2017a)	9
Tabla 3. Diferentes métodos de control para COVs	16
Tabla 4. Ventajas y desventajas de los grupos de catalizadores empleados en la oxidación de COVs	19
Tabla 5. Relación entre algunos métodos de síntesis y el desempeño catalítico de ciertos OMT. $T_{90\%}$ representa la temperatura a la cual se alcanza el 90% de conversión.....	27
Tabla 6. Diferentes óxidos de metales de transición (omt) empleados en la oxidación catalítica de COVs. $T_{90\%}$ es la temperatura para alcanzar el 90% de conversión.	44
Tabla 7. Algunas propiedades importantes de los OMT con actividad catalítica en la oxidación de COVs.	55

Introducción.

Los óxidos de metales de transición se han convertido en una alternativa económica viable para sustituir a los metales nobles en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Esto se debe, principalmente, a una gran variedad de propiedades fisicoquímicas, como su alta capacidad de re-oxidación, la habilidad para formar una amplia gama de óxidos con múltiples estructuras cristalinas, la estabilidad térmica, la presencia de defectos cristalinos y de vacantes, acompañados de una buena movilidad de oxígeno en la estructura y superficie, entre otras.

Cada una de esas propiedades dependen en gran medida de la naturaleza química particular de cada elemento y sus respectivos óxidos, las características electrónicas específicas, los métodos de síntesis, el control de las variables fisicoquímicas particulares. Así mismo, el desempeño de dichos óxidos está sujeto a los COVs que se pretendan oxidar, su función orgánica principal, las concentraciones de COVs y de oxígeno presente en el medio

El trabajo está organizado en cuatro capítulos de la siguiente manera:

1. **Capítulo 1: Compuestos Orgánicos Volátiles.** En este capítulo se discute el concepto de COVs, las diferentes fuentes de emisión de dichos compuestos y tipos de COVs según su origen de emisión (biogénicos o antropogénicos). Por otro lado, se abordan las diferentes reacciones atmosféricas y se resalta porque los COVs resultan ser compuestos con impactos altamente negativos en la salud y en el ambiente. Por último, se abordan los diferentes métodos biológicos, físicos y químicos que actualmente existen para la eliminación de dichos compuestos, señalando las ventajas que tiene la oxidación catalítica respecto a los otros métodos y haciendo énfasis en los óxidos de metales de transición.
2. **Capítulo 2: Óxidos de Metales de Transición: Estructuras cristalinas, electrónicas y métodos de síntesis.** En este capítulo se abordan las propiedades electrónicas y cristalinas que poseen los óxidos de metales de transición, las cuales afectan en gran medida el desempeño de estos materiales como catalizadores en reacciones de oxidación. Dichos materiales se clasificaron en cinco grandes grupos, según el tipo de estructuras cristalinas y el comportamiento que ha sido reportado en literatura científica (estructura NaCl, Rutilo, fluorita, corindón y perovskita). También se abordan los métodos de síntesis más comunes para estos óxidos y se discute la influencia de variables fisicoquímicas de cada método
3. **Capítulo 3: Parámetros fisicoquímicos e inorgánicos de los Óxidos de Metales de Transición.** En este capítulo, se abordan los diferentes aspectos fisicoquímicos e inorgánicos: papel de los defectos cristalinos, métodos químicos y físicos que se emplean para la generación de dichos defectos para la oxidación de COVs
4. **Capítulo 4: Aplicación de los Óxidos de Metales de Transición en la eliminación catalítica de los COVs.** Por último, en este capítulo, se señalan los mecanismos de reacción que se han propuesto para explicar la forma en la que se lleva a cabo la

oxidación catalítica de los COVs en la superficie de los óxidos de metales de transición. Adicionalmente, se presenta una descripción de diferentes óxidos de metales de transición empleados como catalizadores en la oxidación total de COVs.

Abreviaturas

Aerosoles Orgánicos Secundarios (**AOS**)

Compuestos orgánicos Volátiles (**COVs**)

Compuestos Orgánicos Volátiles antropogénicos (**COVa**)

Compuestos Orgánicos Volátiles biogénicos (**COVb**)

Controlador de Flujo Másico (**CFM**)

Descarga de Barrera Dieléctrica (**DBD**)

Global Emissions Inventory Activity (**GEIA**)

Molécula Altamente Oxidantes (**MAO**)

Organización Mundial de la Salud (**OMS**)

Óxidos de Metales de Transición (**OMT**)

Ozono fitotóxico (**OFT**)

Potencial de Aerosol Orgánico Secundario (**PAO2**)

Potencial de formación de ozono (**PFO**)

Potencial de Creación de Ozono Fotoquímico (**POCP**)

Productos Químicos Volátiles (**PQV**)

Capítulo 1

1. Compuestos Orgánicos Volátiles

Introducción

Los compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), según el Inventario Nacional de Contaminantes de Australia (NPI por sus siglas en inglés), son cualquier compuesto químico basado en cadenas o anillos de carbono, con una presión de vapor superior a 0,01 kPa a 293,15 K o 20 °C, que participan en las reacciones químicas y fotoquímicas atmosféricas (NPI, 2009, p. 2). Teniendo en cuenta lo anterior, la IUPAC (Lawrence, 2006) clasifica a los COVs en dos subgrupos:

- Compuestos alifáticos y cíclicos. Lo constituyen compuestos orgánicos alifáticos y cíclicos, como también, aquellos que presentan en su estructura grupos sustituyentes halógenos como cloro, bromo, yodo.
- Compuestos aromáticos. Se encuentra el benceno y todo compuesto que tiene en su estructura, al menos, una formación aromática, y a su vez, también contienen grupos sustituyentes halogenados que afectan su reactividad y la manera en que reaccionan.

1.1. Consideraciones básicas de la química ambiental

Como lo describen Figueruelo-Alejano y Marino-Dávila (2004), la química de los contaminantes atmosféricos está sujeta a un conjunto de variables fisicoquímicas (cinéticas y termodinámicas) que afectan el comportamiento de dichas especies químicas en el medio, así como su reactividad y los impactos que éstas generan en el ambiente. En lo referente a los contaminantes atmosféricos, la Agencia Europea de Medio Ambiente (2009) establece que los contaminantes gaseosos al momento en que son liberados o que se forman, entran a participar activamente en las diferentes reacciones que pueden transcurrir en el seno del ambiente, estos se pueden agrupar:

1.1.1. Según la formación de las emisiones

Se les conoce como contaminantes atmosféricos primarios a aquellas especies químicas emitidas y/o formadas de diversas fuentes de emisión, y tienden a participar en las diferentes reacciones que pueden transcurrir en la atmósfera (Figueruelo-Alejano & Marino-Dávila, 2004). Los contaminantes atmosféricos secundarios son aquellas especies químicas que son producto de la reacción de los contaminantes primarios, tal como se muestra en la Figura 1. El efecto en el ambiente varía según el tipo de contaminantes, pero los contaminantes secundarios tienden a generar impactos más negativos sobre el ambiente y la salud en comparación con los contaminantes primarios.



Figura 1. Tipos de contaminantes. Elaboración propia

1.1.2. Según el origen (fuentes) de las emisiones

Las fuentes de emisión de contaminantes pueden ser de origen biogénico y antropogénico (Figura 1). Los COVs de origen biogénico (COVb) en su gran mayoría, están relacionados con los procesos biogeoquímicos que se desarrollan en la atmosfera y la corteza terrestre, como las emisiones volcánicas, las de origen vegetal, oceánicas y del suelo. Dichas emisiones se caracterizan por ser emitidas en grandes volúmenes, en comparación a los COVs de origen antropogénico (COVa), desplazándose por amplias áreas rurales, boscosas y oceánicas (Hamid *et al.*, 2019; Laothawornkitkul *et al.*, 2009).

Gran parte de las emisiones globales de COVb corresponden a la vegetación terrestre (árboles, arbustos, pastos, helechos, musgos), como también a la vegetación sinantropogénica (amplias áreas de cultivos y la vegetación urbana). En las áreas rurales y forestales, los COVb emitidos corresponden principalmente a monoterpenos e isoprenoides, dichas especies químicas pueden ser más relevantes en comparación con las emisiones COVa (Ciccioli *et al.*, 2014). La emisión de COVb al ambiente están determinadas por la radiación solar, temperatura, condiciones climáticas, aislamiento de la biosfera, grado de nubosidad y densidad foliar (de Blas *et al.*, 2018).

El isopreno (C_5H_8) posee un elevado potencial de formación de ozono troposférico y por su foto-oxidación contribuye a la formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS). Si se compara las emisiones globales de isopreno (440 a 600 Tg por año) con otros COVa (aproximadamente 100 Tg por año), dichas emisiones son más elevadas (Wagner & Kuttler, 2014).

En el caso de los monoterpenos, uno de los más estudiados es el α -pineno, su impacto en el ambiente está ampliamente documentado y se le asocia como agente que contribuye a la

formación de AOS, beneficiando la autooxidación de otros monoterpenos, y reaccionando con otras especies oxidantes presentes en la atmósfera. Así, el compuesto α -pineno contribuye a la formación de radicales alquilperoxilos (RO_2), hidropoxi (HO_2) y óxidos de nitrógeno (NO) tal como se ve en las ecuaciones (1) y (2) (Quéléver *et al.*, 2018):



Por último, otra fuente para tener en cuenta es el océano; si bien no emite los grandes volúmenes de COVb en comparación con la vegetación, es una fuente importante de COVs para el ambiente, en especial COVs oxigenados, halogenados o sulfurados (Bogacki & Sygula, 2013). Por otra parte, si se comparan las emisiones biogénicas con las antropogénicas, las segundas resultan ser más reactivas, ocasionando que su impacto sea mayor en la atmósfera y favoreciendo diferentes procesos fotoquímicos que transcurren en la atmósfera y favoreciendo diferentes procesos fotoquímicos que transcurren en la atmósfera, incrementando la concentración de contaminantes secundarios, como son: el ozono troposférico, los AOS y el nitrato de peroxiacetilo (PAN por sus siglas en inglés) (Bogacki & Sygula, 2013)

Por otro lado, las emisiones de origen antropogénico son procedentes de diferentes actividades humanas como las actividades agropecuarias, industriales (la metalurgia, industria química orgánica, producción y uso de disolventes orgánicos), eliminación de residuos sólidos, así como el transporte terrestre, aéreo y marítimo (Bogacki & Sygula, 2013; de Blas *et al.*, 2018), caracterizándose por ser contaminantes de elevada actividad y reactividad química al momento de ser liberados al ambiente.

Los porcentajes de COVa globales están distribuidos en: uso de disolventes (24,2%), los procesos industriales (23,1%), seguido por la quema de biomasa, y el uso de combustibles fósiles en el transporte (16,7% y 18,6%) (Niu *et al.*, 2016). En esta línea, McDonald *et al.* (2018) señalan que, para el caso específico de los Estados Unidos, las emisiones de COVs petroquímicos de fuente móviles constituyen entre el 15% al 42%, entre el 39% al 62% provienen de productos orgánicos volátiles y los porcentajes restantes proceden de procesos productivos y distribución de petróleo y gas natural.

Para tener un control más estricto, los COVa se caracterizan a partir de cuatro factores: ozono fototóxico (OFT); potencial de aerosol orgánico secundario (PAO2), productos químicos volátiles (PQV) y los datos de toxicidad; esto se debe principalmente a su elevada reactividad en el ambiente, en donde una mayor concentración de COVa emitidos no implica necesariamente mayor potencial de formación de ozono, ni de aerosoles orgánicos secundarios; lo que permite establecer que para regular las emisiones de COVa se deben evaluar en conjunto el impacto de dichos compuestos en el ambiente, como lo proponen Niu *et al.* (2016).

Con los cambios recientes en las políticas ambientales en los países del norte del planeta, en torno a las emisiones de COVs asociadas a automóviles, se ha evidenciado una disminución gradual de estos contaminantes, esto se debe principalmente al avance que se

ha tenido en el uso de catalizadores cada vez más eficientes, contribuyendo a la oxidación de los hidrocarburos en CO₂ y agua en una elevada proporción. Pero el panorama parece no mejorar, ya que se ha encontrado que dichos niveles han incrementado en otros renglones de la economía como es la agricultura (uso de pesticidas), industrias (recubrimientos, tintas de impresión, adhesivos, agentes de limpieza), y productos de cuidado personal. (McDonald et al., 2018).

1.1.3. Tipos de reacciones que transcurren en la atmósfera

Como se describió anteriormente, los COVs se caracterizan por ser de naturaleza gaseosa en su gran mayoría, lo que permite que todas las reacciones transcurran en la atmósfera, por lo cual, gran parte de su comportamiento y reactividad estará sujeta a reacciones de tipo fotoquímico. Las reacciones fotoquímicas a las que pueden estar sometidos los COVs, están relacionadas con diferentes variables fisicoquímicas y ambientales, como la presión atmosférica, variaciones de temperatura, tipo de radiación incidente, concentración y presencia de otras especies químicas. La activación fotoquímica que pueden tener los COVs se representa de manera general en la siguiente ecuación global:



Siendo,

hν = la radiación electromagnética necesaria para favorecer los procesos de absorción y/o emisión fotónica.

*AB** = la especie química en estado electrónicamente excitado, conllevando que dicha especie participe en otros procesos de reacción química.

La Tabla 1 muestra el esquema general de diferentes reacciones de los COVs a nivel atmosférico. En ella se observa la intervención de la energía ultravioleta como condición indispensable para el inicio de las transformaciones, luego suceden diferentes procesos de transferencia electrónica, adición y asociación, entre otros.

Tabla 1. Tipos de procesos que transcurren en la atmósfera. (Figueruelo-Alejano & Marino Dávila, 2004)

Tipo de proceso	Mecanismo global.	Condiciones para que se lleve a cabo.
Ionización	$A^* \rightarrow A^+ + e^-$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Requiere altas energías para extraer un electrón de una molécula neutra. ✓ Es un proceso extremadamente rápido. ✓ La energía de ionización es de al menos 8 a 10 eV para moléculas gaseosas que no contienen átomos metálicos. ✓ Las longitudes de onda corresponden al rango de 120 – 150 nm.
Luminiscencia	$A^* \rightarrow A + h\nu'$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Emisión espontánea de un fotón de una frecuencia asociada con una transición de la molécula excitada a un estado inferior, usualmente al estado basal. ✓ La tasa de emisión puede variar en un rango amplio y estará dado en función del espín si es simetría permitida o prohibida. Si la transición es permitida se denomina fluorescencia, si es prohibida se denomina fosforescencia. ✓ La constante de velocidad es elevada, siendo del orden 1 ns⁻¹ para la fluorescencia.

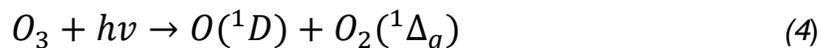
Desintegración sin radiación	$A^* \rightarrow A$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ No depende de la emisión fotónica o por una reacción química. ✓ Mientras la especie excitada retorna a un estado basal o de inferior energía, su energía se conserva, por lo que parte de la energía electrónica se transformará en energía vibratoria. ✓ La energía vibratoria se transferirá al medio ambiente en un tiempo estimado de 10 ps, el proceso es más lento cuándo se encuentra en fase gaseosa.
Desactivación	$A^* + B \rightarrow A + B$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La molécula excitada A^* interactúa con la molécula B y le transfiere parte de la energía. Cuando se separan ambas especies se encuentran neutras, parte de la energía se transfiere a los diferentes grados de libertad. ✓ La forma en que interactuará la molécula excitada A^* con el "apagador" B estará dado en función de las concentraciones (o presiones parciales) de B.
Transferencia de excitación o sensibilización	$A^* + B \rightarrow A + B^*$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Como en el proceso de desactivación, la especie excitada A^* le transferirá la energía de excitación a la especie B, pero la energía es la necesaria para excitar a la especie B. ✓ Parte de la energía entra a los grados de libertad nuclear de la especie B.
Fotoisomerización	$A^* \rightarrow B$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La molécula A^* se isomeriza a B, regresando al estado basal por desintegración sin radiación. ✓ La energía fotónica se utiliza para superar la barrera de activación de la reacción. ✓ Por métodos teóricos y experimentales se ha demostrado que tanto la isomerización como la desintegración sin radiación son procesos que pueden transcurrir simultáneamente ✓ Si la isomerización de A en B es endotérmica, una fracción pequeña se almacena como energía química, mientras el resto se disipa en el medio ambiente.
Fotodisociación	$A^* \rightarrow B + C$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Una parte de la energía fotónica se emplea para romper un enlace químico, favoreciendo la probabilidad de formación dos radicales. ✓ El restante de energía estará distribuido en: uno de los radicales puede encontrarse en un estado excitado y la otra parte de energía estará distribuida en energía rotacional, vibracional y traslacional.
Transferencia electrónica	$A^* + B \rightarrow A^+ + B^-$ $A^* + B \rightarrow A^- + B^+$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Una molécula excitada es una especie que mejor dona y recibe electrones que cuando se encuentra en un estado basal. ✓ Los solventes polares pueden facilitar la separación por solvatación específica y efectos dieléctricos en la masa.
Reacción bimolecular	$A^* + B \rightarrow C + D$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ En varios tipos de reacciones bimoleculares se encuentran reactivos que se encuentran en estado excitado y se forman dos productos. ✓ La mayoría de las reacciones implican la transferencia de átomos, como son: extracción de átomos de hidrógeno, transferencia de protones.
Reacción de adición	$A^* + B + M$ $\rightarrow AB + M$	<ul style="list-style-type: none"> ✓ El reactivo "M" es una especie que no reacciona con los otros reactivos, pero si favorece el transcurso de la reacción extrayendo la energía restante del producto AB.

1.1.4. Reacciones de formación de ozono en la troposfera

Los procesos fotoquímicos favorecen dos tipos de reacciones químicas unimoleculares y bimoleculares. Las reacciones unimoleculares (*Tabla 1*) son la fotodisociación, fotoisomerización, fotodimerización entre otras. Para el caso de los procesos bimoleculares, la probabilidad de que transcurran es mayor, siendo posibles reacciones como la transferencia electrónica, dimerización, abstracción de hidrógeno, de adición etc. (Warneck, 1988).

Estas reacciones estarán en función de los procesos primarios, ya que algunos procesos secundarios favorecen reacciones como la descrita en la ecuación (4): la presencia de capas estacionarias de ozono (consecuencia de procesos de fotólisis del ozono y del oxígeno) favorecen la formación de diferentes radicales que participarán con otras especies químicas

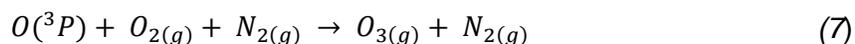
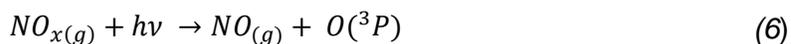
(Figura 2). La fotólisis del ozono empezará al momento de estar sometido a longitudes cercanas a 300 nm



Uno de los productos descritos en la ecuación (4) es un oxígeno excitado conocido como oxígeno singlete ($O(^1D)$), esta especie activada reacciona con el agua presente en la atmósfera, participando activamente en la formación de radicales hidroxilos ($OH\bullet$) cómo se describe en la ecuación (5).

Tanto el oxígeno singlete $O(^1D)$ como el radical ($OH\bullet$) juegan un rol central al momento de reaccionar con especies químicas nitrogenadas y orgánicas como se observa en la Figura 2, describe como se favorece la formación de radicales: alquilo ($R\cdot$), peroxo ($RO_2\cdot$), alcoxi ($RO\cdot$), perhidroxilo ($HO_2\cdot$), nitrato ($NO_3\cdot$) entre otros radicales (Figueruelo-Alejano & Marino-Dávila, 2004).

El ozono cumple un papel trascendental en la atmósfera como agente precursor de diversos procesos de fotoxidación por tres diferentes vías: la reacción directa, la fotólisis y las reacciones que llevan a la formación de grupos hidroxilos (Monks *et al.*, 2015). La formación de ozono comienza con la fotólisis de los NO_x que forma óxido nítrico y oxígeno $O(^3P)$, el $O(^3P)$ reaccionará con el oxígeno molecular presente en la atmósfera y con un tercer reactante M por ejemplo N_2 como se describen en las ecuaciones (6) y (7), contribuyendo a la formación de ozono y nitrógeno molecular.



Las reacciones seguirán transcurriendo, formando más ozono y óxidos de nitrógeno que siguen participando en la reacción como se describe en las ecuaciones (8) y (9).



El $O(^1D)$ descrito en las ecuaciones (4) y (5) no solo participa en reacciones con los NO_x , sino también, en reacciones con los COVs, esto se debe a que dicha especie se constituye como fuente importante de producción de grupos hidroxilos al momento en que reacciona con el agua, grupos que participarán en las diferentes reacciones de oxidación presentes en la troposfera como se describe en la Figura 2.

el tracto gastrointestinal y en todas las zonas del cuerpo dónde se presente tejido adiposo. (Soni *et al.*, 2018).

Por otro lado, un elevado contacto o exposición de algunos COVs aromáticos y carboxílicos puede conllevar a la aparición de tumores nasales, leucemia, asma, cáncer de nasofaringe y disminución de la función pulmonar, afectando seriamente las vías respiratorias (Shuai *et al.*, 2018). Dichas afectaciones han sido monitoreadas en por lo menos 50 países, mostrando un aumento en los casos de cáncer de pulmón, seguido por reportes de cáncer de tráquea y bronquios. El impacto que tienen dichos compuestos es mayor si están presentes en otras sustancias con un mayor impacto de consumo, como son los combustibles fósiles, en especial, el diesel ya que no sólo contribuye al incremento de la sintomatología anteriormente descrita, sino que también favorece afectaciones en el sistema inmunológico, irregularidades en las funciones básicas del hígado y los riñones (Kwon *et al.*, 2018).

1.2.2. Impacto ambiental de los COV

El impacto que tienen los COVs en el ambiente varía según su naturaleza y puede ser positivo o negativo según sea la fuente de emisión. Efectos de termotolerancia, control de ozono en la toxicidad, eliminación de exceso de energía y/o carbono en la superficie de las hojas, defensa indirecta contra los insectos, atracción de polinizadores, comunicación entre plantas y adaptación al estrés ambiental, son algunas de las funciones que tienen los COVs de origen biogénico y esto explicaría la variabilidad de compuestos emitidos desde isoprenoides y monoterpenos hasta COVs oxigenados (Vivaldo *et al.*, 2017).

Dentro de los impactos negativos son su contribución al cambio climático, ya que favorece la pérdida de biodiversidad y variaciones drásticas del clima (Bellard *et al.*, 2012). Para el caso de las plantas, se ha reportado que el ozono afecta la absorción de dióxido de carbono en las hojas (Tabla 2), esto se debe a que las dosis acumuladas de ozono fitotóxico (OFT) bloquean la entrada estomática del CO₂, incrementando su depositación en la superficie de la hoja, ocasionando efectos fitotóxicos que afectan no sólo a su crecimiento, sino conduciéndolas hasta la muerte (Watanabe *et al.*, 2016).

Tabla 2. Relación COVs y su potencial de generación de ozono fotoquímico. POCP es el Potencial de Creación de Ozono Fotoquímico (Huang *et al.*, 2017a)

ID GEIA	Grupo GEIA	Fórmula molecular	POCP
COV1	Alcoholes	$C_nH_{2n+1}OH$	34,92
COV2	Etano	C_2H_6	12,30
COV3	Propano	C_3H_8	22,12
COV4	Butanos	C_4H_{10}	36,54
COV5	Pentanos	C_5H_{12}	39,50
COV6	Hexanos y grandes alcanos	C_nH_{2n+2} ($n \geq 6$)	4,15
COV7	Eteno (etileno)	C_2H_4	100,00
COV8	Propeno	C_3H_6	97,89
COV9	Etino (acetileno)	C_2H_2	8,50
COV10	Isoprenos	C_5H_8	109,20
COV11	Monoterpenos	$C_{10}H_{16}$	109,20
COV12	Otros alcadienos/alquinos	C_nH_{2n-2}	95,29
COV13	Benceno	C_6H_6	21,80
COV14	Tolueno	C_7H_8	63,70

COV15	Dimetilbenceno	$C_6H_4(CH_3)_2$	107,41
COV16	Trimetilbenceno	$C_6H_3(CH_3)_3$	129,86
COV17	Otros aromáticos	C_nH_{2n-6}	77,78
COV18	Esteres	$R - C(=O)O - R'$	20,6
COV19	Éteres (alcoxicanos)	$R - C - R'$	12,44
COV20	Hidrocarburos clorados	CH_3Cl	23,72
COV21	Metanal (formaldehído)	CH_2O	51,90
COV22	Otros aldehídos	$R - CHO$	64,10
COV23	Cetonas	$R - C(=O) - R'$	24,54
COV24	Ácidos	$R - C_nH_nCOOH$	12,44

Los COVs aromáticos como el tolueno y aldehídos como el formaldehído, son uno de los compuestos que más contribuyen a la formación de ozono fotoquímico, siendo los de mayor emisión en países en vías de desarrollo y/o con industrias altamente contaminantes (Figura 3). Países como China e India son los que emiten en mayor proporción, seguidos por los países del norte del planeta; esto se debe a su relación con el desarrollo económico basado en industrias que emplean sustancias orgánicas altamente contaminantes (Huang *et al.*, 2017a). Esta situación ha conllevado a problemas de salud pública, con impactos económicos elevados y que se ha reflejado en un incremento de número de muertes, afectando seriamente las finanzas y los sistemas de salud de estos países (Tirone, 2019).

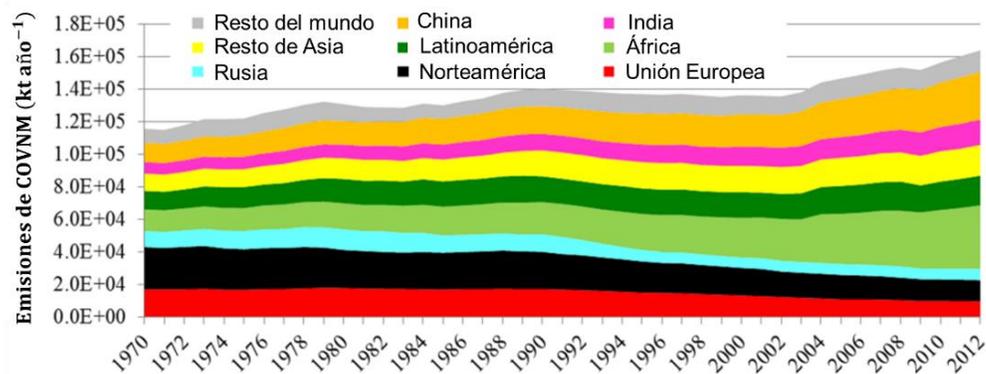


Figura 3. Distribución global de emisiones de COVs entre 1970 hasta 2012. (Huang *et al.*, 2017a)

1.3. Métodos de control de COVs

Los métodos de control de COVs varían en función de la fuente y vías de emisión, siendo tres las posibles: agua, aire y suelo. Los métodos de control se agrupan en destructivos y no destructivos. Los métodos no destructivos emplean las propiedades fisicoquímicas como la alta volatilidad y la hidrofobicidad de los COVs, permitiendo que la naturaleza química no cambie. Por otro lado, los métodos destructivos buscan oxidar los contaminantes hasta obtener especies químicas menos perjudiciales para el ambiente. (Huang *et al.*, 2014b).

Por otro lado, los métodos de control de COVs se puede clasificar en función de su naturaleza: biológicos, físicos y químicos. Entre ellos se puede encontrar la adsorción física, tecnología de plasma, plantas de adsorción, fotocatalisis, y oxidación catalítica (Soni *et al.*, 2018). Para elegir el método más adecuado para controlar los COVs, se deben tener en

cuenta características como: la temperatura, la composición y la concentración de los COVs a eliminar, el caudal del gas y costos de instalación-funcionamiento, siendo este último parámetro el de mayor relevancia en su implementación a escala industrial (Tatin *et al.*, 2015).

1.3.1. Adsorción física

Este método físico se cataloga como no destructivo, su objetivo es impedir que los COVs sean emitidos al ambiente; sino adsorbiéndolos. Se caracteriza por ser altamente selectivo, eficiente energéticamente, relativamente económico y funcional a bajas concentraciones. Uno de los montajes propuestos, a nivel industrial, se representa en la Figura 5 (Dobre *et al.*, 2014). Dicho montaje está compuesto por tres secciones: En la primera sección, se introduce la mezcla de aire con COV que se alimenta con un compresor (1), dicho flujo es conectado inmediatamente a una columna de silica gel (2), con el fin de eliminar la humedad. En la segunda sección se emplea una columna de adsorción (carbón activado) (7), La mezcla procedente del burbujeador (5) es calentada en un calentador de bobina (6), posteriormente se alimentó al fondo de la columna de adsorción (7). En la tercera sección se controla la temperatura del reservorio (10) con el intercambiador (8).

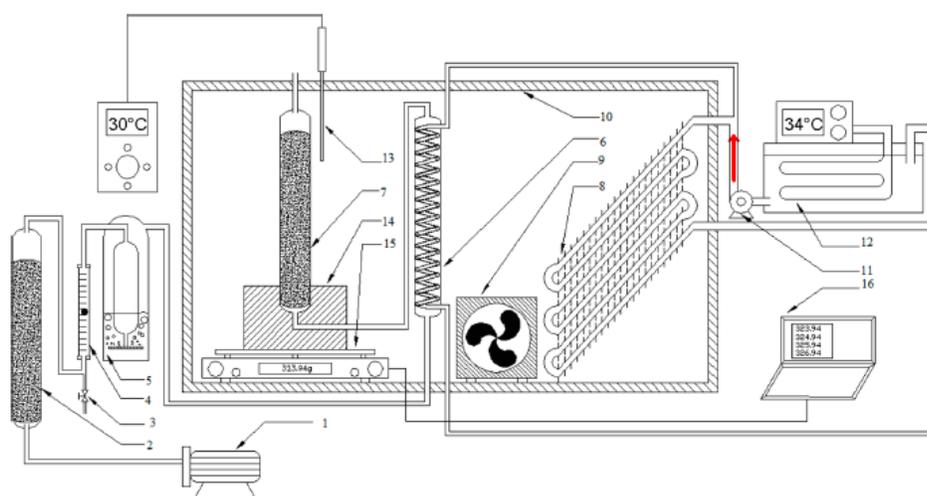


Figura 4. Reactor de lecho fijo para la adsorción de COVs. (Dobre *et al.*, 2014)

Los materiales adsorbentes usados se caracterizan por tener una elevada microporosidad y área superficial como: el carbón activado, el óxido de aluminio (Al_2O_3), el óxido de silicio (SiO_2) y polímeros sintéticos entre otros.

1.3.2. Descomposición por plasma empleando o no catalizadores

En esta técnica de eliminación, como se observa en la Figura 5, se emplea una corriente de plasma generada entre dos electrodos (por un diferencial de potencial eléctrico) y reacciona con los gases contaminantes a presión atmosférica, formando radicales libres altamente reactivos y especies oxidantes que favorecen la eliminación de los COVs (Du & Gong, 2019).

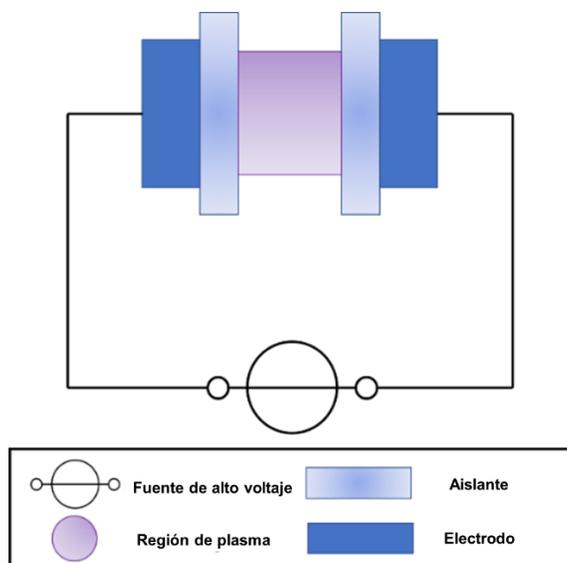


Figura 5. Generación de plasma en una barrera dieléctrica. (Branderburg, 2017)

Uno de los montajes propuestos para eliminación de COVs por el método de descarga de plasma es el planteado por Sun *et al.*, 2012, representado en la Figura 6. En dicha imagen, se puede observar un montaje conformado por un sistema de suministro de COVs a eliminar, mediado por un controlador de flujo, un sistema de alto suministro de corriente alterna (gran cantidad de corriente para favorecer la ionización del aire) conectado a un reactor (DBD), sistemas analíticos eléctricos y gaseosos, y acompañados de un sistema de irradiación ultrasónica.

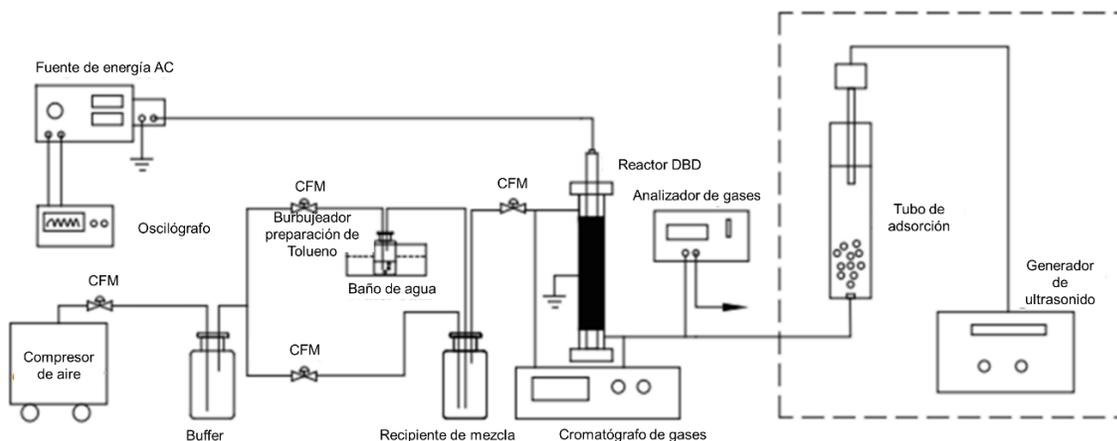


Figura 6. Montaje experimental para la eliminación de COVs por descomposición de plasma. (Sun *et al.*, 2012)

Dentro de la eliminación de COVs por plasma se encuentran: la descomposición térmica (temperaturas superiores a 100 °C) y la descomposición no térmica (entre 25 °C y 100 °C). Estos métodos pueden ir acompañados del uso de catalizadores para disminuir las temperaturas de eliminación y reducir la cantidad de energía necesaria para llevar el proceso (Cai *et al.*, 2018).

1.3.3. Degradación biológica

Los métodos de degradación biológica utilizan microorganismos como las bacterias y hongos que hacen de los COVs su fuente de energía para llevar a cabo procesos metabólicos, o tienen la capacidad de absorberlos y degradarlos (Yoshikawa *et al.*, 2017a). Para la degradación biológica se usan los biofiltros y los biorreactores.

Uno de los prototipos de biofiltros propuestos para la eliminación de COVs se representa en la Figura 7. Este dispositivo consta de un compresor que inyecta los COVs del ambiente en un recipiente con medio acuoso (2), para posteriormente dirigir dicha mezcla hacia el biofiltro (6) cargado con un cultivo de microorganismos (hongos o bacterias) (Zhang *et al.*, 2019).

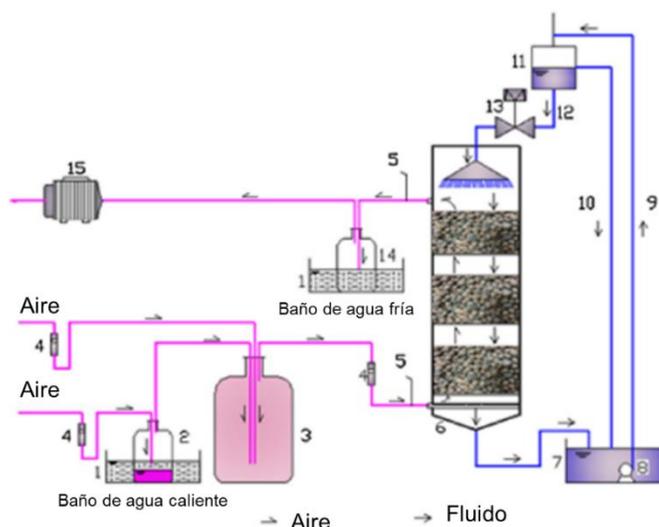


Figura 7. Esquema de un biofiltro de hongos. (Zhang *et al.*, 2019)

1.3.4. Oxidación fotocatalítica

Se emplean materiales semiconductores como catalizadores y energía ultravioleta (UV) para degradar los COVs en medios inocuos como el vapor de agua, hasta oxidarlos a dióxido de carbono, con la formación de subproductos como el ozono. La técnica se fundamenta, principalmente, en la excitación de la superficie del catalizador formando un par electrón-hueco. Esto se debe a que el electrón excitado sale de la banda de conducción a la banda de valencia, ocasionando la formación de un “hueco electrónico” en la banda de conducción. Luego de generarse el “hueco” en la banda de conducción, se forman radicales hidroxilos, debido principalmente, a la naturaleza altamente oxidativa de los huecos, siendo los radicales hidroxilos quienes participan en la reacción de oxidación de los COVs. (Zou *et al.*, 2006).

En la Figura 8 se representa uno de los prototipos experimentales para llevar a cabo la fotocatalisis de COVs. Dicho montaje fue diseñado para ser usado en la eliminación de COVs en interiores (estudiaron el tolueno e isopropanol como compuestos problema), y el TiO₂ como fotocatalizador, el aire contaminante entra en contacto con el catalizador antes y después de la lámpara de UV y este es oxidado completamente.

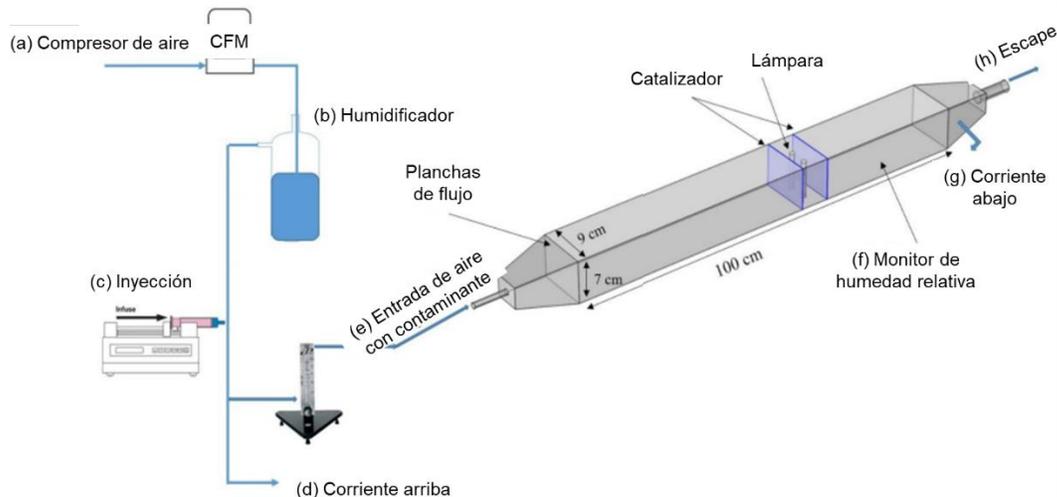


Figura 8. Esquema de un reactor fotocatalítico para evaluar el rendimiento de oxidación de tolueno e isopropanol usando como fotocatalizador el TiO_2 . (Shayegan *et al.*, 2019)

Entre los fotocatalizadores más empleados se encuentra el dióxido de titanio, libre o dopado con metales como el oro, platino, plata entre otros. Algunos óxidos de metales de transición son potencialmente prometedores como fotocatalizadores, para reducir costos de operación.

1.3.5. Oxidación térmica y catalítica

Entre los métodos más empleados a escala industrial para la oxidación total de COVs están los métodos térmicos. Estos se basan en la oxidación total (hasta CO_2 y H_2O) de los COVs, como se ve en la Figura 9, la oxidación catalítica se lleva a cabo, cuando se emplean grandes flujos de aires y elevadas temperaturas (cercasas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Para que se lleve a cabo el proceso y se asegure una oxidación total, es necesario un alto flujo de aire a lo largo del proceso. Una de las principales desventajas que presentan los métodos de oxidación térmica es el elevado consumo energético (temperaturas entre 700 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$) (Warahena y Chuah, 2009)

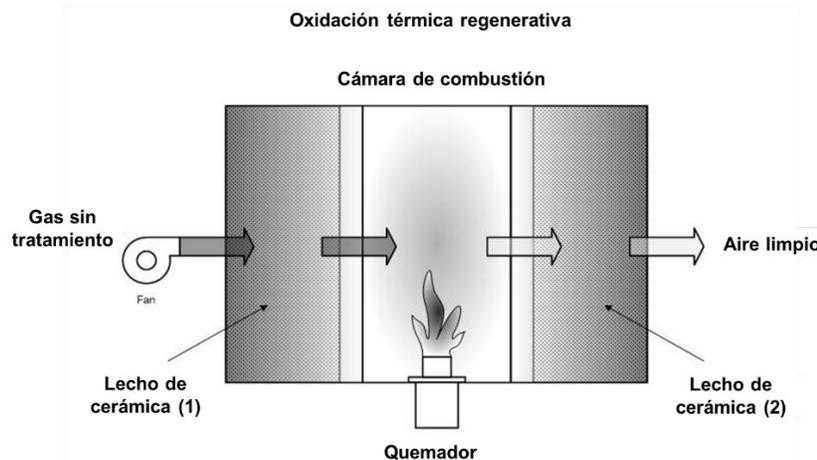


Figura 9. Esquema de un reactor de oxidación térmica regenerativa. (Emis, 2020)

Teniendo en cuenta que para la oxidación térmica se presentan elevados costos de operación, la oxidación catalítica se constituye en la forma de oxidación de COVs más eficaz a gran escala y esto se debe principalmente a los menores costos de operación. La oxidación catalítica de COVs se desarrolla a menor temperatura y alcanza elevados porcentajes de conversión hasta CO_2 y H_2O . Dicho proceso transcurre según se observa en la Figura 10, la oxidación catalítica a escala industrial se lleva a cabo en reactores que se conectan directamente a las chimeneas y/o tubos de escape de gases contaminantes con COVs. Dichos gases ingresan a una precámara, donde se precalientan con dos fines, eliminar el agua de la superficie del catalizador y también el flujo de aire (Avci *et al.*, 2001). Posteriormente, dichos gases son arrastrados por el flujo de aire que los lleva a entrar en contacto con la superficie del catalizador, y con una temperatura entre 200 a 350 °C. Los productos generados de la oxidación catalítica (ecuación 10), posteriormente, serán liberados al ambiente, disminuyendo el impacto ambiental y en la salud (Huang *et al.*, 2015c).

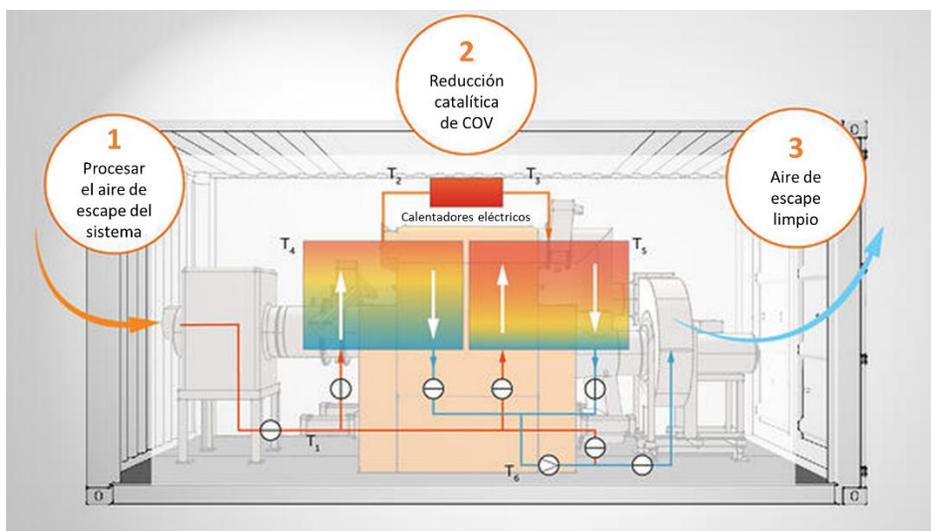
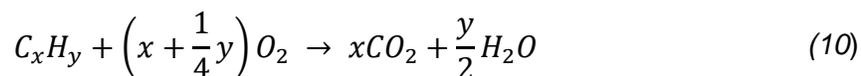


Figura 10. Esquema de reactor de oxidación catalítica de COVs. (Genano, 2019)



La eficiencia de la oxidación catalítica depende de los COVs a eliminar y del catalizador apropiado. A nivel industrial se emplean diferentes catalizadores que se puede agrupar en tres diferentes grupos: catalizadores de metales nobles y de transición soportados, óxidos de metales de transición y óxidos mixtos. Dichos catalizadores deberán cumplir una serie de características fisicoquímicas específicas para seleccionarlos como catalizadores óptimos para la oxidación total de COVs (García *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2015c)

En la *Tabla 3* se resumen los métodos generales de control de COVs y se destacan algunas características esenciales. Teniendo en cuenta las condiciones de cada proceso, las ventajas y los resultados desfavorables de cada caso, es evidente que la oxidación catalítica es quizás el método más importante y potencialmente susceptible para optimizar mediante la innovación de procesos químicos relacionados con el diseño de nuevos materiales catalíticamente activos. En ese contexto, constituye un marco de referencia en el que se hace

necesario aportar sobre la síntesis de nuevos sólidos, tipos de óxidos de metales de transición, que contribuyan a fortalecer las opciones de catalizadores activos, selectivos y económicamente favorables.

Tabla 3. Diferentes métodos de control para COVs

Método de control de COVs	Ventajas	Desventajas	Bibliografía
Adsorción física	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Altamente selectivo. ✓ Eficiente energéticamente. ✓ Relativamente económico. ✓ Funcional a bajas concentraciones. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Costo económico adicional para desorber los COVs para su posterior uso. 	<p>(Hsieh <i>et al.</i>, 2002)</p> <p>(Yu <i>et al.</i>, 2011)</p> <p>(Bellat <i>et al.</i>, 2015)</p>
Descomposición por plasma	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Operación a condiciones cercanas al ambiente. ✓ Costo de capital moderado. ✓ Sencilla operación. ✓ Corto tiempo de reacción. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bajas concentraciones a las que puede operar. ✓ Formación de subproductos orgánicos peligrosos. ✓ Baja eficiencia energética. 	<p>(Kim & Ogata, 2011a)</p> <p>(Chae <i>et al.</i>, 1999)</p> <p>(Li <i>et al.</i>, 2019c)</p>
Degradación biológica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ La eliminación de contaminantes de baja concentración. ✓ Elevada eficiencia de degradación. ✓ Costos de operación y mantenimiento relativamente bajos. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Baja velocidad de conversión en función de las elevadas corrientes de contaminantes generadas. ✓ La inoculación de los organismos. ✓ Las condiciones fisicoquímicas específicas para mantener óptimamente los microorganismos como es la temperatura, el pH y la concentración de COV. 	<p>(Tassi <i>et al.</i>, 2015)</p> <p>(Yoshikawa <i>et al.</i>, 2017b)</p>
Oxidación fotocatalítica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elevada selectividad a los productos esperados. ✓ Gran variedad de COVs para ser eliminados. ✓ Variedad de concentraciones. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Implementación a baja escala industrial y esto se debe principalmente a características propias de la operación como es el efecto del caudal. ✓ Corto tiempo de residencia. ✓ Incapacidad de eliminación a bajas concentraciones. ✓ La formación de subproductos peligrosos. ✓ La desactivación de la superficie del fotocatalizador. 	<p>(Fujimoto <i>et al.</i>, 2016)</p> <p>(Ji <i>et al.</i>, 2017)</p>
Oxidación térmica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Oxidación total de COVs hasta CO₂ y H₂O. ✓ Gran variedad de COVs para ser oxidados. ✓ Método relativamente sencillo para ser empleado en diferentes fuentes de emisión. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elevado consumo energético que representa incrementos en la temperatura global del proceso que oscila entre 700 a 1000 °C. ✓ Poco control de la forma en que transcurre la reacción conllevando a la oxidación 	<p>(Tomatis <i>et al.</i>, 2019)</p> <p>(Geng <i>et al.</i>, 2018)</p>

		<p>incompleta de los contaminantes.</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Promueve la formación de subproductos todavía más tóxicos que los contaminantes iniciales como son las dioxinas, dibenzofuranos, óxidos de nitrógeno entre otros. 	
Oxidación catalítica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Oxidación total de los COVs hasta CO₂ y H₂O. ✓ Larga vida y elevados porcentajes de conversión. ✓ Disminución de la temperatura de oxidación. ✓ Gran variedad de oxidación a diferentes concentraciones (de muy pequeñas a muy elevadas). ✓ Fácil implementación, adquisición y manipulación. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Desactivación de los catalizadores por efectos de envenenamiento, sinterización y desactivación. ✓ Puede favorecer la formación de subproductos más tóxicos que los compuestos de partida. 	<p>(Huang <i>et al.</i>, 2015c)</p> <p>(Balzer <i>et al.</i>, 2014)</p>

1.4. Conclusiones

Los Compuestos Orgánicos Volátiles son peligrosas al ser liberados al ambiente, debido a su elevada reactividad química que les permite reaccionar con otras especies químicas como el ozono troposférico y los NO_x. En dicho proceso, los COVs forman radicales y especies activadas más perjudiciales que los mismos compuestos de partida. Los efectos nocivos en el ambiente y en la salud son señales claras de la necesidad clara de desarrollar métodos de control cada vez más rigurosos, con el fin de disminuir los impactos de dichos contaminantes a nivel de salud pública.

Existen diferentes estrategias para la eliminación de los COVs, entre ellas, los métodos de adsorción, descomposición por plasma, empleo de microorganismos, oxidación fotocatalizada, oxidación térmica y catalítica, las cuales son aplicables en respuesta a diversas variables como el tipo y mezcla de COVs, su concentración, el origen de las emisiones entre otras. La oxidación catalítica es tal vez el método de control de COVs más eficaz en diferentes niveles, especialmente a escala industrial. Dicho método es muy útil en la eliminación de COVs procedentes de industrias petroquímica, farmacéutica y de cosméticos.

Capítulo 2

2. Óxidos de Metales de Transición: Estructuras cristalinas, electrónicas y métodos de síntesis

Introducción

La oxidación catalítica emplea diferentes tipos de catalizadores: catalizadores de metales nobles y de transición soportados, óxidos de metales de transición y óxidos mixtos. Además de las diferencias químicas y físicas de estos catalizadores, también se observan variaciones en los costos de producción, porcentajes de conversión alcanzados y temperatura para la oxidación. En función de esto, en la Tabla 4, se comparan diversos catalizadores publicados en literatura, describiendo sus ventajas y desventajas en la oxidación catalítica de COVs:

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los grupos de catalizadores empleados en la oxidación de COVs

Grupos de catalizadores	Elementos más usuales	Soportes catalíticos más usuales	Principales ventajas	Principales desventajas	Bibliografía
Metales nobles y de transición	Oro, plata, platino, rutenio, rodio, osmio e iridio	Alumina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), algunos OMT como óxidos de hierro (Fe_xO_y) y TiO_2	<ul style="list-style-type: none"> Elevados porcentajes de conversión en menor tiempo (entre 90 a 100%). Menor temperatura necesaria para la oxidación (entre 150 a 250 °C). 	<ul style="list-style-type: none"> Elevados costos de producción. Desactivación y pérdida de sitios activos. Envenenamiento del catalizador. 	(Liotta, 2010) (Fu <i>et al.</i> , 2016) (Zeng <i>et al.</i> , 2019b)
Óxidos de metales de transición	Óxidos con elementos de la región “d” de la tabla periódica	Los mismos óxidos actúan como soportes catalíticos	<ul style="list-style-type: none"> Fácil disponibilidad industrial Bajos costos de producción Gran variedad de propiedades químicas (multiplicidad de estados de oxidación, riqueza de electrones, capacidad de regeneración, entre otros) 	<ul style="list-style-type: none"> Desactivación por envenenamiento. 	(Tang <i>et al.</i> , 2015b) (Liu <i>et al.</i> , 2016)
Óxidos mixtos	Combinación de dos o más óxidos de elementos de la región “d” y “f” de la tabla periódica	Los mismos óxidos actúan como soportes catalíticos	<ul style="list-style-type: none"> Bajos costos de producción Presencia de efectos cooperativos y sinérgicos 	<ul style="list-style-type: none"> Desactivación por envenenamiento. 	(Liotta <i>et al.</i> , 2009) (Vu <i>et al.</i> , 2009)

Los catalizadores más usados son el grupo de metales nobles, esto se debe a que sus propiedades catalíticas contribuyen a obtener elevados porcentajes de conversión a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, según Li *et al.*, (2009d), dichos catalizadores resultan ser costosos, por lo que los óxidos de metales de transición (OMT) en los últimos años se han constituido como el grupo de mayor interés por sus diferentes particularidades químicas. Los OMT son materiales interesantes como catalizadores para la oxidación de

COVs por su naturaleza electrónica y estructural, así como la forma de control que logra ejercerse mediante los métodos de síntesis para alcanzar mayores eficiencias (Liu *et al.*, 2016; Vu *et al.*, 2009).

2.1 Propiedades electrónicas

En la Figura 11 se observa el diagrama de orbitales moleculares para un metal de transición y el oxígeno. En dicho diagrama, se observa que para la formación de OMT actúan los orbitales de frontera; para el caso de los metales de transición son los electrones del orbital d (sin ignorar que en el caso de los metales de transición también pueden participar los orbitales 4s y 4p), mientras para el oxígeno, son los orbitales p los que participan en el traslape de los 5 orbitales procedentes del subnivel d. Dicha interacción electrónica ocasionará que el oxígeno actúe como un ligante donador o aceptor π , así mismo, la forma en que se traslapan dichos orbitales es en función del número de coordinación del metal que condicionará los tipos de orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2) participantes en la hibridación de los orbitales π del oxígeno (Rayner-Canham, 2000).

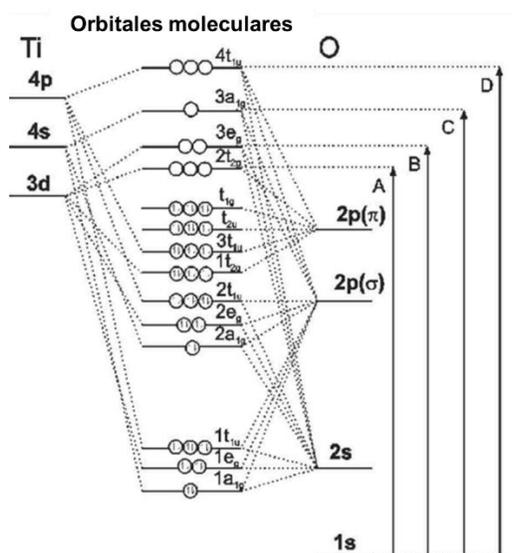


Figura 11. Diagrama de orbitales moleculares para enlaces metales de transición con el oxígeno. (Dupuis *et al.*, 2003).

Como lo describe (Valenzuela, 1999), para el caso de los metales de transición, las geometrías tetraédrica y octaédrica (Figura 12 y Figura 13) son las más comunes y esto afectará la forma en que los electrones ocuparán los niveles de mínima y máxima energía. Si el óxido tiene una geometría octaédrica, como se observa en la Figura 12, el efecto del campo cristalino elimina la degeneración quintuple y divide los estados d en tres estados t_{2g} (que agrupan los tres orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) de mínima energía y otro dos, e_g (agrupa los dos orbitales restantes: $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2) en estados de máxima energía (Dupuis *et al.*, 2003). Para la geometría tetraédrica (Figura 13), los estados que representan mayor energía son los tres estados t_{2g} y los de mínima energía e_g . El ancho de la separación entre los estados de mínima y máxima energía determinará la forma en que los electrones interaccionen con dichos

niveles. Dicho ancho en el caso de los OMT permite que se formen bandas electrónicas estrechas debido a la pequeña superposición entre los orbitales del metal d y los orbitales de oxígeno p. Los anchos de banda suelen ser del orden de 2 eV (en comparación con la mayoría de los metales de 5 a 15 eV) y esta es una de las principales diferencias que presentan los OMT respecto a otras formaciones como son las aleaciones (Rao, 1989).

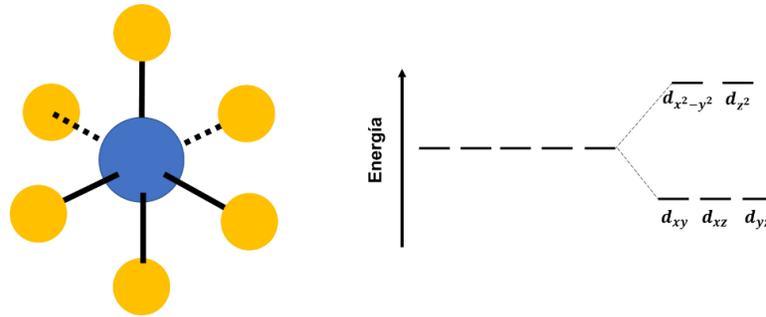


Figura 12. Geometría octaédrica en los óxidos de metales de transición (OMT). Elaboración propia

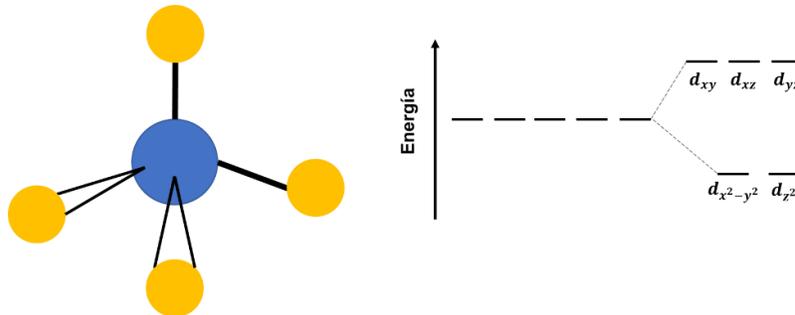


Figura 13. Geometría tetraédrica en los óxidos de metales de transición (OMT). Elaboración propia

En función de lo anterior y teniendo en cuenta lo propuesto por Walsh *et al.*, (2011) existe una íntima relación entre la estructura atómica y electrónica que presentan los OMT, las estructuras cristalinas y las propiedades macroscópicas que exhiben dichos óxidos:

- Inicialmente, por las especies químicas que participan en la formación de dichos compuestos, por un lado, se encuentra el oxígeno (de naturaleza aniónica, con una elevada electronegatividad) y por el otro, los metales de transición (de naturaleza catiónica en su mayoría con electronegatividades bajas y variables).
- A continuación, la formación de enlaces heteropolares de diferente naturaleza y según el tipo de enlace que se forme, afectarán su comportamiento: si son sistemas de características iónicas, es la electrostática la que influye en la conformación de la celda unitaria; pero si son sistemas con características covalentes, es la hibridación de los orbitales la que condicionará la forma en que se agrupan las especies para darle forma a la celda unitaria.

- Finalmente, la forma de empaquetamiento de las unidades atómicas y su organización traslacional está determinada por los radios iónicos del metal y del oxígeno.

2.2 Estructura cristalina

Los OMT presentan fórmulas químicas simples como: M_2O , M_2O_3 , MO (donde el catión metálico presenta un solo estado de oxidación), o algunas otras como M_3O_4 , (el catión, M^{2+} y M^{3+} , puede tener dos estados de oxidación). Esta variedad de fórmulas también se ve reflejada en el polimorfismo que presentan algunos óxidos (Muñoz-Paez, 1994). Un ejemplo de ello es el que resalta Raveau & Seikh (2012), en el caso particular de los óxidos de cobalto. En general, los metales de transición presentan una variedad en sus estados de oxidación, lo que ocasiona la formación de óxidos estequiométricos y no estequiométricos, con una variedad de estructuras posibles.

Teniendo en cuenta lo anterior, se propone clasificar los óxidos metálicos agrupándolos en 5 estructuras cristalinas posibles, teniendo en cuenta las estructuras más comunes y discutidas en literatura: sal común o $NaCl$, corindón o Al_2O_3 , rutilo o TiO_2 , fluorita o CaF_2 y perovskita.

2.2.1 Sal común o $NaCl$

En la Figura 14 se observa la forma que tienen las estructuras tipo cloruro de sodio, en esta distribución se observa una relación 1:1 entre el oxígeno y el metal, su grupo espacial es $Fm\bar{3}m$. Se caracteriza por favorecer una organización en forma de tablero de ajedrez en 3D, esto es posible por la relación de radio atómico entre el metal y oxígeno, donde el catión presenta un radio ligeramente más pequeño que el anión. Adicionalmente, el número de coordinación del catión favorece geometrías octaédricas en la que los oxígenos se ubican en cada uno de los vértices (Greedan, 2017). Algunos óxidos que presentan la estructura cloruro de sodio son NiO , CoO , MnO , FeO , en los cuales el plano cristalográfico (111) resulta ser el más reactivo por una mayor exposición de vacantes de oxígeno (Corpuz & Richards, 2010; Singh & Kumar, 2018).

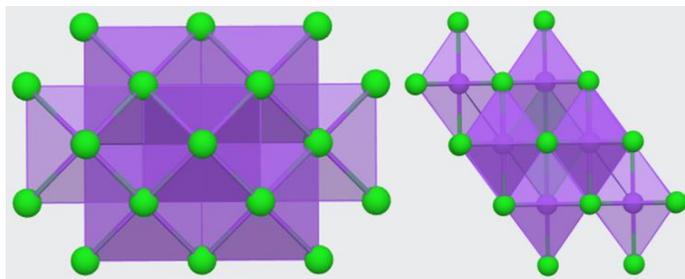


Figura 14. Estructura cristalina tipo cloruro de sodio. (Materials Project, 2019a)

2.2.2 Corindón o Al_2O_3

El corindón tiene un grupo espacial $R\bar{3}c$, corresponde a la estructura que presenta el $\alpha-Al_2O_3$. Esta estructura, como se observa en la Figura 15, presenta un empaquetamiento hexagonal

en la que los cationes metálicos ocupan 2 tercios de los sitios octaédricos que dejan los oxígenos. Los óxidos más estudiados (y sus respectivas superficies) son: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y V_2O_3 (Shirai *et al.*, 2009).

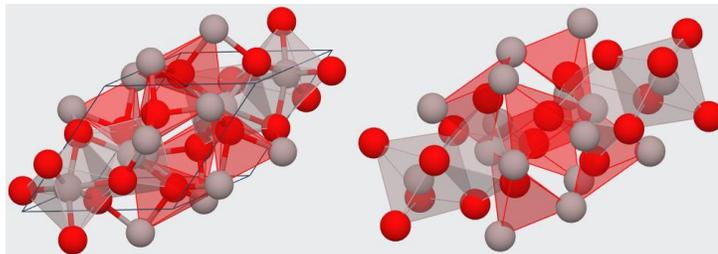


Figura 15. Estructura cristalina tipo corindón u óxido de aluminio. (Materials Project, 2019b)

2.2.3 Rutilo o TiO_2

El rutilo, con un grupo espacial $P4_2/mnm$ (Bayati *et al.*, 2013), es una estructura que se asocia a uno de los polimorfos que presenta el TiO_2 (también existe la anatasa y la brookita) y que resulta ser la estructura más estable termodinámicamente (Tsuzuki, 2013). Presenta una celda tetragonal, contiene 6 átomos por celda unitaria (2 Ti y 4 O), donde el catión en la mayoría de las veces presenta una coordinación octaédrica.

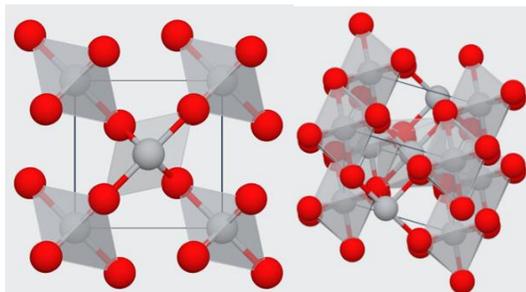


Figura 16. Estructura cristalina tipo rutilo o dióxido de titanio. (Materials Project, 2019c)

2.2.4 Fluorita o CaF_2

La estructura tipo fluorita (Figura 17), con grupo espacial $Fm-3m$ y su equivalente en forma de óxido, está representada como MO_2 , donde M representa el catión con cuatro valencias, por ejemplo, Zr^{4+} y Ce^{4+} , que forma una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Rao & Mishra, 2003). Los aniones (oxígenos) se ubican en las cavidades tetraédricas de la estructura FCC de los cationes. Los óxidos con esta estructura se caracterizan por su alta movilidad de oxígeno a lo largo de su estructura, siendo ZrO_2 y CeO_2 los más estudiados y analizados (Jiang *et al.*, 2011a)

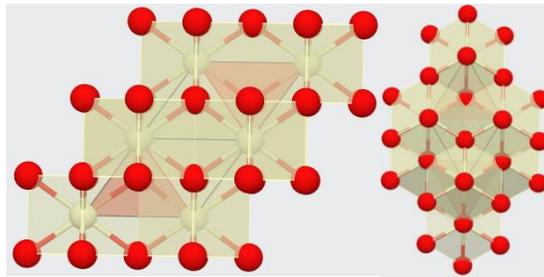


Figura 17. Estructura cristalina tipo fluorita. (Materials Project, 2019d)

2.2.5 Perovskita

La estructura perovskita es en la actualidad, una de las estructuras más estudiadas e investigadas. En principio, cumplen con la fórmula general ABO_3 , en el que A representa un ion de metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido con un radio atómico grande; B representa un ion de metal de transición de radio iónico pequeño y el oxígeno, se encuentran en una proporción 1:1:3 (Atta *et al.*, 2016).

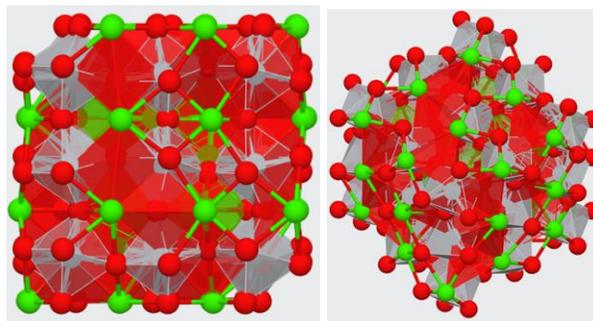


Figura 18. Estructura cristalina tipo perovskita. (Materials Project, 2019e)

2.3 Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis cumplen un papel determinante para la obtención de OMT con propiedades particulares. A través de dichos métodos se busca obtener óxidos con características fisicoquímicas que respondan a las necesidades específicas. Autores como Liotta (2010) y Guo *et al.*, (2015) señalan que los métodos de síntesis condicionan algunos parámetros como el área superficial, la dispersión de los sitios activos, la actividad y selectividad de los sólidos empleados como catalizadores, afectando notoriamente el proceso de oxidación de COVs. Cada método de síntesis reúne un conjunto de variables a controlar como es la temperatura, pH, presión, disolvente, concentración, tiempo entre otras. Los métodos de síntesis se pueden agrupar en función de la fase en la que se desarrolla el proceso, de la siguiente manera (Frikha *et al.*, 2019).

- Fase sólida: Reacción de estado sólido y sus variantes. Es fácil de desarrollar, pero requiere de altas temperaturas.

- Fase líquida: coprecipitación, hidrotérmica/solvotérmica, impregnación, coloidal, sol-gel. Las ventajas que presentan estos métodos radican en: fácil operación, síntesis relativamente sencilla, control de tamaño de partícula.
- Fase gaseosa: evaporación-condensación, deposición de vapores químicos. Con estos métodos frecuentemente se obtienen partículas de tamaño pequeño y uniformes.

2.3.1 Reacción de estado sólido

Es uno de los métodos más conocidos y empleados a escala laboratorio e industrial. En este método, se emplea compuestos de partida como óxidos, carbonatos, nitratos; se mezclan en proporciones estequiométricas adecuadas, se prensan y se calcinan a temperaturas superiores a 800 °C. Este método no emplea solventes, y permite obtener buena pureza del producto; las propiedades del óxido resultante dependen de las temperaturas finales de calcinación (Shen *et al.*, 2014).

2.3.2 Coprecipitación

Es un método fácil y conveniente para síntesis de óxidos metálicos, en el que, a partir de soluciones acuosas de los cationes de sales, se obtienen óxidos de gran pureza. Este proceso involucra la nucleación, crecimiento, y/o aglomeración, no requiere de solventes orgánicos peligrosos ni de tratamientos a alta presión o temperaturas elevadas (Cruz *et al.*, 2018). Uno de los pasos más importantes es el control de la temperatura y el pH de la solución mediante la adición de especies carbonatos (Figura 19) o amoníaco diluido, lo que contribuye a la formación lenta del precipitado (Yagi *et al.*, 2013).

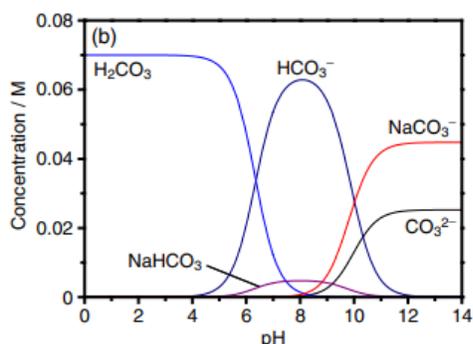


Figura 19. Diagrama de distribución de especies para H₂CO₃. (Yagi *et al.*, 2013)

2.3.3 Síntesis hidrotérmica

El proceso se lleva a cabo en recipientes sellados (autoclaves) que puedan ser sometidos a elevadas presiones y temperaturas. La síntesis por vía hidrotérmica inicia con la preparación de la solución precursora (contiene disueltas las especies metálicas de interés), dicha solución se envejece, controlando el pH de la solución según el tipo de precursor y se transfiere al interior del reactor (autoclave); a continuación, se introduce en un horno a

temperaturas entre 100 y 250 °C, y tiempos determinados (de 14 a 24 horas) (Yang & Park, 2019a). Según la temperatura interna alcanzada en el sistema presurizado, las reacciones pueden ser subcríticas (de 100 a 240 °C) o supercríticas (temperaturas cercanas a 1000 °C y presiones de hasta 0,3 GPa), lo que puede intensificar la reacción de hidrólisis de los cationes y variar significativamente el potencial redox de los reactivos (Verma *et al.*, 2018; Pan & Li, 2011).

2.3.4 Impregnación húmeda

Método ampliamente reportado en la síntesis de catalizadores soportados para la oxidación catalítica de COVs, esto se debe a la relativa facilidad de obtención de óxidos soportados sobre otros materiales, con elevadas propiedades catalíticas. Este método involucra un control fácil de las variables. Inicialmente, se preparan las soluciones de cationes precursoras (se emplean nitratos, cloruros, sulfatos), en cantidades estequiométricas, las cuáles son añadidas a un soporte catalítico con características porosas y superficiales específicas (sílices, alúminas, zeolitas, arcillas, etc.) La mezcla se calienta hasta evaporación total del solvente. Posteriormente, el material resultante se calcina a temperaturas entre 400 y 500 °C (Qin *et al.*, 2019).

2.3.5 Sol – gel

Es uno de los métodos más importantes para la obtención de óxidos metálicos con diferentes formas y tamaños homogéneos, generando formas deseadas y específicas para su uso industrial (fibras, placas, microesferas, etc.), con una elevada pureza y bajo costo energético (Sharma *et al.*, 2018). Para llevar a cabo la síntesis, inicialmente se prepara la disolución precursora, constituida por los precursores de óxidos catiónicos, agua como agente hidrolizante y alcohol como disolvente, dichas sustancias son mezcladas a temperatura ambiente. La reacción primero conduce a la formación de un sol (suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido), y posteriormente la formación de un gel que por último se somete a procesos de secado y finalmente a calcinación (Esposito, 2019; Verma *et al.*, 2018)

2.4 Comparación métodos de síntesis

Debido a que los OTM son empleados como catalizadores, el papel que cumplen los métodos de síntesis es obtener sólidos con una elevada área superficial, gran dispersión de los sitios activos y superficie favorable a la adsorción de los sustratos a transformar (COVs). Para ello, debe hacerse control estricto de las variables de cada método según el compuesto orgánico a eliminar, esto es posible siempre y cuando se tenga en cuenta las particularidades que presenta cada uno de los métodos, siendo el pH, la temperatura, la presión, la concentración, naturaleza y polaridad del solvente. En la Tabla 5 se presenta un conjunto de OMT prometedores para la oxidación catalítica de COVs y el papel que tienen los métodos de síntesis en su comportamiento catalítico a partir de las características que presentan como sólido.

Capítulo 2 Óxidos de Metales de Transición: Estructuras cristalinas, electrónicas y métodos de síntesis

Tabla 5. Relación entre algunos métodos de síntesis y el desempeño catalítico de ciertos OMT. $T_{90\%}$ representa la temperatura a la cual se alcanza el 90% de conversión

Óxido de Metal de Transición	Método de síntesis	Parámetro(s) a controlar	Molécula (s) COV	Características del sólido	$T_{90\%}$ (°C)	Bibliografía
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Síntesis hidrotérmica	Asistencia de microondas para la síntesis del catalizador.	Propano	<ul style="list-style-type: none"> Catalizador nanocristalino con estructura mesoporosa. Área superficial de 38 m²/g Volumen total del poro 0.12 cm³/g. 	300	(Dobosz & Zawadzki, 2014)
$\text{Co}_3\text{O}_4 / \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Coprecipitación	Las proporciones molares entre el Co/Fe presentes en el catalizador.	Benceno	<ul style="list-style-type: none"> Alta selectividad hacia CO₂ (91.7%). Área superficial grande (35.68 m²/g). Alta concentración de especie oxígenos en la superficie. Fuertes propiedades redox. 	400	(Xiang <i>et al.</i> , 2019)
$\text{MnO}_2 / \text{LaMnO}_3$	Impregnación húmeda	Síntesis fácil y sencilla de un catalizador empleando perovskita como soporte catalítico activo.	Tolueno	<ul style="list-style-type: none"> Alto rendimiento catalítico asociado a una gran cantidad de especies oxígeno. Excelente movilidad de oxígeno en la red. Alta eficiencia, buena estabilidad, bajo costo. 	279	(Si <i>et al.</i> , 2016)
$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$	Impregnación húmeda	Variación en la carga de CeO ₂ en porcentaje del 10, 20 y 30 % en nanocatalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ .	Tolueno	<ul style="list-style-type: none"> Buena dispersión del CeO₂ en el Al₂O₃. Presencia del CeO₂ contribuyó a la disminución del área superficial (pasando de 107 a 92 m²/g) en función de la carga (a mayor porcentaje, mayor disminución de área). 	300	(Abbasi <i>et al.</i> , 2011)
			Xileno		230	
			Benceno		230	
SmMnO_3	Coprecipitación Sol – Gel Impregnación Polimerización auto-fundida	Comparación entre métodos de síntesis para identificar cuál método arrojaba el catalizador con elevada capacidad catalítica.	Tolueno	<ul style="list-style-type: none"> Elevada capacidad catalítica. Mayor concentración de especies oxígeno en la superficie y en la estructura ($O_{\text{lat}}/O_{\text{ads}} = 0.53$). Buena estabilidad en ciclos catalíticos. 	258	(Liu <i>et al.</i> , 2019b)

2.5 Conclusiones

Las propiedades electrónicas que presentan los OMT, como la forma en que se hibridizan los orbitales del metal de transición con el oxígeno y la geometría molecular que adquieren influye en gran medida en el comportamiento químico que tienen dichos óxidos. Esto también se ve reflejado en los tipos de estructuras cristalinas que forman, la capacidad de cambio en los números de oxidación de los cationes, la reactividad y el desempeño catalítico en la oxidación de COVs. El tipo de estructuras cristalinas es fundamental para la actividad catalítica de los OMT, ya que algunas estructuras facilitan la movilidad de oxígeno y de electrones, con lo cual viabilizan los procesos redox en eventos de oxidación catalizados.

Los métodos de síntesis cumplen un papel trascendental en las propiedades fisicoquímicas que pueden presentar los OTM, ya que, dependiendo del método empleado se pueden obtener sólidos con características muy particulares que determinan su desempeño catalítico. Algunas propiedades que dependen de los métodos de síntesis son el área superficial, la porosidad del material, el tamaño de partícula y la actividad catalítica.

Capítulo 3

3 Parámetros fisicoquímicos e inorgánicos de los óxidos de metales de transición

Introducción

Los óxidos de metales de transición, como se describió anteriormente, presentan una gran variedad de estructuras cristalinas, las cuales se forman en función de una multiplicidad de estados de oxidación, de la capacidad de coordinación y de las propiedades electrónicas de cada metal de transición. Indudablemente, los métodos de síntesis condicionan las características específicas superficiales, modificando sus propiedades químicas, esto se debe a la influencia que tienen los parámetros fisicoquímicos específicos como, la temperatura, la presión, la concentración, el pH, la naturaleza de la reacción entre otras, afectando posteriormente el desempeño de estos materiales en la oxidación de COVs. La morfología, la textura, la formación de defectos cristalinos en las estructuras, la acidez y tamaño de partícula son altamente influenciados por los métodos de síntesis. En la presente sección, vale la pena resaltar la formación de defectos cristalinos en los óxidos de metales de transición, ya que dichos defectos son de enorme influencia en la capacidad catalítica de estos materiales para ser usados en reacciones de oxidación de COVs. Algunos de dichos defectos, como característica general, facilitan el almacenamiento y movilidad de oxígeno, o facilitan la transferencia electrónica, viabilizando los procesos de oxido-reducción.

3.1 Defectos cristalinos

Los materiales cristalinos, idealmente, se suponen presentan estructuras periódicas (repetición celdas) bien definidas, pero en realidad exhiben variaciones en la forma en que se ordenan, afectando el patrón de periodicidad. Dichas alteraciones se conocen como defectos cristalinos. Según Morris (2013), los defectos en las estructuras cristalinas se deben a la preferencia de dichas estructuras sólidas a minimizar la energía (efectos termodinámicos) por lo cual, el patrón regular de la red cristalina repite eventualmente cualquier imperfección local favorable para la energía de red. Así mismo, una estructura cristalina “perfecta” presentaría dificultades energéticas para estabilizarse al momento en que se le introdujese cualquier imperfección en la estructura. Como se ve en la Figura 20, los defectos cristalinos se pueden clasificar a partir de sus dimensiones a lo largo de la conformación del óxido, siendo, los defectos de la dimensión 0 y 1 las más estudiadas por su relativa facilidad al ser abordadas desde el contexto teórico-experimental (Kalinin & Spaldin, 2013)

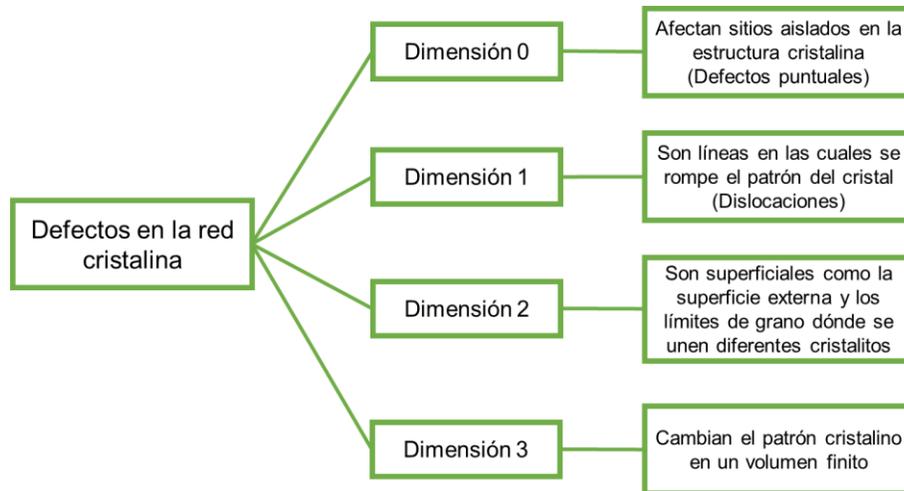


Figura 20. Esquema de los tipos de defectos según sus dimensiones. Elaboración propia

Los defectos de dimensión 0 pueden ser defectos intrínsecos, estos se forman cuando un átomo no se encuentra en la posición que debería ocupar en el cristal, ocasionando la creación de una vacante (Ganchenkova & Nieminen, 2015). También se pueden formar defectos intersticiales cuando un átomo ocupa un lugar que no corresponde a su distribución espacial original (Figura 21). La formación de una vacante o un intersticio está en función del costo energético de creación y estabilización del defecto; siendo quizás los intersticios los más comunes, lo cual podría estar relacionado con el bajo costo energético de conformación (Kim *et al.*, 2014b).

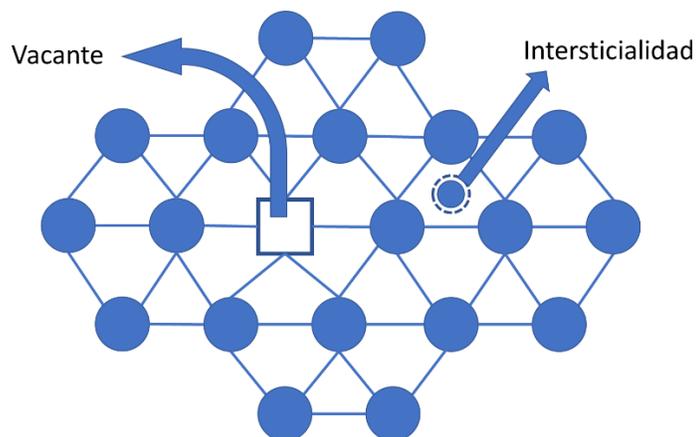


Figura 21. Representación de una vacante y un intersticio. Elaboración propia

Por el contrario, las vacantes son defectos que implican un mayor gasto energético, esto se debe a que su formación es posible siempre y cuando se eliminen todas las interacciones que recaen sobre la especie química, siendo la temperatura uno de los factores que más contribuye a la generación de estos defectos. Como lo describe Smallman y Ngan (2014), una de las ventajas que presenta la existencia de vacantes en la estructura de un sólido es la migración de especies (difusión en estado sólido). De esta manera, la velocidad de migración o difusión en un óxido estará determinada por la concentración de vacantes a lo

largo de su estructura. En ocasiones, las vacantes se originan en los óxidos como mecanismo de compensación de cargas, previo desequilibrio electrostático en la estructura, debido al desbalance de cargas en los iones involucrados (Figura 22). También se conocen imperfecciones relacionadas con la asociación de vacantes e intersticios, las cuales se conocen como defectos Frenkel y Schottky (Figura 22) (Smallman & Ngan, 2014; Kang, 2005).

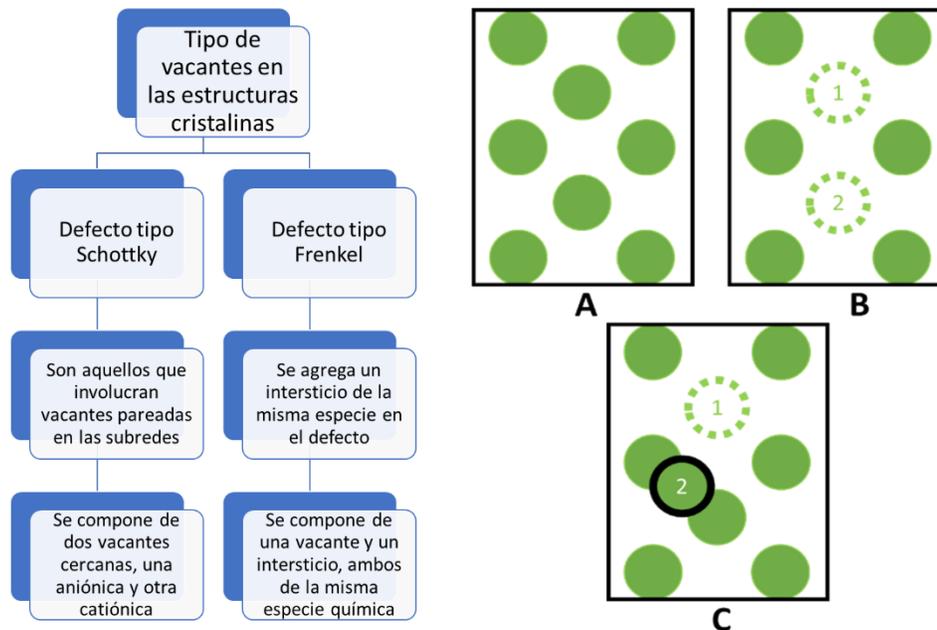


Figura 22. Representación de una estructura regular (A), defecto Schottky (B) y defecto Frenkel (C). Elaboración propia

3.2 Vacantes de oxígeno

Para los OMT, las vacantes que tienden a generarse en las estructuras cristalinas son las de oxígeno. Este tipo de vacantes afecta la estructura geométrica y electrónica del óxido. Una de las particularidades de dichos defectos es que son electrónicamente activos y se van desplazando desde la superficie del óxido al bloque del sólido. La energía promedio E_f° descrita por Ganduglia-Pirovano *et al.* (2007) para la formación de una vacante de oxígeno corresponde a la ecuación (11)

$$E_f^\circ = 1/N_{def}[E_{def} - E_{free} + E_O] \quad (11)$$

siendo: E_{def} = energía total del sistema, E_{free} = energía del sistema sin defectos, E_O = energía total del átomo de oxígeno libre, N_{def} = número de defectos oxígenos en el modelo

Teniendo en cuenta la ecuación (11), la ecuación formal se expresa como:

$$E_f^{\frac{1}{2}O_2} = 1/N_{def} [E_{def} - E_{free} + \frac{1}{2}E_{O_2}] \quad (12)$$

En el que un valor positivo de $E_f^{\frac{1}{2}O_2}$ señala que la formación de la vacante es endoenergética y la diferencia entre E_f° y $E_f^{\frac{1}{2}O_2}$ es la energía de disociación de la molécula de O_2 ($E_d^{\frac{1}{2}O_2}$). Cuando se introducen vacantes de oxígeno se observa una variación de movimiento significativo en los átomos vecinales, estas variaciones en la estructura están en función del lugar en que se genera la vacancia (Jian *et al.*, 2019).

Las vacantes de oxígeno pueden presentar tres diferentes estados de carga (Figura 23): neutralmente ionizado V_o (doblemente ocupado), individualmente ionizado V_o^{1+} (ocupado individualmente) y doblemente ionizado V_o^{2+} (vacío). Esta diferencia entre posibles estados que presente la vacancia está directamente relacionada con la relajación de la red local alrededor de la vacante de oxígeno, es decir, la forma en que las especies catiónicas metálicas se reorganizan alrededor de la vacante (Janotti & Van de Walle, 2009; McCluskey, 2018).

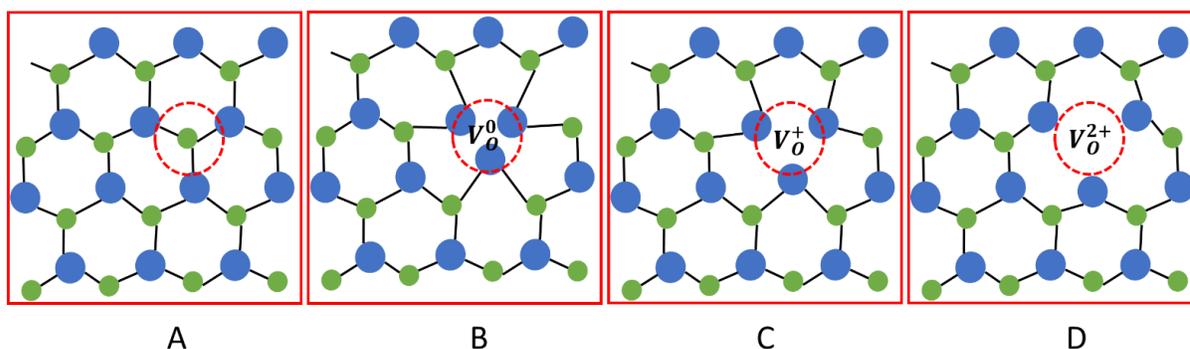


Figura 23 Representación de: (A) sistema sin vacancia de oxígeno; (B) neutralmente ionizado; (C) individualmente ionizado y (D) doblemente ionizado. (Janotti & Van de Walle, 2009)

3.3 Otros defectos de superficie

Los defectos de la superficie de los óxidos se relacionan con la forma en que se coordina el ion metálico con el oxígeno, de tal modo que algunos iones no están completamente coordinados, generando una mayor reactividad y favoreciendo fenómenos de superficie como la catálisis heterogénea. En esta línea, Nilius *et al.* (2015) propone distintos tipos de defectos: terrazas, bordes y esquinas (Figura 24)

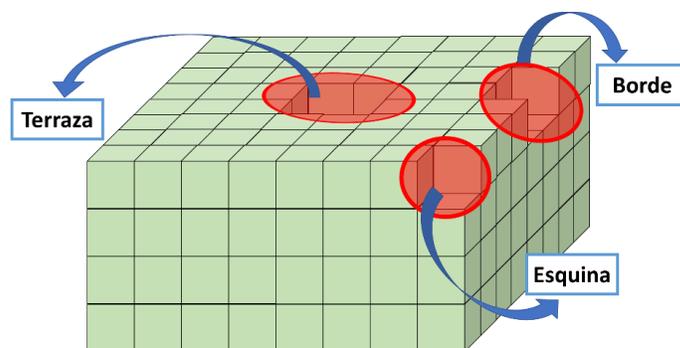


Figura 24. Representación de terrazas, bordes y esquinas en la superficie de un óxido. (Nilius et al., 2015)

3.4 Métodos para modificar los defectos en las estructuras cristalinas.

El impacto que tienen los defectos cristalinos en los OMT radica en que ocasionan variaciones en las propiedades electrónicas, propiedades de transporte, adsorción/desorción de reactivos e intermediarios de reacción. Se pueden introducir especies dopantes (átomos intersticiales) y vacantes en la estructura de los óxidos, por medio de técnicas como recocido térmico, dopado catiónico, irradiación con microondas y procesamiento de soluciones (Zhu *et al.*, 2019). La introducción de los defectos se puede hacer simultáneamente durante la síntesis del material o posterior a ella, como tratamiento para modificar la estructura inicialmente obtenida (Sarkar, 2019).

3.4.1 El recocido térmico

Variables como la presión, la temperatura y el entorno (gases como N_2 , O_2 , aire) determinan la formación de las vacantes de oxígeno. El tratamiento térmico posterior bajo determinadas condiciones, luego de que el material fue sintetizado, se conoce como recocido térmico y conduce a la formación de vacantes en los óxidos. También la exposición a fuente de ciertas radiaciones electromagnéticas como UV, rayos X, microondas, entre otras; alteran la estructura cristalina de algunos materiales (Kabongo *et al.*, 2018).

3.4.2 Dopado catiónico

Como lo describe Gharagozlou y Bayati (2014), la oxidación prolongada de los óxidos a elevadas temperaturas favorece la obtención de sólidos deficientes en cationes, condicionando la presencia de conductividades tipo p. Según el tipo de óxido a modificar, se pueden presentar en su estructura diferentes tipos de defectos cristalinos, entre ellos los intersticios y vacantes del metal, intersticios y vacantes de oxígeno. En el dopado catiónico se favorece la introducción de metales de naturaleza distinta a la de los cationes iniciales, con un estado de oxidación diferente, lo cual contribuye a la desviación de la estequiometría, y ocasiona una pérdida de neutralidad de carga. Para compensar dicho desbalance, cuando el catión entrante es de menor carga, el sistema de red genera vacantes de oxígeno. Como lo señala Sarkar (2019), el proceso de formación de vacantes en óxidos de titanio, por medio del dopado, se lleva a cabo con elementos con menor estado de oxidación, comparándolo con el estado de oxidación del catión anfitrión.

3.5 Conclusiones

Las estructuras cristalinas de los OMT son una de las características más importantes de dichos compuestos, no sólo por el modo en que se agrupan los átomos, sino por la forma que afectan su comportamiento. Sin embargo, dichas estructuras necesitan defectos cristalinos, tanto en la superficie como en el bloque del sólido, para que los óxidos participen activamente en la oxidación catalítica de COVs, disminuyendo los efectos termodinámicos que implica tener estructuras cristalinas “perfectas”.

Si bien la formación de vacantes implica gastos energéticos, las ventajas que presentan las vacantes de oxígeno y que las hacen tan importantes, se debe a su papel en la adsorción de contaminantes y la migración de especies en la estructura, lo cual permite una mayor reactividad del óxido, favoreciendo la oxidación total de los COVs. Por otro lado, las vacantes de oxígeno se constituyen en los reservorios de oxígeno más importantes que tienen los OMT para la oxidación total, afectando la forma en que transcurre la oxidación y la movilidad de oxígeno a lo largo de la estructura, lo que también ayuda a la reoxidación de las especies catiónicas y favorece los ciclos catalíticos.

Capítulo 4

4 Aplicación de los Óxidos de Metales de Transición en la eliminación catalítica de los COV

Introducción

La manera en que los OMT catalizan la oxidación de los COVs, como en todo proceso químico, estará determinada por dos grandes factores fisicoquímicos: el termodinámico y cinético. El proceso catalítico se iniciará gracias a las interacciones que existan entre la superficie del óxido y el COV, por lo cual, es fundamental el conocimiento sobre las diferentes variables que determinan dichas interacciones. Así mismo, la comprensión de la forma en que se lleva a cabo la reacción de oxidación total de los COVs sobre las superficies de los OMT (mecanismos de reacción y las características específicas de cada sólido) contribuirá a diseñar catalizadores cada vez más reactivos y eficientes al momento de ser empleados para la eliminación de COVs.

En la presente sección, se abordarán los diferentes parámetros que afectan la oxidación catalítica, como la temperatura, efectos de la velocidad espacial y la concentración de los COVs. Posteriormente, se revisará la forma en que interactúan los contaminantes con la superficie del catalizador para su oxidación total, profundizando en los mecanismos de reacción que se emplean para estudiar cómo transcurre la oxidación catalítica de COVs. Por último, se presenta una revisión general de algunos OMT empleados para la oxidación total de COVs, resaltando los óxidos más prometedores para llevar a cabo dicho proceso.

4.1 Parámetros que afectan la oxidación catalítica

4.1.1 La temperatura

Según García *et al.* (2014), uno de los factores más relevantes en la oxidación catalítica es la temperatura, no sólo por ser referente económico, sino porque los catalizadores activos deben lograr menores temperaturas de conversión de los COVs. El consumo energético en el proceso de oxidación catalítica dependerá del tipo de COV, la concentración y de la eficiencia del catalizador empleado. Así mismo, el incremento de la temperatura no sólo afectará la conversión de los contaminantes, ya que a mayor temperatura se espera un incremento en el porcentaje de conversión, sino que también, puede llegar a favorecer la desactivación del catalizador, lo que implica una reducción en la actividad oxidativa del COV con riesgo de generar subproductos NO_x (Morales-Torres *et al.*, 2009).

4.1.2 Efecto de la velocidad espacial

En las reacciones catalíticas en medio gaseoso, la velocidad espacial (flujo de gas por masa o volumen de catalizador: L.g⁻¹.h⁻¹) tiene un papel muy importante en el desarrollo del proceso, y en particular en lo referente a la oxidación catalítica de COVs. Como lo señalan Silva *et al.* (2007) y García *et al.* (2014), a medida que aumenta la velocidad espacial a lo largo de la reacción, típicamente se reduce la eficiencia de la oxidación. Así, lo deseable es que un catalizador sea capaz de alcanzar elevados porcentajes de conversión con elevadas velocidades espaciales, sin que se vea afectada la selectividad de la reacción, esto representaría una mayor eficiencia del catalizador y beneficio económico.

4.1.3 Efecto de la concentración de COVs

Una de las ventajas que tiene la oxidación catalítica es el amplio intervalo de concentraciones que puede abarcar para la oxidación. Es importante porque se puede aplicar a concentraciones, proporcionando alternativas para el cumplimiento de normas ambientales (Morales-Torres *et al.*, 2009). Esto hace necesario el desarrollo de catalizadores capaces de operar en concentraciones de COVs altas y bajas. Para ello debe tenerse en cuenta también la entalpía de combustión, ya que a concentraciones elevadas podría obtenerse un incremento global de las temperaturas del proceso, afectando las características y el desempeño del catalizador (Huang *et al.*, 2015c).

4.2 Interacción entre las moléculas fase gaseosa y la superficie del catalizador

La forma en que se adsorberá una molécula en la superficie del catalizador estará determinada por la energía de enlace entre la molécula y la especie catiónica del catalizador, así mismo, por la morfología de la superficie, la presencia de grupos -OH, los estados electrónicos superficiales y defectos. Los defectos y ciertos grupos funcionales (por ejemplo, cationes, átomos metálicos, grupos -OH) son los sitios de adsorción donde se inicia el proceso, y algunos de esos sitios activos es donde se lleva a cabo la oxidación catalítica. La reactividad de la superficie de los óxidos de metales de transición es dependiente de la capacidad de intercambio de electrones entre la superficie y la molécula adsorbida (Gharagozlou & Bayati, 2014). Algunos factores que se pueden modificar a los OMT para mejorar su actividad catalítica en los procesos de oxidación de COVs comprenden, incremento en las áreas superficiales, control del tamaño de poros, incorporación de grupos funcionales en la superficie, dopaje con especies metálicas y creación de vacantes. Como lo describe Lim *et al.* (2019), si se eleva el área superficial, se favorece el incremento en los números de sitios de adsorción, así mismo, existe una estrecha relación entre el tamaño de los poros y el tamaño de la molécula que se esté adsorbiendo. Si el óxido presenta un tamaño de poro muy grande o pequeño en comparación con la molécula orgánica a oxidar, se obtendrán adsorciones muy pobres.

Glazneva & Kotsarenko (2008) resaltan la intervención de la acidez (Lewis y Brønsted) en la adsorción de algunos COVs sobre la superficie de ciertos óxidos. Ello involucra la adsorción de ciertos COVs (dependiendo de su estructura molecular) sobre grupos -OH de la superficie (sitios Brønsted) o sobre sitios de cationes coordinadamente descompensados (sitios Lewis). Otro factor que influye en la adsorción y posterior oxidación de los COVs es la relación que existe entre la polaridad de la superficie del óxido y del COV, ya que si la afinidad es poca o nula puede afectar en gran medida la adsorción del compuesto orgánico y afectar la velocidad en que transcurre la reacción, es decir, el mecanismo de reacción (Nakajima *et al.*, 2013).

4.3 Mecanismos de Reacción

Cuando se habla de catálisis heterogénea, se hace referencia a dos fases diferentes en las que transcurre una reacción. Para el caso de la oxidación catalítica de COVs, los OMT se encuentran en estado sólido, mientras que los COVs en estado gaseoso. Para entender a profundidad como transcurre la reacción, es necesario conocer primero la cinética del

proceso, para así comprender el mecanismo global. La cinética resulta ser más sencilla para las reacciones homogéneas, pero para las reacciones heterogéneas es más compleja. La forma en que transcurren las reacciones sobre catalizadores heterogéneos (sólidos) se puede resumir en tres pasos generales (Mora-Briceño *et al.*, 2018):

1. Adsorción de reactivos en la superficie reactiva. Este paso implica la formación de enlaces químicos covalentes, favoreciendo la quimisorción de la molécula objeto de estudio.
2. A partir de eso se favorece la transformación del complejo adsorbido o la reacción con la molécula gaseosa. Este es el paso más complicado a lo largo del proceso catalítico y puede comprender subpasos (Figura 25).
3. Desorción de los productos de la superficie. Este paso está en función de la velocidad de desorción ya que puede implicar la desactivación del catalizador, un efecto de competencia entre los reactivos y los productos.

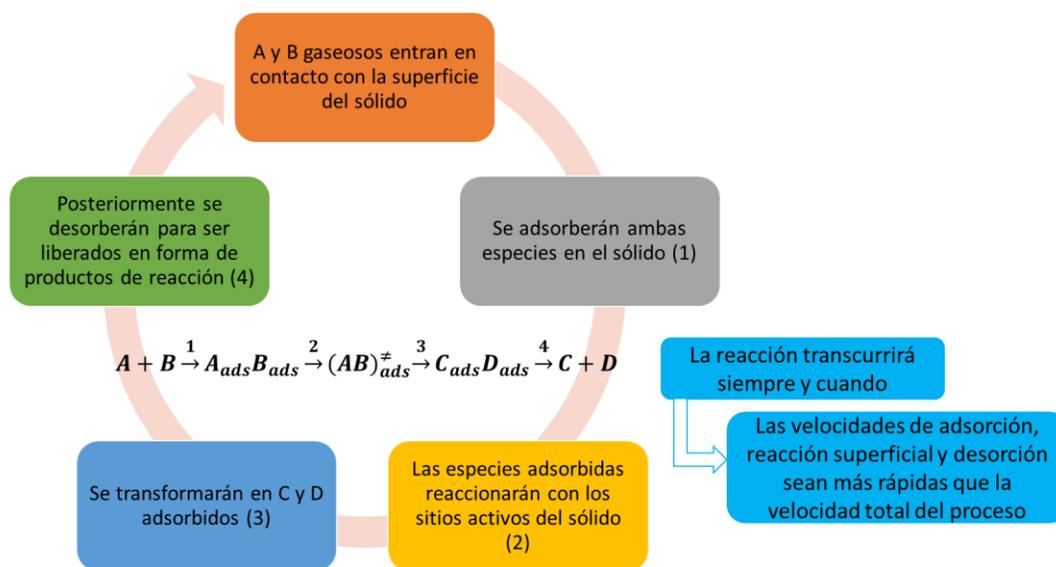


Figura 25. Etapas del proceso general para la oxidación catalítica heterogénea. Elaboración propia

Ordóñez *et al.* (2002) proponen que, para calcular y analizar el modelo cinético de reacción más empleado y así establecer el mecanismo que describa mejor la oxidación de COVs, se pueden emplear diferentes modelos como son: expresiones cinéticas de ley de potencias, modelo Langmuir – Hinshelwood, el modelo redox o Mars – Van Krevelen.

4.3.1 Modelo basado en la ley de potencias

Es el más simple, ya que permite explicar la combustión catalítica de COV sin considerar la interferencia de los productos de reacción. Las expresiones de potencias pueden resultar útiles en el diseño preliminar, o con propósitos de comparación, pero no dan una idea clara del mecanismo de reacción. Generalmente no son apropiadas para modelar la oxidación catalítica. Manta *et al.* (2016) proponen las siguientes expresiones cinéticas, (13) y (14)

$$r_A = k(T)p_A^n; k(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (13)$$

Siendo: r_A la velocidad de la reacción, k la constante de velocidad, T la temperatura en que se lleva a cabo la oxidación y p_A^n la presión parcial del COV. En esta expresión se asume un elevado exceso de oxígeno en la mezcla de reacción, por lo que no se incluye en la expresión (13), es decir, se considera constante. Para disminuir la correlación entre el factor pre-exponencial y la energía de activación, la constante de velocidad se expresa en términos de (Manta *et al.*, 2016):

$$k = k(T_a) \exp\left(\frac{E}{R}z\right); z = \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T}; \text{siendo} \quad (14)$$

$T_a = \text{la temperatura promedio de trabajo en la oxidación}$

Este modelo no contempla el papel que cumple el catalizador a lo largo de la reacción, por lo que resulta insuficiente para comprender el fenómeno de la oxidación catalítica de COVs.

4.3.2 El modelo Langmuir – Hinshelwood

Describe la reacción de dos tipos de moléculas en una misma superficie, dichas moléculas se adsorben en sitios vecinos y posteriormente reaccionan entre ellas. En este caso, tanto el oxígeno como la molécula de COV, se adsorben y luego reaccionan entre ellas para formar los productos de oxidación. La ecuación de velocidad general para el mecanismo Langmuir – Hinshelwood incluyen dos conjuntos de parámetros para dos tipos de moléculas.

Como la reacción tiene lugar entre dos especies adsorbidas en la superficie del catalizador (Figura 26), se han de tener en cuenta la presión del COV (P_{gas}) y la presión del oxígeno (P_{O_2}):

$$R_{gas} = \frac{K * P_{gas} * P_{O_2}}{\left(\left(1/K_{gas}\right) + P_{gas}\right) * \left(\left(1/K_{O_2}\right) + P_{O_2}\right)}; \quad (155)$$

Siendo: R_{gas} velocidad de reacción ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), K constante de velocidad (s^{-1}), P_{gas} presión parcial del COV, P_{O_2} presión parcial del O_2 , K_{O_2} constante de velocidad de adsorción del oxígeno y K_{gas} constante de velocidad de adsorción del COV. La expresión anterior contempla que el único oxígeno que participa en la reacción es el procedente del flujo que ingresa al reactor, el cual, si bien participa activamente, en la realidad no es el único que interviene para llevar a cabo la oxidación total cuando la superficie es capaz de acumular oxígeno. Por otro lado, la misma ecuación propone que el catalizador sólo favorece la adsorción de los COVs, sin contemplar la función que tienen las especies catiónicas en la oxidación, las características superficiales del sólido y el oxígeno potencialmente procedente de la estructura cristalina (Prins, 2018).

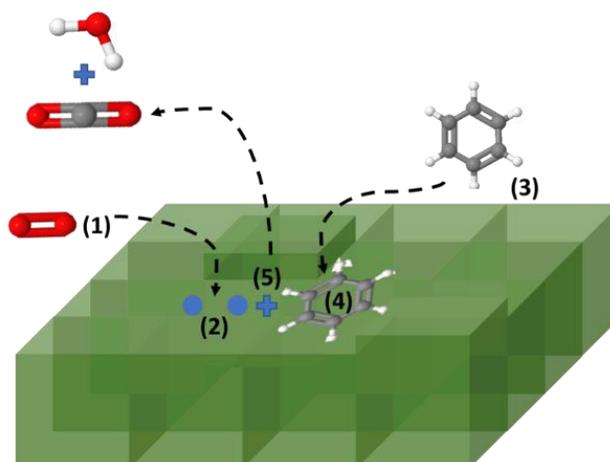


Figura 26. Representación del mecanismo de reacción Langmuir – Hinshelwood. Elaboración propia

4.3.3 El mecanismo de reacción Mars – Van Krevelen

Este mecanismo describe principalmente la forma en que transcurren las reacciones de oxidación. En comparación con el modelo Langmuir – Hinshelwood, este mecanismo tiene en cuenta los oxígenos que hacen parte de la red cristalina del sólido. Los pasos que comprenden dicho mecanismo (Figura 27) pueden describirse de la siguiente manera (Liu *et al.*, 2018; Ross, 2012) es:

1. La molécula orgánica gaseosa, previamente adsorbida, reacciona con un átomo de oxígeno de la estructura del óxido, para producir una especie oxidada, favoreciendo la formación de una vacante de oxígeno en el sólido.



2. Posteriormente, una molécula de O_2 en fase gaseosa es adsorbida en la vacante de oxígeno formada anteriormente, regenerando el oxígeno de la superficie.



3. Una segunda molécula problema reacciona con el O_2 adsorbido, formando la especie oxidada y continuando el ciclo catalítico.



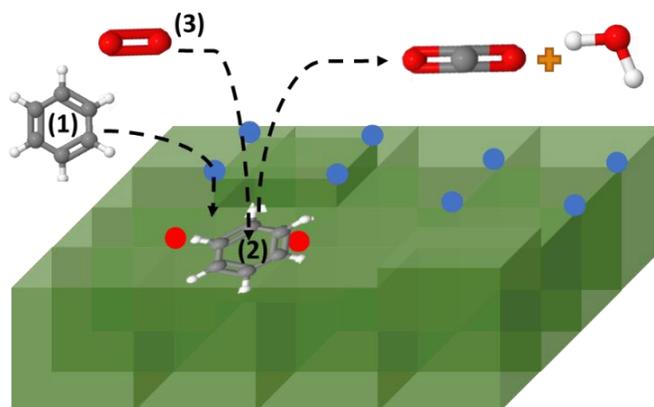


Figura 27. Representación mecanismo de reacción Mars - Van Krevelen. Elaboración propia

Según Genty *et al.* (2019), el mecanismo que logra explicar con certeza la forma en que se oxidan los COVs en la superficie de los OMT es el mecanismo Mars – Van Krevelen; esto se debe principalmente a:

- Este tipo de reacciones son de naturaleza redox, entre el compuesto problema y la superficie del óxido (en este caso el oxígeno estructural), con elevado requerimiento de oxígeno para favorecer la oxidación total.
- Si bien en los reactores catalíticos se emplean flujos de aire ($O_2 + N_2$) para favorecer la oxidación completa, los oxígenos presentes en la estructura (ya sea en la superficie o en el bloque del óxido) participan de manera definitiva en la oxidación.
- Las características superficiales afectan la forma en que se adsorben los COVs, por lo cual, las características que tenga la superficie son determinantes y esto solo es comprensible desde el mecanismo Mars – Van Krevelen.

Algo importante de este mecanismo es la concentración de oxígeno que interactúa con la red cristalina, de tal manera que la velocidad de eliminación de oxígeno es igual a la velocidad de adsorción de oxígeno, lo que supone la generación de un estado estable entre la reducción de los sitios activos del catalizador (por los compuestos orgánicos) y la oxidación de sitios activos reducidos (Mora-Briceño *et al.*, 2018). La ecuación global propuesta por Ross (2019) y representa todo el mecanismo de reacción es:

$$R_{gas} = \frac{K'_{O_2} * K'_{gas} * P_{gas} * P_{O_2}}{K'_{O_2} * P_{O_2} + \gamma * K'_{gas} * P_{gas}}; \quad (16)$$

Donde R_{gas} es la velocidad de reacción ($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$), K'_{O_2} constante de velocidad de reoxidación del catalizador, P_{gas} presión parcial del gas ($mol \cdot m^{-3}$), P_{O_2} presión parcial del O_2 , K'_{gas} constante de velocidad de oxidación del gas, γ coeficiente estequiométrico del oxígeno en la reacción global (10).

Sin embargo, el problema que presenta el mecanismo convencional es la formación de diferentes especies estables en la superficie del catalizador, afectando la eficiencia de este a lo largo de los ciclos catalíticos. El oxígeno procedente del flujo de aire no es suficiente para

que el proceso sea continuo, por lo cual, el catalizador debe proveer una fuente alternativa de oxígeno que permita la reactivación del proceso y esto solo es posible si la especie catiónica presenta una buena reducibilidad a bajas temperaturas (Figura 28). El oxígeno estructural es la especie que tiene un papel trascendental en la reoxidación del catión metálico, ya que es esta especie la que favorece la ruptura del enlace C – H para la formación del enlace C – O, y así mismo, ocupa la vacancia generada del oxígeno superficial que participó en la oxidación.

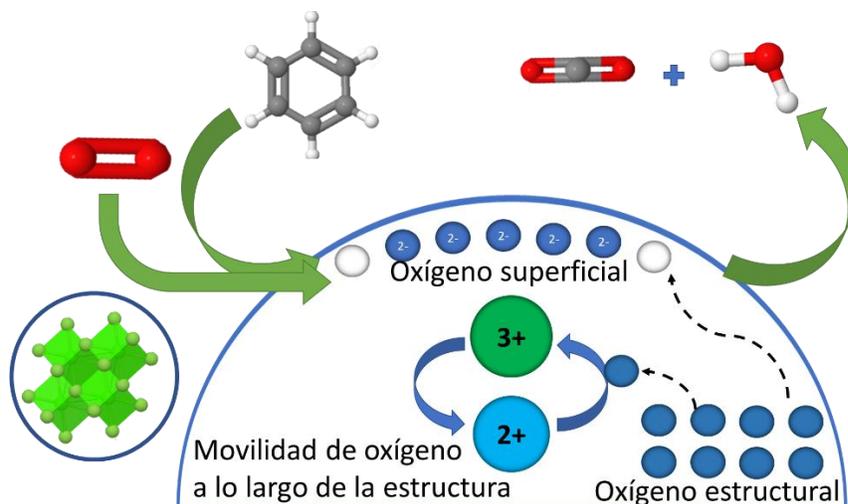


Figura 28. Representación de la reducibilidad del catión metálico gracias al oxígeno estructural. Elaboración propia

4.4 Óxidos de Metales de Transición en la oxidación catalítica de COVs

Como se ha discutido previamente, los OMT constituyen una verdadera alternativa para ser empleados como catalizadores en la reacción de oxidación total de COVs. Dichos materiales, representan una ventaja económica y ambiental, permitiendo la eliminación de esos contaminantes (COVs) a temperaturas relativamente bajas y con niveles de oxidación apreciables. Sin embargo, en la mayoría de los casos, es necesario elevar los niveles de conversión, es decir de actividad catalítica, y de selectividad de los OMT. Por ello, en la mayoría de los casos se soportan fases metálicas y de otros elementos que contribuyan a elevar la actividad catalítica y a dirigir la reacción hacia CO₂ y agua. Ello pone de manifiesto la necesidad aún existente de mejorar estos sistemas catalíticos, por lo cual, el presente trabajo ha buscado organizar, de manera sistemática, los resultados científicos más relevantes en los cuales se han utilizado los OMT como catalizadores de reacciones de oxidación completa de COVs. En la Tabla 6 se muestra, de manera condensada, una lista de los principales óxidos de metales de transición (OMT) empleados como catalizadores en la reacción de oxidación total de COVs. En ella se contempla: tipo de óxido sintetizado, estructura cristalina, el área superficial, el método de síntesis, COVs estudiados, alguna información de interés sobre el proceso y la temperatura para alcanzar el 90% de conversión (T_{90%}).

Tabla 6. Diferentes óxidos de metales de transición (OMT) empleados en la oxidación catalítica de COVs. $T_{90\%}$ es la temperatura para alcanzar el 90% de conversión.

Óxidos	Estructura cristalina	Área superficial (m ² /g)	Método de síntesis	COVs estudiados	Información de interés sobre el proceso	Temperatura de conversión, $T_{90\%}$ (°C)	Bibliografía
Titanio	Anatasa	86	Sol-Gel Depositación precipitación	Propeno	Uso del cerio con el fin de inhibir la transición de anatasa a rutilo. Se empleó oro como fase activa, y como soporte el óxido mixto de Ce-Ti, obteniendo mejoras en la actividad catalítica.	400	(Gennequin <i>et al.</i> , 2007)
			Impregnación	Acetona	Se empleó paladio y Manganeso como fases activas, soportadas sobre TiO ₂ . Controlando la cantidad de manganeso, se obtuvo una mejor dispersión del paladio en el soporte, mejorando la reducibilidad del catalizador y disminuyendo las temperaturas de oxidación total.	275	(Zhao <i>et al.</i> , 2019)
	Anatasa	168	Síntesis hidrotérmica	Tolueno	Metales oro y paladio soportados en TiO ₂ . Los catalizadores se promovieron con tres óxidos metálicos diferentes: cerio, hierro y níquel. Con estos agentes dopantes se obtuvo una mejor reducibilidad para el titanio y una mayor actividad hacia la oxidación total de tolueno.	350	(Barakat <i>et al.</i> , 2014)
	Anatasa/ Rutilo	51,3	Impregnación húmeda	Clorobenceno/ benceno	Se usó óxido de rutenio (RuO ₂) como fase activa, soportado en TiO ₂ , presentando una distribución no homogénea en el soporte. El catalizador mostró una elevada actividad, especialmente para el clorobenceno. También favoreció la reducción de bencenos policlorados como subproductos de reacción, pero presentó una baja estabilidad térmica.	300	(Wang <i>et al.</i> , 2019)
	Corindón	212,2	Sol-Gel	p-xileno	Emplearon el Cr ₂ O ₃ como soporte catalítico y el TiO ₂ como fase activa. Se presentó un efecto cooperativo entre ambos óxidos,	350	(Rogacehva <i>et al.</i> , 2019)

			plantilla		efecto que se vio reflejado en la elevada actividad catalítica con una conversión del 100% a temperaturas relativamente bajas.		
	Anatasa	94,73	Sol-Gel	Diclorometano	Óxidos mixtos de vanadio – níquel soportados en TiO ₂ . El uso de ambas fases activas mostró estabilidad significativa del TiO ₂ , e inhibió la formación de subproductos como monoclorometano.	203	(Zhou <i>et al.</i> , 2019)
	Anatasa/ Rutilo	34,4	Coprecipitación	Diclorometano	Estaño como agente dopante, obteniendo una muy buena dispersión a lo largo del TiO ₂ .	400	(Yang <i>et al.</i> , 2019b)
	Anatasa/ Rutilo	98,96	Pirolisis por pulverización de llama	Tolueno	Uso de CuO como óxido complementario al TiO ₂ (en una relación de masa variable de 2 al 50%), lo que favoreció un material con propiedades de reducibilidad a bajas temperaturas.	250	(Meng & Zhao, 2020)
Vanadio	-	96	Impregnación	1,2-diclorobenceno	Se emplearon VO _x soportados en TiO ₂ , incorporando también molibdeno, cromo y tungsteno con el fin de mejorar la actividad catalítica al momento de llevar a cabo la oxidación de la molécula modelo.	541	(Cho & Ihm, 2002)
	-	50	Impregnación	Benceno	Vanadio y paladio como fases activas soportadas en TiO ₂ . La fase activa de V-Pd favorece la actividad catalítica, fenómeno asociado a efectos sinérgicos.	300	(Garcia <i>et al.</i> , 2006)
				Naftaleno		250	
	-	-	Impregnación	Clorobenceno	Se analizó el efecto del agua en la superficie de los catalizadores VO _x y VO _x -WO _x soportados en TiO ₂ para la eliminación de compuestos clorados.	-	(Bertinchamps <i>et al.</i> , 2006)

-	255	Sol-Gel/ Impregnación	Diclorometano	Tres diferentes óxidos metálicos: manganeso, vanadio y cobre, soportados en γ -Al ₂ O ₃ . Para el caso de los VOx, su temperatura de conversión es relativamente alta, pero con un muy buen porcentaje de conversión.	450	(El Assal <i>et al.</i> , 2019)
-	81	Impregnación (del metal pesado)	Clorobenceno	Catalizadores de V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ para estudiar su eficiencia en la eliminación de COVs clorados, particularmente el efecto que tienen metales pesados como el plomo, su acumulación en la superficie y posterior desactivación del catalizador, afectando notoriamente su actividad catalítica.	255	(Weng <i>et al.</i> , 2020)
-	135	Sol-gel / Impregnación	Clorobenceno	Se examinó el efecto que tiene el método de síntesis de catalizadores de V ₂ O ₅ /TiO ₂ sulfatados y no sulfatados, con especial énfasis en la incorporación del vanadio. Se observó una mejor dispersión en catalizadores no sulfatados. Por el contrario, los catalizadores sulfatados presentan un mejor rendimiento a elevadas temperaturas.	400	(Gannoun <i>et al.</i> , 2019)
-	205	Sol-gel	Bis(2-cloroetil) eter	Se sintetizaron nanocatalizadores de V ₂ O ₅ /TiO ₂ en presencia de ozono. Dichos catalizadores exhibieron un buen rendimiento a bajas temperaturas, acompañadas de una alta selectividad a los Cox. El ozono cumplió un papel determinante en el tamaño de partícula.	200	(Soni & Shekar, 2019)
-	71	Impregnación	Diclorometano	Catalizadores de V ₂ O ₅ y RuO ₂ soportados en TiO ₂ para la descomposición catalítica del diclorometano, siendo el catalizador V ₂ O ₅ /TiO ₂ el que presentó una selectividad más alta para CO en comparación con el RuO ₂ /TiO ₂ .	300	(Yang <i>et al.</i> , 2019c)

Cromo	-	243	-	Metanotiol y etanotiol	Se estudió el comportamiento oxidativo de los COVs que contienen azufre. El catalizador sintetizado fue cromo soportado en γ -Al ₂ O ₃ . Este catalizador exhibió una elevada actividad relacionada con el Cr ⁶⁺ y no con la especie Cr ³⁺ , efecto que se vio relacionado con una disminución significativa en la temperatura de oxidación total.	375	(Lu <i>et al.</i> , 2019)
	-	51,8	Síntesis hidrotérmica	Tolueno	Cr ₂ O ₃ como soporte catalítico de MnO _x . Este catalizador exhibió una mejor actividad catalítica comparado con catalizadores de Cr ₂ O ₃ comercial. Los autores reportan un elevado porcentaje de conversión, acompañado de una buena estabilidad a lo largo de los ciclos catalíticos y lo asocian a una buena estabilidad cristalina, vacantes de oxígeno (asociadas al MnO _x) y elevada reducibilidad, asociada a efectos sinérgicos entre ambos óxidos.	268	(Chen <i>et al.</i> , 2019)
	Perovskita	26.8	Autocombustión asistida por microondas	Tricloroetileno	Catalizadores tipo perovskitas de lantano con cromo y manganeso. Se analizó la oxidación catalítica y la movilidad de oxígeno en la estructura a diferentes temperaturas, mostrando que el perovskita LaMn _{0.5} Cr _{0.5} O ₃ presentó un área superficial elevada y alta movilidad de oxígeno, acompañado de un buen rendimiento catalítico.	380	(Eskandarya <i>et al.</i> , 2019)
	-	154,89	Síntesis hidrotérmica	Clorobenceno	Microesferas mesoporosas de Cr/TiO ₂ por vía hidrotérmica y las compararon con otras microesferas sintetizadas por otras dos vías: impregnación y co-precipitación. El catalizador sintetizado por vía hidrotérmica mostró la mayor actividad catalítica.	246.74	(Jiao <i>et al.</i> , 2019)
	-	221	Impregnación	Clorobenceno	Se empleó arcillas pilarizadas con AlFe como soporte catalítico, para óxidos mixtos de cromo y cerio como fases activa. Estos catalizadores mostraron una gran estabilidad	290	(Qiu <i>et al.</i> , 2019)

					térmica, con fuerte interacción entre el soporte y los componentes activos, mejorando la adsorción/desorción del clorobenceno y el O ₂ . Se encontró que el Cr ₂ O ₃ actuaba como la especie activa y el CeO ₂ como promotor catalítico.		
	Espinela	86	Sol – Gel	Propano	Óxidos mixtos de Cr-Co para determinar la forma en que transcurre la oxidación total del COV, asociando el comportamiento de la reacción con las características estructurales de los óxidos metálicos. El catalizador, en una relación molar Co/Cr 1:2 y estructura espinela, presentó una mejor actividad catalítica. Esto se atribuye a efectos sinérgicos, debido a la acidez superficial, acompañada de una buena capacidad de reducción a bajas temperaturas.	250	(Liao <i>et al.</i> , 2020)
	Cúbica	52,4	Coprecipitación	1,2-dicloroetano	Teniendo en cuenta el envenenamiento que sufren los catalizadores cuando oxidan compuestos clorados y la formación de subproductos como 1,1,2-tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, los autores propusieron un catalizador de CrO _x soportado en MnCo ₃ O _x . Se logró el aumento en la cantidad y movilidad de oxígeno en la red superficial (O ²⁻), y se generaron especies de Cr ⁶⁺ y Mn ⁴⁺ lo que permitió mejorar la actividad y selectividad del catalizador.	266	(Tian <i>et al.</i> , 2019)
Manganeso	-	452	Impregnación	Benceno	Se investigó el efecto de las estructuras cristalinas de los óxidos de manganeso en las propiedades catalíticas. Dichos óxidos fueron soportados en SiO ₂ y se empleó ozono en la oxidación catalítica. Para la síntesis del MnO _x emplearon dos tipos de precursores: nitrato y acetato de manganeso, encontrando una elevada correlación entre las características texturales de los catalizadores y los	70	(Einaga <i>et al.</i> , 2015)

					precursores. Para el caso del nitrato se formó Mn_2O_3 agregados, mientras con el acetato se obtuvieron óxidos altamente dispersos.		
	Espinela	216	Impregnación	Formaldehído	Se sintetizaron óxidos mixtos de Cu-Mn soportados en palygorskita (arcilla). Se encontró que la acumulación de especies formiatos y el agotamiento de oxígeno en la superficie de los óxidos de Cu-Mn, son los responsables de la disminución de la actividad catalítica.	250	(Liu <i>et al.</i> , 2019a)
	Todorokita	60	Síntesis hidrotérmica	Benceno	Prepararon una estructura tipo todorokita de MnO_2 (T- MnO_2), modificando su composición por medio del dopaje con samario. Esta modificación favoreció la elevada actividad catalítica, en comparación con óxidos de las mismas características estructurales	175	(Liu <i>et al.</i> , 2020)
	Fluorita	18	Autocombustión	Etileno / propileno	Se sintetizó un conjunto de catalizadores de cerio-cobre-manganeso. El óxido binario $Ce_{55}Mn_{45}$, que contiene grupos de MnO_x , participa más activamente mostrando elevado desempeño catalítico. Por otro lado, el óxido ternario $Ce_{55}Mn_{22.5}Cu_{22.5}$ también presentó buena actividad catalítica.	250	(Marín Figueredo <i>et al.</i> , 2020)
	Ortorrómbica	123,2	Impregnación	Tolueno	Los autores desarrollaron una ruta de síntesis de una nanoestructura mesoporosa de γ - MnO_2 . Obtuvieron un catalizador con altas áreas superficiales y elevado número de vacantes de oxígeno superficial, lo que aumentó la presencia de sitios activos.	219	(Zeng <i>et al.</i> , 2019a)
o-Xileno				219			
	Ortorrómbica	68.082	Hidrotermal	Tolueno	Se prepararon diferentes fases estructurales de MnO_2 incluyendo α -, β -, γ - y δ . Se comparó el desempeño catalítico de dichas fases en la oxidación total de tolueno. Los autores establecieron que la conversión de tolueno es función de las fases estructurales. Dicho	275	(Li <i>et al.</i> , 2019b)

					comportamiento lo asociaron con las áreas superficiales, con cantidad de especies Mn^{4+} y la abundancia de oxígeno en la superficie.		
Hierro	-	48	Síntesis hidrotérmica	1,2-diclorobenceno	Se sintetizaron microesferas huecas de óxido mixtos de Fe-Mn. Se evidenció que la proporción Fe/Mn afectó considerablemente el comportamiento catalítico. El sólido $FeMn_{20}$ presentó un rendimiento catalítico más alto (alta selectividad a CO_2 , estabilidad en el tiempo, buena capacidad de resistencia al agua).	250	(Ma <i>et al.</i> , 2020)
	-	106	Impregnación	Tolueno	Se sintetizaron óxidos mixtos de Fe-Mn soportados en $\gamma-Al_2O_3$ que fueron comparados con los óxidos individuales de cada uno de ellos. Los óxidos mixtos mostraron mejor rendimiento catalítico que los individuales; esto se debió a la inserción del hierro.	300	(Qin <i>et al.</i> , 2019)
	-	-	Sal fundida	o-Xileno	Los autores emplearon Fe_2O_3 como soporte catalítico del platino. Dicho catalizador exhibió buena actividad catalítica, buena estabilidad térmica y alta resistencia al vapor de agua, lo cual se asocia a una alta dispersión del platino sobre el Fe_2O_3 y a temperaturas bajas de reducibilidad.	225	(Xia <i>et al.</i> , 2019)
	Hematita	35.68	Coprecipitación	Benceno	Se empleó $\alpha-Fe_2O_3$ como soporte catalítico para la fase activa Co_3O_4 , mostrando muy buen desempeño catalítico.	375	(Xiang <i>et al.</i> , 2019)
	-	71.6	Impregnación	1,2-diclorobenceno	Los autores sintetizaron catalizadores de $CaCO_3/\alpha-Fe_2O_3$ (nanocompuesto), analizando diferentes cargas molares de Ca, siendo el catalizador con 9.5% el de mejor actividad. Por medio de análisis FTIR se reveló la presencia de especies tipo fenolato,	400	(Ma <i>et al.</i> , 2013)

					catecolato, o-benzoquinona y carboxilato en la superficie.		
	Hematita romboédrica	54	Descomposición térmica / método llama de aerosol	Etanol	Los catalizadores sintetizados por llama presentaron mayor actividad catalítica, en comparación con los catalizadores de descomposición térmica, a pesar de tener la misma composición. Asocian dicho comportamiento a una mayor área superficial y diferencias morfológicas.	225	(Litt & Almquist, 2009)
Cobalto	Espinela	120	Procedimiento de molienda suave	Propano.	Óxido de cobalto nanocristalino (Co_2O_3), que mostró excelente actividad catalítica y alta estabilidad. Los autores relacionaron los resultados de actividad con la elevada concentración de oxígeno en la superficie, valorada por TPD- O_2 .	240	(Liu <i>et al.</i> , 2019c)
	Espinela / Fluorita	61.8	Sol – Gel	Formaldehído	Catalizadores de CeO_2 y Co_3O_4 , encontrando que la proporción 0.95 [Co/(Co+Ce)] exhibe una mayor actividad catalítica al momento de oxidar completamente el compuesto. Se halló que la incorporación de CeO_2 mejoró el área superficial del Co_3O_4 , y que la fuerte interacción CeO_2 - Co_3O_4 evidencia mejores propiedades redox.	60	(Lu <i>et al.</i> , 2017b)
	Espinela	32.7	Combustión asistida por microondas	Formaldehído	Co_3O_4 como soporte catalítico activo para sitios activos de platino. El soporte mostró morfologías de nanocables, El catalizador presentó excelente desempeño catalítico, acompañado de una gran movilidad de oxígeno estructural.	30	(Yan <i>et al.</i> , 2017)
	Espinela / fluorita	108	Sol – Gel	Formaldehído	Se sintetizaron óxidos mixtos de MnO_x - Co_3O_4 - CeO_2 con el fin de investigar la influencia en la proporción molar de los tres metales. Se encontró que al introducir MnO_x en Co_3O_4 - CeO_2 se mejora la dispersión de Co_3O_4 y posteriormente aumenta el área	80	(Lu <i>et al.</i> , 2017a)

					superficial, la reducibilidad y la abundancia de oxígeno.		
	Espinela / fluorita	119	Síntesis hidrotérmica	Benzeno	Se preparó una serie de materiales compuestos de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ mesoporosos. Se asocia la eficiencia catalítica con la gran cantidad de grupos hidroxilo y especies oxigenadas superficiales.	263	(Ma <i>et al.</i> , 2011)
	Espinela	72	Coprecipitación	Tolueno	Catalizadores de Co_3O_4 . Se modificó su desempeño por medio de tratamiento ácido, obteniendo catalizadores con elevada eficiencia, excelente durabilidad.	225	(Li <i>et al.</i> , 2018a)
Níquel	Cúbica	225	Coprecipitación	Propano	Se sintetizaron óxidos mixtos de níquel y cerio como soporte catalítico de partículas de oro. Dicho catalizador presentó alta actividad catalítica, relacionada con el área superficial elevada, buena reducibilidad por los sitios de níquel y fácil ruptura del enlace Ni-O.	245	(Solsona <i>et al.</i> , 2011)
	-	124.8	Coprecipitación	o-Xileno	Se prepararon óxidos mixtos de manganeso y níquel como soporte catalítico de partículas de plata, mostrando que con la introducción de níquel y plata se favorece la reducibilidad del catalizador y la cantidad de especies de oxígeno, afectando positivamente el rendimiento catalítico a bajas temperaturas.	190	(Wu <i>et al.</i> , 2019)
	Fluorita	132	Síntesis hidrotérmica	Tolueno	Catalizadores de NiO soportado en $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ mesoporoso. Se encontró que una carga de 10% de NiO exhibe buena actividad catalítica en la oxidación del tolueno.	275	(Agula <i>et al.</i> , 2011)
	Cúbica	237.5	Deposición de vapor químico	Tolueno	Se sintetizaron nanotubos de carbono dopados de nitrógeno como soporte catalítico de NiO. La concentración de especies oxígeno superficiales y la reducibilidad a baja temperatura se incrementaron al aumentar	240	(Jiang <i>et al.</i> , 2014b)

					los niveles de dopaje de nitrógeno en los nanotubos de carbono.		
	Espinela	88.9	Síntesis hidrotérmica	Benceno	Estructuras híbridas de nanocables de MnO ₂ y nanocapas de núcleo de NiO. Se encontró que el catalizador presentaba una mejor reducibilidad a bajas temperaturas y especies de oxígeno superficiales más activas que exhibieron un rendimiento mucho mejor en la oxidación completa.	320	(Deng <i>et al.</i> , 2018)
	-	108.4	Síntesis hidrotérmica	Benceno	Se controló la síntesis por medio de un nanoreactor restrictivo. El crecimiento de los cristales de óxido de níquel se inhibió en dicho reactor, favoreciendo óxidos con tamaño de partícula pequeño, mayor área superficial, y mejor reducibilidad a bajas temperaturas.	355	(Tang <i>et al.</i> , 2015a)
Cobre	--	156.3	Impregnación	Propano	Se sintetizó un conjunto de catalizadores de óxidos de cobre y cerio, en el que se observaron efectos sinérgicos entre el Cu y Ce. El mecanismo de reacción Mars-van Krevelen se tomó como referencia para el estudio cinético y termodinámico de la reacción.	-	(Heynderickx <i>et al.</i> , 2010)
	--	--	Impregnación	Tolueno	CuMnO _x /yAl ₂ O ₃ disperso en carbón activado. La conversión de tolueno varió mediante un proceso combinado de desorción con microondas y combustión catalítica.	275	(Cao <i>et al.</i> , 2012)
	--	--	Impregnación	Tolueno	Catalizadores de Cu _x Co _{1-x} /Al ₂ O ₃ /cordierita. Co ²⁺ y Co ³⁺ existen en la superficie de los catalizadores monolíticos obtenidos, mientras que el Cu ²⁺ es la principal especie del cobre. La adición de óxido de cobre mejoró la reducibilidad del óxido de cobalto, elevando la conversión catalítica.	242	(Zhao <i>et al.</i> , 2011)

Haloisita	27	Impregnación	Tolueno	Óxidos mixtos de Cu y Co soportados en haloisita. Los catalizadores se compararon con catalizadores de cobre y de cobalto como fases activas. Se encontró que los catalizadores mixtos presentaron efectos cooperativos, mejorando sustancialmente la actividad de los catalizadores que aquellos donde solo contenían un óxido metálico.	301	(Carrilo & Carriazo, 2015)
-	86	Impregnación	Tolueno	Óxidos mixtos de CuMnOx, soportados en hidroxiapatita. Los catalizadores se compararon con los óxidos simples soportados en hidroxiapatita. Se encontró que los óxidos mixtos de Cu-Mn soportados presentaron efecto sinérgico en términos de actividad y selectividad hacia el CO ₂ ,	190	(Ibrahim <i>et al.</i> , 2019)
Anatasa / rutilo	57.5	Impregnación	Etanoato de etilo	Óxidos bimetálicos de Ru y M (M= Co, Ce, Fe, Mn, Cu, Ni) soportados en TiO ₂ . Se demostró que el Ru-Cu presenta una mayor actividad en la oxidación catalítica, esto se debe al efecto sinérgico que presenta el rutenio con el cobre. Por otro lado, los autores también emplearon cálculos de DFT para analizar la forma en que se llevó a cabo la oxidación, encontrando que la presencia de CuO en el óxido bimetálico favorece la adsorción del acetato de etilo.	197	(Han <i>et al.</i> , 2019)
Tetragonal	268	Bottom up / Impregnación	Tolueno	Se sintetizaron nanoesferas huecas de ZrO ₂ como soporte del CuO para la oxidación del tolueno. Algunas morfologías de los catalizadores fueron más activas en la oxidación total del tolueno. Se concluyó que las vacantes de oxígeno incrementaron la velocidad de reacción, con una alta selectividad a los productos de combustión completa.	300	(Kondratowicz <i>et al.</i> , 2019)

Teniendo en cuenta el contenido total de la *Tabla 6* y analizando toda la información recopilada en ella, se seleccionó el conjunto de óxidos de metales de transición (OMT) con mayores potencialidades para la oxidación catalítica de COVs (*Tabla 7*). Con ello se pretende presentar información más concisa y decantada sobre los OMT más importantes por su actividad catalítica, temperatura de conversión (T_{90}), sus niveles de conversión a CO_2 y otros factores como la resistencia térmica, la estabilidad y relación de costos. En la *Tabla 7*, además, se presenta información complementaria para obtener mayor conocimiento sobre el desempeño de estos materiales seleccionados, en la oxidación catalítica de COVs.

Tabla 7. Algunas propiedades importantes de los OMT con actividad catalítica en la oxidación de COVs.

Óxidos Metálicos	Propiedades en la eliminación catalítica	Factores que afectan su rendimiento catalítico	Bibliografía
Titanio	Se ha estudiado, como soporte catalítico por su área superficial (hasta 168 m ² /g), y por su actividad fotocatalítica. Su eficiencia catalítica puede variar si se le adicionan agentes promotores como el Cerio o dopantes como el Fe, Ni, Cr, entre otros. En lo referente a las fases cristalinas, han sido reportadas la anatasa, el rutilo y la brookita. Cuando se estudia la variación de estados de oxidación en función de la temperatura, no presenta grandes cambios a menos que se le adicionen agentes promotores.	Métodos de síntesis, presencia de otros metales actuando como agentes promotores, dopantes.	(Gennequin <i>et al.</i> , 2007) (Rogacehva <i>et al.</i> , 2019)
Vanadio	Los óxidos de vanadio presentan elevada resistencia al ataque químico por parte de subespecies de COVs clorados, como Cl_2 y HCl. También el agua afecta el comportamiento catalítico de estos óxidos. Se emplean como óxidos soportados para la oxidación, así mismo, se ha reportado un efecto sinérgico entre el vanadio y otros metales como el paladio o el tungsteno, lo cual favorece la oxidación total de COVs. Catalizadores mixtos de vanadio con óxidos como los de rutenio (RuO_2), han mostrado ser catalizadores óptimos para la oxidación total de compuestos clorados como el diclorometano	La acción de co-contaminantes del clorobenceno como el CO, CO_2 afectan el rendimiento de los catalizadores.	(Cho & Ihm, 2002) (Garcia <i>et al.</i> , 2006)
Cromo	Alta interacción con diferentes soportes como alúmina, sílice, carbón activado, TiO_2 y arcillas. Algunos autores mencionan que las especies $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ son las que participan en el mecanismo de oxidación de los COVs, pero aún no es muy claro cuál es realmente la especie que participa. El Cr_2O_3 presenta alta termoestabilidad y anti-venenamiento, pero posee baja movilidad de oxígeno.	Pérdida de actividad debido al transcurso de la reacción, por la formación de especies volátiles como el CrO_2Cl_2 , por interacción con el agua o por atrición con lechos fluidizados. También por un alto flujo de cloro.	(Eskandarya <i>et al.</i> , 2019) (Jiao <i>et al.</i> , 2019)

Manganeso	Es uno de los óxidos ampliamente utilizados en la oxidación catalítica de COVs, esto se debe principalmente a la coexistencia de diferentes estados de oxidación (Mn^{2+}/Mn^{3+} o Mn^{3+}/Mn^{4+}) y al oxígeno reticular que presentan las estructuras de los óxidos de manganeso. Por otro lado, los óxidos de manganeso también se usan como soportes catalíticos, no solo por sus áreas superficiales, sino también, por favorecer la movilidad de oxígeno a lo largo de la estructura.	La alta eficiencia de los MnOx depende de la estructura cristalina (δ -, α -, γ -, β -), de la naturaleza del material soporte y del estado de oxidación.	(Liu <i>et al.</i> , 2019a) (Marín Figueredo <i>et al.</i> , 2020)
Hierro	Los óxidos de hierro son atractivos en términos de estabilidad termodinámica, facilidad de síntesis, baja toxicidad y naturaleza ecológica; así mismo cuentan con diferentes fases cristalinas: alfa, beta, gamma, y épsilon. Se ha encontrado que los sitios de hierro octaédrico en Fe_3O_4 y los sitios tetraédricos en $\gamma-Fe_2O_3$ actúan como sitios catalíticamente activos para la activación de O_2 .	Métodos de síntesis, fases cristalinas que determinan su actividad de reacción.	(Qin <i>et al.</i> , 2019) (Litt & Almquist, 2009)
Cobalto	Co_3O_4 es uno de los más utilizados por su alta actividad. Ello es consecuencia de la estructura tipo espinela, que favorece la presencia tanto de oxígeno móvil como de vacantes, facilitando su capacidad de reducción-reducción.	Método de síntesis, condiciones de tratamiento, el estado de oxidación y el área superficial.	(Lu <i>et al.</i> , 2017b) (Li <i>et al.</i> , 2018a)
Níquel	El NiO es la especie de níquel más empleada en la oxidación catalítica, gracias a su mayor reactividad. Este comportamiento está asociado a la deficiencia de electrones del metal, favoreciendo la adsorción de oxígeno. También presenta una mayor tolerancia al envenenamiento y se puede mejorar su actividad catalítica modificando sus áreas superficiales.	El rendimiento catalítico es sensible al elemento que se introduzca por dopaje; por ejemplo, un heteroátomo de Ce, forma con el NiO partículas de tamaño más pequeño, mejorando su actividad.	(Jiang <i>et al.</i> , 2014b) (Agula <i>et al.</i> , 2011)
Cobre	El óxido de cobre (CuO) se caracteriza por ser un catalizador con una elevada actividad en la oxidación de COVs. Desde el punto de vista de la oxidorreducción, ha mostrado fácil reducibilidad de sus estados de oxidación (a temperaturas relativamente bajas). Esto demuestra su favorabilidad en la reducción-reoxidación y su excelente desempeño en oxidaciones catalíticas. El CuO también presentan una elevada estabilidad térmica en los procesos oxidativos.	La actividad catalítica del CuO es sensible a los métodos de síntesis, mostrando actividades variables. Actualmente se emplea como óxido mixto, con metales como Mn, Ce y Co, con lo cual se pretende aprovechar al máximo las diferentes ventajas catalíticas que presentan dichos metales cuando hacen parte de la fase activa.	(Heynderickx <i>et al.</i> , 2010) (Kondratowicz <i>et al.</i> , 2019) (Carrilo & Carriazo, 2015)

4.5 Conclusiones

El estudio profundo del comportamiento de los óxidos de metales de transición (OMT) en la oxidación catalítica de COVs permitirá diseñar catalizadores cada vez más eficientes, para la eliminación total de estos contaminantes a temperaturas relativamente bajas. Factores importantes en este aspecto son la naturaleza del óxido metálico, con las características redox del metal, y el control de los métodos de síntesis que brindan la posibilidad de contribuir en la obtención de óxidos con vacantes de oxígeno, favoreciendo la adsorción y posterior oxidación de COVs en la superficie del material. La oxidación de COVs mediante la intervención catalítica de los OMT se favorece con la elevada reactividad que presentan las superficies de estos materiales y la movilidad de oxígeno en el bloque del sólido, siendo la estructura tipo fluorita, la que mayormente favorece dicha movilidad.

Características superficiales como la morfología, porosidad, vacantes y otros defectos participan activamente en la oxidación catalítica de COVs, siendo el mecanismo Mars – Van Krevelen, el modelo que mejor explica la forma en que se lleva a cabo dicha oxidación. Esto contribuye a una comprensión cada vez más profunda de cómo transcurre dicho fenómeno de superficie. Óxidos de metales de transición como MnO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , CuO , CeO_2 , LaMnO_3 y SmMnO_3 , se constituyen en óxidos prometedores para ser más investigados y usados en la oxidación catalítica de COVs, debido a sus elevados porcentajes de conversión a CO_2 y agua y temperaturas relativamente bajas para la oxidación.

Bibliografía

- Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., & Saedy, S. (2011). Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1445-1454. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.034
- Agula, B., Deng, Q.-F., Jia, M.-L., Liu, Y., Zhaorigetu, B., & Yuan, Z.-Y. (2011). Catalytic oxidation of CO and toluene over nanostructured mesoporous NiO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 103, 101. doi:10.1007/s11144-011-0296-1
- Ambiente, A. E. (2009). *Air Pollution. Air Pollution Emissions*. Unión Europea. Copenhagen: Agencia Europa del Ambiente.
- Atta, N., Galal, A., & El-Ads, E. (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. In L. Pan, & G. Zhu, *Perovskite Materials*, 107-151. Intechopen. doi:10.5772/61280
- Avci, A., Trimm, D. L., & Önsan, I. (2001). Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane. *Chemical Engineering Science*, 56(2), 641-649. doi:10.1016/S0009-2509(00)00271-2
- Balzer, R., Probst, L. F., Drago, V., Schreiner, W. H., & Fajardo, H. V. (2014). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on γ -Al₂O₃-CeO₂. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(3), 757-769. doi: 10.1590/0104-6632.20140313s00002802.
- Barakat, T., Idakiev, V., Cousin, R., Shao, G.-S., Yuan, Z.-Y., Tabakova, T., & Siffert, S. (Marzo). Total oxidation of toluene over noble metal based Ce, Fe and Ni doped titanium oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 138-146. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.064
- Bayati, M. R., Molaei, R., Budai, J. D., Narayan, R. J., & Narayan, J. (2013). Role of substrate crystallographic characteristics on structure and properties of rutile TiO₂ epilayers. *Journal of Applied Physics*, 114, 1-14. doi:10.1063/1.4816470
- Bellard, C., Bertelsmeier, C., Leadley, P., & Thuiller, W. &. (2012). Impacts of climate change on the future of biodiversity. *Ecology Letters*, 15(4), 365-377. doi: 10.1111/j.1461-0248.2011.01736.x
- Bellat, J. P., Bezverkhy, I., Weber, G., Royer, S., Averlant, R., Giraudon, J.-M., & Lmonier, J. F. (2015). Capture of formaldehyde by adsorption on nanoporous materials. *Journal Hazardous Materials*, 300, 711-717. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.078
- Bertinchamps, F., Attianese, A., Mestdagh, M. M., & Gaigneaux, E. M. (2006). Catalysts for chlorinated VOCs abatement: Multiple effects of water on the activity of VO_x based catalysts for the combustion of chlorobenzene. *Catalysis Today*, 112(1-4), 165-168. doi:10.1016/j.cattod.2005.11.043

- Bogacki, M., & Sygula, P. (2013). The impact of biogenic volatile organic compounds emission on photochemical processes occurring in the troposphere. *Geomatics and environmental engineering*, 7(1), 37-46. doi:10.7494/geom.2013.7.1.37
- Branderburg, R. (2017). Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 053001. doi: 10.1088/1361-6595/aa6426
- Cai, Y. Z., Hu, W., Zheng, C., Yang, Y., Chen, M., & Gao, X. (2018). Plasma-catalytic decomposition of ethyl acetate over LaMO₃ (M=Mn, Fe, y Co) perovskite catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 447-452. doi: 10.1016/j.jiec.2018.11.007
- Cao, X., Lv, X., Qiu, J., Hu, S., Liu, S., & Huang, X. (2012). Catalytic Oxidation of Toluene over CuyMnzOx/γ-Al₂O₃ Catalysts. *Advanced Materials Research*, 454, 7-10. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.454.7
- Carrillo, A. M., & Carriazo, J. G. (2015). Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 443-452. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.027
- Chae, J.-o., Moon, S.-i., Sun, H.-s., Kim, K.-y., Vassiev, V., & Mikholap, E. M. (1999). A study of volatile organic compounds decomposition with the use of non-thermal plasma. *KSME International Journal*, 13, 647-655. doi: 10.1007/BF03184575
- Chen, X., Cai, S., Yu, E., Chen, J., & Jia, H. (2019). MnOx/Cr₂O₃ composites prepared by pyrolysis of Cr-MOF precursors containing in situ assembly of MnOx as high stable catalyst for toluene oxidation. *Applied Surface Science*, 475, 312-324. doi:10.1016/j.apsusc.2018.12.277
- Cho, C.-H., & Ihm, S.-K. (2002). Development of New Vanadium-Based Oxide Catalysts for Decomposition of Chlorinated Aromatic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 36(7), 1600-1606. doi:10.1021/es015687h
- Ciccioli, P., Centritto, M., & Loreto, F. (01 de Abril de 2014). Biogenic volatile organic compound emissions from vegetation fires. *Plant, Cell & Environment*, 37(8), 1810-1825. doi:10.1111/pce.12336
- Corpuz, A., & Richards, R. (2010). Chemistry of Rocksalt-Structured (111) metal oxides. In L. Erickson, R. Koodali, & R. Richards, *Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications*, 273. Washington: American Chemical Society. doi:10.1021/bk-2010-1045.ch004
- Cruz, I., Araujo, J., Freire, C., & Pereira, C. (2018). Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future. En A. El Gendy, J. M. Barandiaran, & R. Hadimani, *Magnetic Nanostructured Materials*, 59-116. Elsevier.
- de Blas, Maite; Ibáñez, Pablo; García, José Antonio; Gómez, María Carmen; Navazo, Marino; Alonso, Lucio; Durana, Nieves; Iza, Jon; Gangoiti, Gotzon; Sáez de Cámara, Estibaliz (2018). Summertime high resolution variability of atmospheric formaldehyde. *Science*

- of the Total Environment*, 862 - 877.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.411>
- Deng, Y., Tang, W., Li, W., & Chen, Y. (2018). MnO₂-nanowire@NiO-nanosheet core-shell hybrid nanostructure derived interfacial Effect for promoting catalytic oxidation activity. *Catalysis Today*, 308, 58-63. doi:10.1016/j.cattod.2017.07.007
- Dobosz, J., & Zawadzki, M. (2014). Total oxidation of lean propane over α -Fe₂O₃ using microwaves as an energy source. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 114, 157-172. doi:10.1007/s11144-014-0776-1
- Dobre, T., Pârvulescu, O., Iavorschi, G., Stroescu, M., & Anicuta, S. (2014). volatile Organic Compounds Removal from gas streams by adsorption onto activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(9), 3622-3628. doi:10.1021/ie402504u
- Du, C., Gong, X. (2019). Decomposition of volatile organic compounds using corona discharge plasma technology. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 69(8), 879-899. doi: 10.1080/10962247.2019.1582441
- Dupuis, A.-C., Haija, M. A., Richter, B., Kuhlenbeck, H., & Freund, H.-J. (2003). V₂O₃(0001) on Au(111) and W(110): growth, termination and electronic structure. *Surface Science*, 539(1-3), 99-112. doi:10.1016/S0039-6028(03)00752-0
- Einaga, H., Yamamoto, S., Maeda, N., & Teraoka, Y. (2015). Structural analysis of manganese oxides supported on SiO₂ for benzene oxidation with ozone. *Catalysis Today*, 242, 287-293. doi:10.1016/j.cattod.2014.05.018
- El Assal, Zouhair; Ojala, Satu; Zbair, Mohamed; Echchtouki, Hafid; Nevanpera, Tuomas; Pitkäaho, Satu; Pirault-Roy, Laurence; Bensitel, Mohammed; Brahmi, Rachid; Keiski, Riita L. (2019). Catalytic abatement of dichloromethane over transition metal oxide catalysts: Thermodynamic modelling and experimental studies. *Journal of Cleaner Production*, 228, 814-823. doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.073
- Emis. (2020). *Emis. Vlaanderen is milieubewust*. Recuperado el 06 de Junio de 2020, de Regenerative thermal oxidation: <https://emis.vito.be/nl/node/19481>
- Eskandarya, S., Maghsoodi, S., & Shahbazi Kootenaee, A. (2019). Evaluation of LaBO₃ (B=Mn, Cr, Mn_{0.5}Cr_{0.5}) perovskites in catalytic oxidation of trichloroethylene. *Advances in Environmental Technology*, 5(1), 1-8. doi:10.22104/AET.2019.3559.1175
- Esposito, S. (2019). "Traditional" Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalyst. *Materials (basel)*, 12(4), 668. doi:10.3390/ma12040668.
- Figueruelo Alejano, J., & Marino Dávila, M. (2004). *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Barcelona: Reverté.
- Frikha, Kawthar; Limousy, Lionel; Bouaziz, Jamel; Chaari, Kamel; Josien, Ludovic; Nouali, Habiba; Michelin, Laure; Vidal, Loic; Hajjar-Garreau, Samar; Bennici, Simona (2019). Binary oxides prepared by microwave-assisted solution combustion: synthesis,

- characterization and catalytic activity. *Materials*, 12(6), 910-926. doi:10.3390/ma12060910
- Fu, X., Liu, Y., Yao, W., & Wu, Z. (2016). One-step synthesis of bimetallic Pt-Pd/MCM-41 mesoporous. *Catalysis Communications*, 83(5), 22-26. doi:10.1016/j.catcom.2016.05.001
- Fujimoto, T. M., Ponczek, M., Rochetto, U. L., & Landers, R. &. (2016). Photocatalytic oxidation of selected gas-phase VOCs using UV light, TiO₂, and TiO₂/Pd. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6390-6396. doi:10.1007/s11356-016-6494-7
- Ganchenkova, M., & Nieminen, R. M. (2015). Mechanical Properties of Silicon Microstructures. In M. Tilli, T. Motooka, V.-M. Airaksinen, S. Franssila, & M. Paulasto-Kröckel, *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, 253-293. Elsevier.
- Ganduglia-Pirovano, V., Hofmann, A., & Sauer, J. (2007). Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*, 62(6), 219-270. doi:10.1016/j.surfrep.2007.03.002
- Gannoun, C., Delaigle, R., Ghorbel, A., & Gaigneaux, E. M. (2019). V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SO₄²⁻ catalysts for the total oxidation of chlorobenzene: one-step sol gel preparation vs. two-step impregnation. *Catalysis science & technology*(9), 2344-2350. doi:10.1039/C9CY00099B
- García, T., Solsona, B., & Taylor, S. (2014). The Catalytic Oxidation of Hydrocarbon Volatile. In D. Duprez, & F. Cavani, *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis. From Laboratory to Industry* (Vol. 1, pp. 51-90). Bologne: Imperial College Press. doi:10.1142/9781848167513_0003
- García, T., Solsona, B., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, Á., & Taylor, S. H. (2006). Total oxidation of volatile organic compounds by vanadium promoted palladium-titania catalyst: Comparison of aromatic and polyaromatic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(1-2), 66-76. doi:10.1016/j.apcatb.2005.06.016
- Genano. (2019). *Genano*. Recuperado el 06 de Junio de 2020, de Technology options for VOC abatament: <https://www.genano.com/es/voc/tecnolog%C3%ADa>
- Geng, W., Zhang, J., Yuan, D., & Sun, R. &. (2018). Application Study on Three-Bed Regenerative Thermal Oxidizers to Treat Volatile Organic Compounds. *2nd International Symposium on Resource Exploration and Environmental Science* (p. 042137). IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.
- Gennequin, C., Lamallem, M., Cousin, R., Siffert, S., Ai'ssi, F., & Aboukai's, A. (2007). Catalytic oxidation of VOCs on Au/Ce-Ti-O. *Catalysis Today*, 122(3-4), 301-306. doi:10.1016/j.cattod.2007.03.009

- Genty, E., Siffert, S., & Cousin, R. (2019). Investigation of reaction mechanism and kinetic modelling for the toluene. *Catalysis Today*, 333, 28-35. doi:10.1016/j.cattod.2018.03.018
- Gharagozlou, M., & Bayati, R. (2014). Photocatalytic activity and formation of oxygen vacancies in cation doped anatase TiO₂ nanoparticles. *Ceramics International*, 40(7), 10247-10253. doi:10.1016/j.ceramint.2014.02.114
- Glazneva, T. S., & Kotsarenko, N. S. (2008). Surface acidity and basicity of oxide catalyst: from aqueous suspensions to in situ measurements. *Kinetics and Catalysis*, 49, 859-867. doi:10.1134/S0023158408060104
- Greedan, J. E. (2017). Introduction to the Crystal Chemistry of Transition Metal Oxides. In J. Maier, *Handbook of Solid State Chemistry*, 161-220. Wiley. doi:10.1002/9783527691036.hsscvol1005
- Guo, T., Yao, M.-S., & Lin, Y.-H. &.-W. (2015). A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructure. *CrystEngComm*, 17(19), 3551-3585. doi:10.1039/C5CE00034C
- Hamid, H. H., Hazman, M. H., Nadzir, M. S., & Uning, R. (2019). Anthropogenic and biogenic volatile organic compounds and ozone formation potential in ambient air of Kuala Lumpur, Malaysia. *Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 228-236.
- Han, Q., Liu, X., Shi, W., Zhang, C., Li, E., & Zhu, T. (2019). Catalytic oxidation of ethyl acetate over Ru-Cu bimetallic catalysts: Further insights into reaction mechanism via in situ FTIR and DFT studies. *Journal of Catalysis*, 369, 482-492. doi:10.1016/j.jcat.2018.11.025
- Heynderickx, P., Thybaut, J., Poelman, H., Poelman, D., & Marin, G. (2010). The total oxidation of propane over supported Cu and Ce oxides: A comparison of single and binary metal oxides. *Journal of Catalysis*, 272(1), 109-120. doi:10.1016/j.jcat.2010.03.006
- Hsieh, C.-T., Chen, & Jin-Ming. (2002). Adsorption Energy Distribution Model for VOCs onto Activated Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(2), 248-253. doi: 10.1006/jcis.2002.8668.
- Huang, B., Lei, C., Wei, C., & Zeng, G. (2014b). Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment-sources, potential human health impacts and current remediation technologies. *Environment International*, 71, 118-138. doi:10.1016/j.envint.2014.06.013
- Huang, Ganlin; Brook, Rosie; Crippa, Monica; Janssens-Maenhout, Greet; Schieberle, Christian; Dore, Chris; Guizzardi, Diego; Muntean, Marilena; Schaaf, Edwin; and Friedrich, Rainer (2017a). Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 7683-7701. doi:10.5194/acp-17-7683-2017

- Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., & Leung, D. Y. (2015c). Low temperature catalytic oxidation of volatile organic. *Catalysis Science & Technology*, 5(5), 2649-2669. doi:10.1039/C4CY01733A
- Ibrahim, M., Labaki, M., Nuns, N., Giraudon, J.-M., & Lamonier, J.-F. (2019). Cu-Mn Hydroxyapatite materials for toluene total oxidation. *ChemCatChem*, 12(2), 550-560. doi:10.1002/cctc.201901336
- Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12), 126501. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501
- Ji, J., Xu, Y., Huang, H., He, M., Liu, S., & Liu, G. (2017). Mesoporous TiO₂ under VUV irradiation: Enhanced photocatalytic oxidation for VOCs degradation at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 327, 490-499. doi:10.1016/j.cej.2017.06.130
- Jian, W., Wang, S.-P., Zhang, H.-X., & Bai, F.-Q. (2019). Disentangling the role of oxygen vacancies on the surface of Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(10), 245-289. doi:10.1039/C9QI00351G
- Jiang, Q., Faraji, S., Slade, D. A., & Stagg-Williams, S. M. (2011a). A Review of Mixed Ionic and Electronic Conducting Ceramic Membranes as Oxygen Sources for High-Temperature Reactors. In S. T. Oyama, & S. M. Stagg-Williams, *Inorganic Polymeric and Composite Membranes*, 14, 253-273. Amsterdam: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-444-53728-7.00011-2
- Jiang, S., Handberg, E. S., Liu, F., Liao, Y., Wang, H., Li, Z., & Song, S. (2014b). Effect of doping the nitrogen into carbon nanotubes on the activity of NiO catalysts for the oxidation removal of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161, 716-721. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.026
- Jiao, Y., Chen, X., He, F., & Liu, S. (2019). Simple preparation of uniformly distributed mesoporous Cr/TiO₂ microspheres for low-temperature catalytic combustion of chlorobenzene. *Chemical Engineering Journal*, 372, 107-117. doi:10.1016/j.cej.2019.04.118
- Kabongo, G., Kawula, T., Thokozani, T., Nyongombe, G., Ozoemena, K., & Dhlamini, S. (2018). Microwave Irradiation Induces Oxygen Vacancy in Metal Oxides based materials and devices: A Review. *Journal of Nanosciences: Current Research*, 3(2), 1-13. doi:10.4172/2572-0813.1000125
- Kalinin, S. V., & Spaldin, N. A. (2013). Functional Ion Defects in Transition Metal Oxides. *Science*, 341(6148), 858-859. doi:10.1126/science.1243098
- Kang, S.-J. L. (2005). Sintering additives and Defect Chemistry. In S.-J. L. Kang, *Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure*, 173-179. Elsevier.

- Kim, H.-H., & Ogata, A. (2011a). Nonthermal plasma activates catalyst: From current understanding and future prospects. *The European Physical Journal Applied Physics*, 55(1), 13806. doi: 10.1051/epjap/2011100444
- Kim, J., Lee, S.-H., Lee, J. H., & Hong, K.-H. (2014b). The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(8), 1312-1317. doi:10.1021/jz500370k
- Kondratowicz, T., Drozdek, M., Rokicińska, A., Natkański, P., Michalik, M., & Kuśtrowski, P. (2019). Novel CuO-containing catalysts based on ZrO₂ hollow spheres for total oxidation of toluene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 446-455. doi:10.1016/j.micromeso.2019.01.031
- Kwon, J.-W., Park, H.-W., Kim, W. J., & Kim, M.-G. &.-J. (2018). Exposure to volatile organic compounds and airway inflammation. *Environmental Health*, 17, 65-73. doi:10.1186/s12940-018-0410-1
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J. E., & Paul, N. D. (2009). Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist*, 246-276.
- Lawrence, S. J. (2006). *Description, Properties, and Degradation of Selected Volatile Organic Compounds Detected in Ground Water--A Review of Selected Literature*. USGS. USGS. doi:10.3133/ofr20061338
- Li, G. Z., Wang, Z., Huang, H., Peng, H., & Li, X. (2018a). Fabrication of mesoporous Co₃O₄ oxides by acid treatment and their catalytic performances for toluene oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 550, 67-76. doi:10.1016/j.apcata.2017.11.003
- Li, J., Zhang, H., Ying, D., Wang, Y., & Sun, T. &. (2019b). In Plasma Catalytic Oxidation of Toluene Using Monolith CuO Foam as a Catalyst in a Wedged High Voltage Electrode Dielectric Barrier Discharge Reactor: Influence of Reaction Parameters and Byproduct Control. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(5), 711. doi: 10.3390/ijerph16050711.
- Li, K., Chen, C., Zhang, H., Hu, X., Sun, T., & Jia, J. (2019c). Effects of phase structure of MnO₂ and morphology of δ-MnO₂ on toluene catalytic oxidation. *Applied Surface Science*, 496, 143662. doi:10.1016/j.apsusc.2019.143662
- Li, W. B., Wang, J. X., & Gong, H. (2009d). Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 148(1-2), 81-87. doi:10.1016/j.cattod.2009.03.007
- Liao, W.-M., Zhao, P.-P., Cen, B.-H., Jia, A.-P., Lu, J.-Q., & Luo, M.-F. (2020). Co-Cr-O mixed oxides for low-temperature total oxidation of propane: structural effects, kinetics, and spectroscopic investigation. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(3), 442-453. doi:10.1016/S1872-2067(19)63480-7
- Lim, S. T., Kim, J. H., Lee, C. Y., Koo, S., Jerng, D.-W., & Wongwises, S. a. (2019). Mesoporous graphene adsorbents for the removal of toluene and xylene at various concentrations and its reusability. *Scientific Reports*, 9, 10922. doi:10.1038/s41598-019-47100-z

- Liotta, L. F. (2010). Catalytic Oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(3-4), 403-412. doi:10.1016/j.apcatb.2010.08.023
- Liotta, L. F., Ousmane, M., Di Carlo, G., Pantaleo, G., Deganello, G., & Boreave, A. &.-F. (2009). Catalytic Removal of Toluene over Co₃O₄-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃. *Catalysis Letter*, 127, 270-276. doi:10.1007/s10562-008-9640-0
- Litt, G., & Almquist, C. (2009). An investigation of CuO/Fe₂O₃ catalysts for the gas-phase oxidation of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1-2), 10-17. doi:10.1016/j.apcatb.2009.02.001
- Liu, B., Li, W., & Song, W. a. (2018). Carbonate-mediated Mars-van Krevelen mechanism for CO oxidation on cobalt-doped ceria catalysts: facet-dependence and coordination-dependence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(23), 16045-16059. doi:10.1039/C8CP01694A
- Liu, L., Sun, J., Ding, J., Zhang, Y., & Jia, J. &. (2019c). Catalytic Oxidation of VOCs over SmMnO₃ Perovskites: Catalyst Synthesis, Change Mechanism of Active Species, and Degradation Path of Toluene. *Inorganic Chemistry*, 58(20), 14275-14283. doi:10.1021/acs.inorgchem.9b02518
- Liu, P., Wei, G., He, H., Liang, X., Chen, H., Xi, Y., & Zhu, J. (2019a). The catalytic oxidation of formaldehyde over palygorskite-supported copper and manganese oxides: Catalytic deactivation and regeneration. *Applied Surface Science*, 464, 287-293. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.070
- Liu, Q., Wang, L.-C., Chen, M., Cao, Y., He, H.-Y., & Fan, K.-N. (2019b). Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for the total oxidation of propane. *Journal of Catalysis*, 263(1), 104-113. doi:10.1016/j.jcat.2009.01.018
- Liu, Y., Deng, J., Xie, S., Wang, Z., & Dai, H. (2016). Catalytic removal of volatile organic compounds using ordered porous transition metal oxide and supported noble metal catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(8), 1193-1205. doi:10.1016/S1872-2067(16)62457-9
- Liu, Y., Yan, L., Gao, W., Zhu, S.-R., Zhan, J., Cao, R., & Zhou, H. (2020). Samarium doping boosts catalytic oxidation of airborne benzene over todorokite-type MnO₂. *Applied Surface Science*, 500, 144043. doi:10.1016/j.apsusc.2019.144043
- Lu, J., Liu, J., Zhao, Y., He, D., Han, C., He, S., & Luo, Y. (2019). The identification of active chromium species to enhance catalytic behaviors of alumina-based catalysts for sulfur-containing VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121289. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121289
- Lu, S., Li, K., Huang, F., Chen, C., & Sun, B. (2017a). Efficient MnO_x-Co₃O₄-CeO₂ catalysts for formaldehyde elimination. *Applied Surface Science*, 400, 277-282. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.207

- Lu, S., Wang, F., Chen, C., Huang, F., & Li, K. (2017b). Catalytic oxidation of formaldehyde over CeO₂-Co₃O₄ catalysts. *Journal of Rare Earths*, 35(9), 867-874. doi:10.1016/S1002-0721(17)60988-8
- Ma, C., Mu, Z., He, C., Li, P., Li, J., & Hao, Z. (2011). Catalytic oxidation of benzene over nanostructured porous Co₃O₄-CeO₂ composite catalysts. *Journal of Environmental Sciences*, 23(12), 2078-2086. doi:10.1016/S1001-0742(10)60674-2
- Ma, X., Sun, Q., Feng, X., He, X., Guo, J., Sun, H., & Cao, H. (2013). Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over CaCO₃-Fe₂O₃ nanocomposite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 450, 143-151. doi:10.1016/j.apcata.2012.10.019
- Ma, X., Wen, J., Guo, H., & Ren, G. (2020). Facile templates fabrication of Fe-Mn mixed oxides with hollow microsphere structure for efficient and stable catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122940. doi:10.1016/j.cej.2019.122940
- Manta, C.-M., Banu, I., Berbaru, G., & Bozga, G. (2016). An experimental study of m-xylene combustion over a commercial Pt/alumina catalyst. *vUPB Scientific Bulletin, series B: chemistry and materials science*, 78(1), 111-120.
- Marín Figueredo, M. J., Andana, T., Bensaid, S., Dosa, M., Fino, D., Russo, N., & Piumetti, M. (2020). Cerium-Copper-Manganese Oxides Synthesized via Solution Combustion Synthesis (SCS) for Total Oxidation of VOCs. *Catalysis Letters*, 150, 1-13. doi:10.1007/s10562-019-03094-x
- McCluskey, M. D. (2018). Defects in ZnO. En J. Stehr, I. Buyanova, & W. Chen, *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures*, 1-25. Elsevier.
- McDonald, B., de Gouw, J., Gilman, J., Jathar, S., Cappa, C., & Jimenez, J. (2018). Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science*, 760-764. doi: 10.1126/science.aag0524
- Meng, L., & Zhao, H. (2020). Low-temperature complete removal of toluene over highly active nanoparticles CuO-TiO₂ synthesized via flame spray pyrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118427. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118427
- Mora-Briceño, P., Jiménez-García, G., Castillo-Araiza, C.-O., González-Rodríguez, H., Huirache-Acuña, R., & Maya-Yescas, R. (2018). Mars van Krevelen mechanism for the selective partial oxidation of ethane. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(7), 1-13. doi:10.1515/ijcre-2018-0085
- Morales-Torres, S., Pérez-Cadenas, A. F., Kapteijn, F., Carrasco-Marín, F., Maldonado-Hódar, F. J., & Moulijn, J. A. (2009). Palladium and platinum catalysts supported on carbon nanofiber coated monoliths for low-temperature combustion of BTX. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3-4), 411-419. doi:10.1016/j.apcatb.2008.12.021
- Morris Jr, J. W. (2013). Defects in crystals. En W. D. Callister Jr, & D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 76-107. Wiley.

- Muñoz-Paez, A. (1994). Transition Metal Oxides: Geometric and Electronic Structures: Introducing Solid State Topics in Inorganic Chemistry Courses. *Journal Chemical Education*, 71(5), 381-388. doi:10.1021/ed071p381
- Nakajima, K., Noma, R., Kitano, M., & Hara, M. (2013). Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites Workable in Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(31), 16028-16033. doi:10.1021/jp404523r
- Nilius, N., Sterrer, M., Heyde, M., & Freund, H.-J. (2015). Atomic Scale Characterization of Defects on Oxide Surfaces. En J. Jupille, & G. Thornton, *Defects at Oxide Surfaces*, 29-80. Springer. doi:10.1007/978-3-319-14367-5_2
- Niu, H., Mo, Z., Shao, M., Lu, S., & Xie, S. (2016). Screening the emission sources of volatile organic compounds (VOCs) in China by multi-effects evaluation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10, 1-11. Springer. doi: 10.1007/s11783-016-0828-z
- NPI. (2009). Volatile Organic Compound. Definition and Information. *Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts*, 1-5.
- Ordóñez, S., Bello, L., Sastre, H., Rosal, R., & Díez, F. V. (2002). Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(2), 139-149. doi:10.1016/S0926-3373(02)00036-X
- Monks, P. S., Tarasova, A. T., Thouret, O., von Schneidmesser, V., Sommariva, E., Wild, R., Williams, M. L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global. *Atmos. Chem. Phys.*, 15(15), 8889–8973. doi:10.5194/acp-15-8889-2015, 2015.
- Pan, L., & Li, L. &. (2011). A general synthesis of transition metal oxides with assistance of organic amines and their electrocatalytic properties. *Science China Chemistry*, 54, 1454-1460. doi:10.1007/s11426-011-4317-8
- Prins, R. (2018). Eley-Rideal, the Other Mechanism. *Topics in Catalysis*, 61, 714-721. doi:10.1007/s11244-018-0948-8
- Project, M. (2019a). *Materials Project*. doi:10.17188/1193796
- Project, M. (2019b). *Materials Project*. doi:10.17188/1187823
- Project, M. (2019c). *Materials Project*. doi:10.17188/1184648
- Project, M. (2019d). *Materials Project*. doi:10.17188/1195334
- Project, M. (2019e). *Materials Project*. Recuperado el 10 de Junio de 2020, de Materials Project: <https://materialsproject.org/materials/mp-1185232/>
- Qin, L., Huang, X., Zhao, B., Wang, Y., & Han, J. (2019). Iron oxides as a promoter for Toluene Catalytic Oxidation over Fe-Mn/ γ -Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Letters*, 150, 802-814. doi:10.1007/s10562-019-02975-5

- Qiu, Y., Ye, N., Situ, D., & Zuo, S. a. (2019). Study of catalytic combustion of chlorobenzene and temperature programmed reactions over CrCeOx/AlFe pillared clay catalyst. *Materials*, 12(5), 728-740. doi:10.3390/ma12050728
- Quéléver, Lauriane; Kristensen, Kasper; Jensen, Louise; Rosati, Bernadette; Teiwes, Ricky; Daellenbach, Kaspar; Peräkylä, Otso; Roldin, Pontus; Pedersen, Henrik; Glasius, Marianne; Bilde, Merete; Ehn, Mikael (2018). Effect of temperature on the formation of Highly-oxygenated Organic Molecules (HOMs) from alpha-pinene ozonolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(11), 7609-7625. doi:10.5194/acp-19-7609-2019
- Rao, C. N. (1989). Transition Metal Oxides. *Annual Review of Physical Chemistry*, 40, 291-326. doi:10.1146/annurev.pc.40.100189.001451
- Rao, G. R., & Mishra, B. G. (2003). Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 2, 122-134.
- Raveau, B., & Seikh, M. (2012). Crystal chemistry of cobalt oxides. In B. Raveau, & M. Seikh, *Cobalt oxides: from crystal chemistry to physics*, 3-70. Wiley. doi:10.1002/9783527645527.ch1
- Rayner-Canham, G. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva* (Segunda ed.). Ciudad de México: S.A. Alhambra Mexicana.
- Rogacehva, A. O., Buzaev, A. A., Brichkov, A. S., Khalipova, O. S., Klestov, S. A., & Paukshtis, E. A. (2019). Catalytically Active Composite Material Based on TiO₂/Cr₂O₃ Hollow Spherical Particles. *Kinetics and Catalysis*, 60, 484-489. doi:10.1134/S002315841904013X
- Ross, J. (2012). The kinetics and mechanism of catalytic reactions. In J. R. Ross, *Heterogeneous Catalysis*, Primera ed., 123-142. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-444-53363-0.10006-4
- Ross, J. R. (2019). The kinetics and mechanisms of catalytic reactions. En J. R. Ross, *Contemporary Catalysis. Fundamentals and current applications*, 161-186. Elsevier. doi:10.1016/b978-0-444-63474-0.00007-2
- Sarkar, A. (2019). The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nano-structures. *Nanoscale*, 11(8), 3414-3444. doi:10.1039/C8NR09666J
- Schollosser, P. M., Bale, A. S., Gibbons, C. F., Wilkins, A., & Cooper, G. S. (Febrero de 2015). Human Health Effects of Dichloromethane: Key Findings and Scientific Issues. *Environmental Health Perspectives*, 123(2), 114-119. doi:10.1289/ehp.1308030
- Sharma, M., Pathak, M., & Kapoor, P. (2018). The Sol-Gel Method: Pathway to Ultrapure and Homogeneous Mixed Metal Oxide Nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry*, 30(7), 1405-1412. doi:10.14233/ajchem.2018.20845

- Shayegan, Z., Haghghat, F., & Lee, C.-S. (2019). Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds for indoor environment applications: Three different scaled setups. *Chemical Engineering Journal*, 357, 533-546. doi: 10.1016/j.cej.2018.09.167
- Shen, Y., Sun, J., Li, I., Yao, Y., Zhou, C., Su, R., & Yang, Y. (2014, Enero 17). The enhanced magnetodielectric interaction of (1-x)BaTiO₃-xCoFe₂O₄ multiferroic composites. *Journal of Materials Chemistry*, 2(14), 2545-2551. doi:10.1039/C4TC00008K
- Shirai, T., Watanabe, H., Fuji, M., & Takahashi, M. (2009). Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. *セラミックス基盤工学研究センター年報*, 9, 23-31.
- Shuai, Jianfei; Kim, Sunshin; Ryu, Hyeonsu; Park, Jinhyeon; Lee, Chae Kwan; Kim, Geun-Bae; Ultra, Venecio U. Jr.; Yang, Wonho (2018). Health risk assessment of volatile organic compounds exposure near Daegu dyeing industrial complex in South Korea. *BMC Public Health*, 18, 528-541. doi:10.1186/s12889-018-5454-1
- Si, W., Wang, Y., Zhao, S., Hu, F., & Li, J. (2016). A Facile Method for in Situ Preparation of the MnO₂/LaMnO₃ Catalyst for the Removal of Toluene. *Environmental Science & Technology*, 50(8), 4572-4578. doi:10.1021/acs.est.5b06255
- Silva, F., Martinez, D., Ruiz, J., Mattos, L., Noronha, F., & Hori, C. (2007). The Effect of Pt Loading and Space Velocity on the performance of Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalyst for the partial oxidation of methane. *Natural Gas Conversion VIII, Proceedings of the 8th Natural Gas Conversion Symposium*. 167, 427-432. Elsevier. doi:10.1016/S0167-2991(07)80169-8
- Singh, A., & Kumar, N. (2018). Title study of structural properties of rocksalt (B1). *International Journal of Latest Trends in engineering and technology*, 9(4), 24-26. doi:10.21172/1.94.05
- Smallman, R. E., & Ngan, A. H. (2014). Point Defect Behavior. In R. E. Smallman, & A. H. Ngan, *Modern Physical Metallurgy*. Octava ed., 251-285. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-098204-5.00006-7
- Solsona, Benjamín; García, Tomás; Aylón, Elvira; Dejoz, Ana M.; Vázquez, Isabel; Agouram, Said; Davies, Thomas; Taylor, Stuart (2011). Promoting the activity and selectivity of high surface area Ni-Ce-O mixed oxides by gold deposition for VOC catalytic combustion. *Chemical Engineering Journal*, 175(15), 271-278. doi:10.1016/j.cej.2011.09.104
- Soni, K. C., & Shekar, S. C. (2019). Catalytic oxidation of bis(2-chloroethyl) ether on vanadia titania nanocatalyst. *Arabian Journal of Chemistry*, 112(8), 5234-5245. doi:10.1016/j.arabjc.2016.12.023
- Soni, V., Singh, P., Shree, V. (2018). Effects of VOCs on Human Health. In N. Sharma, A. Agarwal, P. Eastwood, T. Gupta, & A. P. Singh, *Air Pollution and Control* (pp. 119-142). Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd. doi:10.1007/978-981-10-7185-0_8

- Sun, Y., Zhou, L., Zhang, L., & Sui, H. (2012). Synergistic effects of non-thermal plasma assisted catalyst and ultrasound on toluene removal. *Journal of Environmental Sciences*, 24(5), 891-896. doi: 10.1016/S1001-0742(11)60842-5
- Tang, W., Deng, Y., Li, W., Li, S., Wu, X., & Chen, Y. (2015a). Restrictive nanoreactor for growth of transition metal oxides (MnO₂, Co₃O₄, NiO) nanocrystal with enhanced catalytic oxidation activity. *Catalysis Communications*, 72, 165-169. doi:10.1016/j.catcom.2015.09.034
- Tang, W., Liu, G., Li, D., Liu, H., Wu, X., & Han, N. &. (2015b). Design and synthesis of porous non-noble metal oxides. *Science China Chemistry*, 58, 1359-1366. doi:10.1007/s11426-015-5469-8
- Tassi, F., Venturi, S., Cabassi, J., Vaselli, O., Gelli, I., Cinti, D., & Capecchiacci, F. (2015). Biodegradation of CO₂, CH₄ and volatile organic compounds (VOCs) in soil gas from the Vicano–Cimino hydrothermal system (central Italy). *Organic Geochemistry*, 86, 81-93. doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.06.004
- Tatin, R., Moura, L., Dietrich, N., Baig, S., & Hébrard, G. (2015). Physical absorption of volatile organic compounds by spraying emulsion in a spray tower: Experiments and modelling. *Chemical Engineering Research and Design*, 104, 409-415. doi: 10.1016/j.cherd.2015.08.030
- Tian, Mingjiao; Guo, Xu; Dong, Rui; Guo, Zheng; Shi, Jianwen; Yu, Yanke; Cheng, Mingxing; Albilali, Reem; He, Chi (2019). Insight into the boosted catalytic performance and chlorine resistance of nanosphere-like meso-macroporous CrO_x/MnCo₃O_x for 1,2-dichloroethane destruction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 259, 118018. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118018
- Tirone, J. (6 de Noviembre de 2019). Air Pollution. *Bloomberg*, págs. 1-5.
- Tomatis, M., Moreira, M. T., Xu, H., He, J., & Parvez, A. M. (2019). Removal of VOCs from waste gases using various thermal oxidizers: A comparative study based on life cycle assessment and cost analysis in China. *Journal of Cleaner Production*, 233, 808-818. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.131
- Tsuzuki, T. (2013). Properties of Nanoparticulate Materials. En T. Tsuzuki, *Nanotechnology Commercialisation* (págs. 1-32). Boca Ratón: Taylor & Francis Group.
- Valenzuela Calahorra, C. (1999). *Introducción a la química inorgánica* (1 ed., Vol. 1). Madrid: McGraw-Hill.
- Verma, K. C., Kotnala, R. K., & Goyal, N. (2018). Multi-Functionality of Spinotronic Materials. In B. K. Kaushik, *Nanoelectronics*, 153-215. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-813353-8.00004-X
- Vivaldo, G., Masi, E., Taiti, C., Caldarelli, G., & Mancuso, S. (2017, Septiembre 8). The network of plants volatiles organic compounds. *Scientific Reports*, 7, 1-18. doi:10.1038/s41598-017-10975-x

- Vu, V. H., Belkouch, J., Ould-Dris, A., & Taouk, B. (2009). Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn–Cu mixed oxide based catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 758-765. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.010
- Wagner, P., & Kuttler, W. (2014). Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban. *Science of Total Environment*, 475, 104-115. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.026
- Walsh, A., Payne, D. J., Edgell, R. G., & Watson, G. W. (2011). Stereochemistry of post-transition metal oxides: revision of the classical lone pair model. *Chemical Society Reviews*, 40(9), 4455-4463. doi:10.1039/C1CS15098G
- Wang, J., Zhao, H., Liu, X., Xu, W., Guo, Y., Song, J., & Zhu, T. (2019). Study on the Catalytic Properties of Ru/TiO₂ Catalysts for the Catalytic Oxidation of (Chloro)-Aromatics. *Catalysis Letters*, 149(38), 2004-2014. doi:10.1007/s10562-019-02802-x
- Warahena, A. S., Chuah, Y. K. (2009). Energy Recovery Efficiency and Cost Analysis de VOC Thermal Oxidation Pollution Control Technology. *Environmental Science & Technology*, 43(15), 6101-6105. doi: 10.1021/es900626e
- Warneck, P. (1988). Photochemical Processes and Elementary Reactions. En P. Warneck, & P. Warneck (Ed.), *Chemistry of the Natural Atmosphere*, 41, 46-90). Elsevier. doi:10.1016/s0074-6142(08)60627-0
- Watanabe, T., Izumi, T., & Matsuyama, H. (2016). Accumulated phytotoxic ozone dose estimation for deciduous forest in Kanto, Japan in summer. *Atmospheric Environment*, 129, 176-185. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.01.016
- Weng, X., Xue, Y., Chen, J., Meng, Q., & Wu, Z. (2020). Elimination of chloroaromatic congeners on a commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst: The effect of heavy metal Pb. *Journal of Hazardous Materials*, 387, 121705. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121705
- Wu, Y., Shi, S., Yuan, S., Bai, T., & Xing, S. (2019). Insight into the enhanced activity of Ag/NiO_x-MnO₂ for catalytic oxidation of o-xylene at low temperatures. *Applied Surface Science*, 479, 1262-1269. doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.134
- Xia, Y., Wang, Z., Feng, Y., Xie, S., Liu, Y., Dai, H., & Deng, J. (2019). In situ molten salt derived iron oxide supported platinum catalyst with high catalytic performance for o-xylene elimination. *Catalysis Today*, 351, 30-36. doi:10.1016/j.cattod.2019.01.076
- Xiang, Y., Zhu, Y., Lu, J., Zhu, C., Zhu, M., Xie, Q., & Chen, T. (2019). Co₃O₄/α-Fe₂O₃ catalyzed oxidative degradation of gaseous benzene: Preparation, characterization and its catalytic properties. *Solid States Sciences*, 93, 79-86. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2019.05.008
- Yagi, S., Ichikawa, Y., Yamada, I., Doi, T., Ichitsubo, T., & Matsubara, E. (2013). Synthesis of Binary Magnesium–Transition Metal Oxides via Inverse Coprecipitation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(2R), 1-6. doi:10.7567/JJAP.52.025501

- Yan, Z., Xu, Z., Cheng, B., & Jiang, C. (2017). Co₃O₄ nanorod-supported Pt with enhanced performance for catalytic HCHO oxidation at room temperature. *Applied Surface Science*, 404, 426-434. doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.010
- Yang, G., & Park, S.-J. (2019a). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A review. *Materials*, 12(7), 1177-1195. doi:10.3390/ma12071177
- Yang, Yang; Li, Hao, Haitao; Qu, Ruiyang; Zhang, Shuo; Hu, Wenshuo; Yu, Xinning; Zhu, Xinbo; Liu, Shaojun; Zheng, Chenghang; Gao, Xiang (2019b). Structure and crystal phase transition effect of Sn doping on anatase TiO₂ for dichloromethane decomposition. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 156-164. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.02.103
- Yang, Yang; Li, Hao; Zhang, Shuo; Yu, Xinning; Liu, Shaojun; Qu, Ruiyang; Zheng, Chenchang; Gao, Xiang (2019c). Different reactive behaviours of dichloromethane over anatase TiO₂ supported RuO₂ and V₂O₅. *Catalysis Today, In Press*, 2-28. doi:10.1016/j.cattod.2019.11.009
- Yoshikawa, M., Zhang, M., & Kurisu, F. &. (2017a). Bacterial Degraders of Coexisting Dichloromethane, Benzene, and Toluene, Identified by Stable-Isotope Probing. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(11), 418. doi: 10.1007/s11270-017-3604-1
- Yoshikawa, M., Zhang, M., & Toyota, K. (2017b). Biodegradation of Volatile Organic Compounds and their effects on biodegradability under Co-existing conditions. *Microbes and Environments*, 32(3), 188-200. doi: 10.1264/jsme2.ME16188
- Yu, F., Ma, J., & Wu, Y. (2011). Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1370-1379. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.048
- Zeng, Xiaohong; Cheng, Gao; Liu, Qi; Yu, Weixiong; Yang, Runnong; Wu, Huajie; Li, Yongfeng; Sun, Ming; Zhang, Canyang; Yu, Lin (2019a). Novel Ordered Mesoporous γ -MnO₂ Catalyst for High-Performance Catalytic Oxidation of Toluene and o-Xylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(31), 13926-13934. doi:10.1021/acs.iecr.9b02087
- Zeng, Y., Wang, Y., Meng, Y., Song, F., Zhang, S., & Zhong, Q. (2019b). The effect of preparation method on oxygen activation over Pt/TiO₂. *Chemical Physics Letters*, 730, 95-99. doi:10.1016/j.cplett.2019.05.048
- Zhang, Y., Liu, J., Qin, Y., Yang, Z., Cao, J., Xing, Y., & Li, J. (2019). Performance and microbial community evolution of toluene degradation using a fungi-based bio-trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 642-649. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.062
- Zhao, F., Zhang, G., Zeng, P., Yang, X., & Ji, S. f. (2011). Preparation of Cu_xCo_{1-x}/Al₂O₃/Cordierite Monolithic Catalysts and the Catalytic Combustion of Toluene. *Chinese Journal of Catalysis*, 32(5), 821-826. doi:10.1016/S1872-2067(10)60184-2

- Zhao, Q., Ge, Y., Fu, K. Z., Liu, Q., & Song, C. (2019). Catalytic performance of the Pd/TiO₂ modified with MnO_x catalyst for acetone total oxidation. *Applied Surface Science*, 496, 143579. doi:10.1016/j.apsusc.2019.143579
- Zhou, B., Zhang, X., Wang, Y., Xie, J., Xi, K., Zhou, Y., & Lu, H. (2019). Effect of Ni-V loading on the performance of hollow anatase TiO₂ in the catalytic combustion of dichlorometane. *Journal of Environmental Sciences*, 84, 59-68. doi:10.1016/j.jes.2019.04.013
- Zhu, Y., Liu, X., Jin, S., Chen, H., Lee, W., Liu, M., & Chen, Y. (2019). Anionic defect engineering of transition metal oxides for oxygen reduction and evolution reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(11), 5875-5897. doi:10.1039/C8TA12477A
- Zou, L., Luo, Y., & Hopper, M. H. (2006). Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(11), 959-964. doi: 10.1016/j.cep.2006.01.014