



Síntesis de catalizadores CoMnOX soportados sobre alúmina 3DOM con potencial aplicación en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles

Jose Daniel Vélez Ruiz

Seleccione tipo de documento para optar al título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Director

Carlos Eduardo Ostos Ortiz, Doctor (PhD)

Codirectora

Laura Cristina Urán Castaño, Doctor (PhD)

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

Cita	Velez Ruiz Jose Daniel [1]
Referencia	[1] J. D. Velez Ruiz, "Síntesis de catalizadores CoMnOX soportados sobre alúmina 3DOM con potencial aplicación en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles", Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2024.
Estilo IEEE (2020)	



Maestría en Ingeniería de Materiales

Grupo de Investigación Catalizadores y Adsorbentes.

Centro de Investigación Ambientales y de Ingeniería (CIA).



Centro de Documentación de Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

*«Equipado con sus cinco sentidos, el hombre explora el universo
que lo rodea y a sus aventuras las llama ciencia»*

Edwin Powell Hubble

Resumen

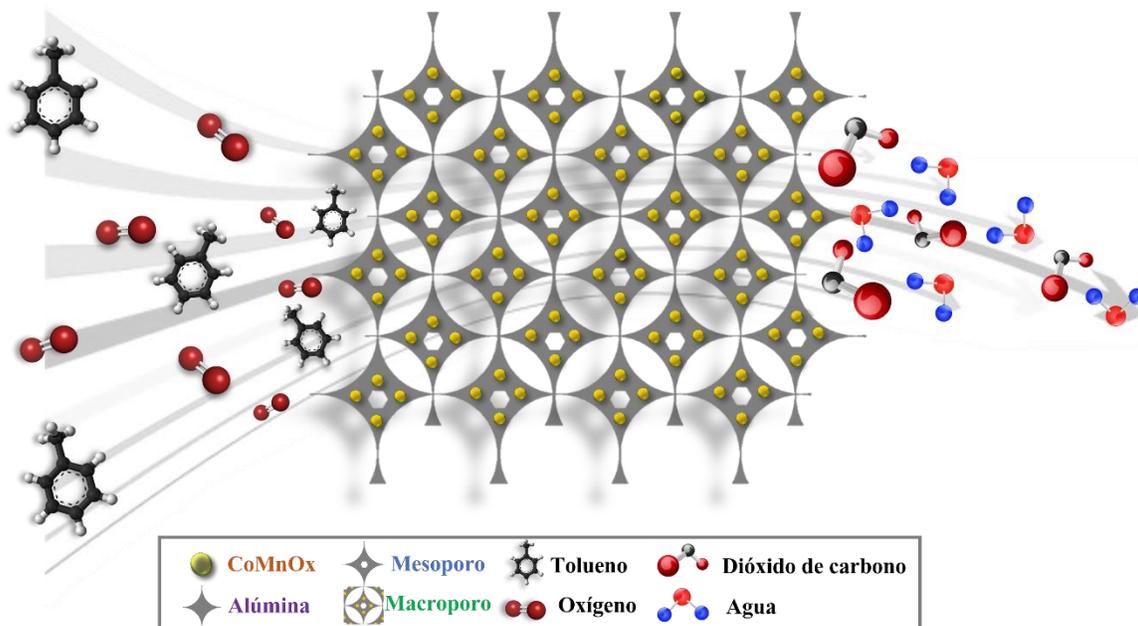
Los compuestos orgánicos volátiles constituyen uno de los más importantes contaminantes del aire puesto que impactan de manera negativa el medio ambiente y la salud humana, y es la oxidación catalítica uno de los métodos de eliminación dada su alta eficiencia y bajos requerimientos energéticos. Dentro de esta estrategia, los catalizadores basados en cobalto y manganeso son promisorios debido a sus excelentes propiedades redox y a la movilidad de oxígeno dentro de su estructura, y cuyas características pueden ser potenciadas por el empleo de soportes con ordenamientos macro-mesoporosos tridimensionales (3DOM) con geometrías definidas y organizadas. Con base en lo anterior, en este trabajo se sintetizó Al_2O_3 con características macro mesoporosas, el cuál se empleó como soporte para la síntesis de catalizadores tipo $\text{CoMnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3DOM 10%p/p a través de un método de impregnación húmeda incipiente, variando la relación molar cobalto-manganeso (1:0, 2:1, 1:1 y 1:2). Los sólidos obtenidos fueron caracterizados (XRD, isothermas de adsorción-desorción de N_2 , TPR- H_2 , Raman, SEM, TEM y XPS) y evaluados en la oxidación catalítica de tolueno en fase gaseosa diluida (1000 ppm), con una velocidad espacial de $30 \text{ dm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$ y a presión atmosférica. Los resultados muestran la obtención de catalizadores mixtos con altas áreas superficiales ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$), debido al empleo del soporte 3DOM y un rendimiento catalítico similar a los catalizadores másicos para la oxidación de tolueno. El catalizador nombrado 1Co:2Mn/ Al_2O_3 fue el más activo presentando conversiones del 90% de tolueno (T_{90}) a 274°C y una selectividad a CO_2 del 100%. Este catalizador evidenció un incremento en su actividad catalítica con una disminución de hasta en 37°C el T_{90} después de dos ciclos, como una posible consecuencia del aumento de las especies activas de Co^{2+} , Mn^{4+} en la superficie del material.

Palabras clave: Compuestos orgánicos volátiles, óxidos metálicos mixtos, oxidación catalítica, sistemas 3DOM.

Abstract

Volatile organic compounds are one of the most important air pollutants as they negatively impact the environment and human health, and catalytic oxidation is one of the removal methods due to its high efficiency and low energy requirements. Within this strategy, catalysts based on cobalt and manganese are promising due to their excellent redox properties and the mobility of oxygen within their structure, and whose characteristics can be enhanced by the use of supports with three-dimensional macro-mesoporous arrangements (3DOM) with defined and organized geometries. Based on the above, in this work Al_2O_3 with macro mesoporous characteristics was synthesized, which was used as a support for the synthesis of $\text{CoMnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3DOM 10%p/p type catalysts through an incipient wet impregnation method, varying the cobalt-manganese molar ratio (1:0, 2:1, 1:1 and 1:2). The obtained solids were characterized (XRD, N_2 adsorption-desorption isotherms, TPR- H_2 , Raman, SEM, TEM and XPS) and evaluated in the catalytic oxidation of toluene in dilute gas phase (1000 ppm), with a space velocity of $30 \text{ dm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$ and at atmospheric pressure. The results show the obtaining of mixed catalysts with high surface areas ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$), due to the use of the 3DOM support and a catalytic performance similar to the mass catalysts for toluene oxidation. The catalyst named 1Co:2Mn/ Al_2O_3 was the most active catalyst showing 90% toluene conversions (T_{90}) at 274°C and 100% selectivity to CO_2 . This catalyst evidenced an increase in its catalytic activity with a decrease of up to 37°C T_{90} after two cycles, as a possible consequence of the increase of the active species of Co^{2+} , Mn^{4+} on the surface of the material.

Resumen gráfico



Agradecimientos

Me complace agradecer a todas las personas que han estado conmigo estos 2 años, en especial a mi madre Sol Miriam Vélez por su apoyo incondicional y porque ha hecho que mi vida esté siempre llena de agradables momentos.

A quienes trabajaron conmigo durante el desarrollo de este trabajo de investigación, por ayudarme siempre en todo lo que necesité y por la amistad que tenemos hoy. En especial a Esteban González, Carlos Mendoza, y a mis profesores PhD. Carlos Ostos y PhD. Laura Uran por apoyarme y guiarme en este arduo proceso.

También agradecer a mis amigos Carlos Ramírez, Camilo Hernández, Daniela Arango y Santiago Cortínez por estar conmigo desde hace mucho tiempo, por su cariño y su apoyo incondicional. Finalmente agradecer a todas las personas que colaboraron en el desarrollo de este trabajo, en especial al laboratorio NAP-XPS y Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia y a los profesores PhD. Rafael Molina, PhD. Mauricio Velásquez y la PhD. Sonia Moreno del laboratorio de Estado sólido y Catálisis ambiental (ESCA) de la Universidad Nacional de Colombia, por recibirme en sus instalaciones y por sus valiosos aportes en el desarrollo de la etapa final de este trabajo.

Los autores de esta investigación agradecemos a MINCIENCIAS por los recursos otorgados para la ejecución de este trabajo de investigación bajo el proyecto 263-2019.

Lista de figuras

Figura 2.1. Emisión de VOCs criterio por tipo de fuente.

Figura 2.2. Molécula de tolueno.

Figura 2.3. Proceso de oxidación de tolueno.

Figura 4.1. Resumen gráfico del procedimiento para la síntesis de los catalizadores empleados en este estudio.

Figura 4.2. Montaje microesferas de PMMA

Figura 4.3. Proceso de obtención de las microesferas de PMMA

Figura 4.4. Rampa de calcinación soporte con ordenamiento macro-mesoporoso

Figura 4.5. Polvo de Al_2O_3 3DOM resultado de la calcinación

Figura 4.6. Proceso de obtención del óxido metálico soportado

Figura 4.7. Rampa de calcinación óxido soportado

Figura 4.8. Rampa de calentamiento y enfriamiento del TPR- H_2

Figura 4.9. Diagrama del sistema catalítico para la oxidación de tolueno. 1. Reactor en horno; 2. Unidad permeable de tolueno; 3. Manta térmica; 4. cromatógrafo de gases; 5. Unidad de procesamiento; 6. Unidad térmica; 7. Regulador de flujo; 8. Controlador

Figura 5.1 A. Resumen de los perfiles de difracción. A. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, B. $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, C. $1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, D. $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 5.1 B. Perfil de difracción de Al_2O_3 3DOM

Figura 5.2. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno. A) Al_2O_3 , B) $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 5.3. Micrografía SEM microesferas PMM (plantilla dura)

Figura 5.4. Micrografía soporte de alúmina tridimensional con ordenamiento macro-mesoporosa. a,b) SEM; c,d) TEM

Figura 5.5. Micrografía TEM catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 5.6. Microscopia TEM catalizador $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 5.7. Microscopia TEM catalizador 1Co:1Mn/Al₂O₃

Figura 5.8. Micrografía TEM catalizador 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura 5.9. Medida del macroporo a) Al₂O₃, b) 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura 5.10. TPR-H₂. a) Al₂O₃, b) Co₃O₄/Al₂O₃, c) 2Co:1Mn/Al₂O₃, d) 1Co:1Mn/Al₂O₃, e) 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura 5.11. Survey XPS. A. Co₃O₄/Al₂O₃, B. 2Co:1Mn/Al₂O₃, C. 1Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura 5.12. Espectro XPS de alta resolución O1s. A. Co₃O₄/Al₂O₃, B. 2Co:1Mn/Al₂O₃, C. 1Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura 5.13. Espectro XPS de alta resolución Co 2p. A. Co₃O₄/Al₂O₃, B. 2Co:1Mn/Al₂O₃, C. 1Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura 5.14. Espectro XPS de alta resolución Mn 2p. A. 1Co:1Mn/Al₂O₃, B. 2Co:1Mn/Al₂O₃, C. 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura 5.15. Espectros Raman de los catalizadores.

Figura 5.16. Conversión de tolueno. A. Al₂O₃, B. Co₃O₄/Al₂O₃, C. 2Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:1Mn/Al₂O₃, E. 1Co:2Mn/Al₂O₃, F. Tolueno sin catalizador

Figura 5.17. Selectividad a CO₂. A. Al₂O₃, B. Co₃O₄/Al₂O₃, C. 2Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:1Mn/Al₂O₃, E. 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura 5.18. Efecto de la incorporación del manganeso en las especies activas y selectividad de CO₂.

Figura 5.19. Reciclos 1Co:2Mn/Al₂O₃ A. Prueba inicial, B. Reciclo 1, C. Reciclo 2

Figura 5.20. Comparación del catalizador 1Co:2Mn/Al₂O₃ con catalizadores empleados para la oxidación catalítica de tolueno

Figura A1. Isotermas de adsorción desorción de nitrógeno. A. Al₂O₃, B. Co₃O₄/Al₂O₃, C. 2Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:1Mn/Al₂O₃, E. 1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura C.1. Micrografía SEM Pt/1Co:2Mn/Al₂O₃

Figura C.2. Mapeo elemental SEM

Figura C.3. TPR-H₂. a) 1Co:2Mn/ Al₂O₃, b) Pt/1Co:2Mn/ Al₂O₃

Figura E.1. Isoterma de adsorción y desorción física utilizada en el método BET para determinar el área superficial y distribución de tamaño de poros de un sólido.

Figura E.2. Principio técnica de microscopia electrónica de barrido

Figura E.3. Principio técnica de microscopia electrónica de transmisión.

Figura E.4. Principio técnica Espectroscopía Raman

Figura F.1. Distribución espacial de las especies de oxígeno

Lista de tablas

Tabla 2.1. Límite máximo de emisión OSHA de compuestos orgánicos volátiles por solvente

Tabla 2.2. Tecnologías aplicadas a la eliminación de VOCs.

Tabla 2.3. Mecanismos de oxidación de VOCs

Tabla 4.1. Reactivos empleados en la elaboración de los catalizadores.

Tabla 4.2. Cantidades empleadas para la síntesis de los materiales.

Tabla 5.1. Parámetros de celda de los catalizadores desarrollados.

Tabla 5.2. Resultados de la caracterización por adsorción-desorción de nitrógeno.

Tabla 5.3. Resumen temperaturas TPR-H₂

Tabla 5.4. Energías de enlace O1s.

Tabla 5.5. Relación atómica de oxígeno en la superficie de los catalizadores.

Tabla 5.6. Relación atómica de cobalto en la superficie de los catalizadores

Tabla 5.7. Porcentaje atómico de manganeso en la superficie de los catalizadores.

Tabla 5.8. Valores de energía asociados al Co y Mn para los catalizadores de estudio

Tabla 5.9. Comparación de los anchos a la altura media (FWHM) de las señales raman de los catalizadores soportados

Tabla 5.10. Resultados de la conversión de tolueno.

Tabla 5.11. Química superficial del catalizador antes y después de la reacción de oxidación de tolueno

Tabla 5.12. Reciclos 1Co:2Mn/Al₂O₃

Tabla 5.13. Parámetros de reacción de los catalizadores reportados para la oxidación catalítica de tolueno

Tabla C.1. Resultados EDS

Contenido

Resumen.....	iv
Resumen gráfico	v
Agradecimientos	vii
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xi
Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Marco teórico.....	3
2.1 Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)	3
2.2 Tipos de fuentes de emisiones de compuestos orgánicos volátiles	3
2.3 Normativa Colombiana	5
2.4 Propiedades del tolueno	6
2.4.1 Impacto a la salud y al medio ambiente del tolueno	6
2.5 Alternativas para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles	7
2.5.1 Oxidación catalítica	9
Metales Nobles.....	9
Metales de transición.....	10
Catalizadores basados en Co.....	10
Catalizadores basados en Mn.....	11
Catalizadores mixtos	11
2.5.3 Alúmina como soporte catalítico	12
2.6 Mecanismo para la oxidación de tolueno.....	13
Modelo E-R	16
Modelo L-H.....	¡Error! Marcador no definido.
Modelo MVK.....	¡Error! Marcador no definido.
Capítulo 3: Hipótesis y objetivos	18
Hipótesis	18
Objetivo General.....	18
Objetivos específicos:	18
Capítulo 4: Materiales y métodos.....	19
Materiales:	20

4.1 Preparación de los catalizadores	20
4.2 Caracterización de los catalizadores.....	25
4.3 Pruebas de actividad catalítica	28
Capítulo 5: Resultados	31
5.1 Caracterización.....	31
5.2 Pruebas de oxidación catalítica de tolueno	52
5.3 Pruebas catalíticas consecutivas (Reciclos).....	56
Capítulo 6: Conclusiones y recomendaciones	60
Capitulo 7:Referencias.....	61
Anexos	74
Anexo A: Isotermas de adsorción desorción de nitrógeno.....	74
Anexo B: Síntesis Pt/1Co:2Mn/Al ₂ O ₃	75
Anexo C: Caracterización Pt/1Co:2Mn/Al ₂ O ₃	75
Anexo D: Cálculo de la velocidad espacial.	78
Anexo E: Principio de las técnicas de caracterización empleadas	78
Difracción de rayos X (XRD)	78
Adsorción de Nitrógeno para Determinación del Área Superficial BET y Distribución de Tamaños de Poro	80
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	82
Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	83
Reducción por temperatura programada (TPR).....	84
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	85
Espectroscopía Raman	86
Anexo F: Distribución de las especies de oxígeno en el catalizador	87

Capítulo 1: Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs), por sus siglas en inglés, son aquellos compuestos orgánicos con un punto de ebullición inferior o igual a 25°C a la presión estándar (101,325 kPa), que tienen una elevada presión de vapor y baja solubilidad en agua a temperatura ambiente. Debido a su toxicidad y carcinogenicidad son peligrosos para la salud de las personas al tocarlos e inhalarlos, y es un contaminante atmosférico [1]. Teniendo en cuenta la aceleración de las industrias y la urbanización de las ciudades a nivel mundial y con esto el aumento de las emisiones de VOCs, muchos países han formulado reglamentos y normas cada vez más estrictos para lograr el propósito de disminuir emisiones.

En el ámbito colombiano, la Resolución 2254 del 2017 regula las concentraciones atmosféricas de algunos compuestos orgánicos volátiles como el tolueno. Esta resolución establece como niveles máximos para tolueno una concentración 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante 30 minutos y 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante 1 semana. Estos valores no fueron superados durante el año 2020 debido al aislamiento preventivo obligatorio establecido como parte de la emergencia sanitaria generada por la COVID-19 [2].

Debido a que gran parte de las emisiones de los VOCs se da por fuentes móviles (alrededor del 60% en el Valle de Aburrá), se ha propuesto el uso de catalizadores ubicados a la salida de los sistemas de combustión de los vehículos que favorezcan la oxidación completa de estos compuestos y emitan a la atmósfera CO_2 y H_2O , generando menos impactos en la salud pública. Para ello se emplean catalizadores basados en metales nobles como Pt, Pd, Ru, pero son muy costosos y se pueden envenenar fácilmente por compuestos carbonosos [3]. De ahí, que haya surgido la necesidad de investigar en el desarrollo de catalizadores basados en otros elementos, más económicos, más estables y con menos posibilidad de sufrir un proceso de desactivación, como los metales de transición.

A la fecha se han logrado encontrar óxidos metálicos de níquel, cerio, cromo, cobre, cobalto manganeso entre otros [4][5][6][7], que son potencialmente activos en la oxidación de algunos compuestos orgánicos volátiles, pero a mayores temperaturas de reacción con conversiones completas para el tolueno de hasta 500°C [4] y baja estabilidad en el tiempo. Sin embargo, el óxido de cobalto se destaca de los otros óxidos puesto que este permite la

oxidación de VOCs a temperaturas inferiores a los 300°C, debido en parte a su estructura cristalina cúbica, a la movilidad de oxígenos en su red y a la transición que se da entre Co^{3+} y Co^{2+} [8][9].

Con el fin de aumentar la actividad catalítica de estos sistemas, se ha propuesto la formación de óxidos mixtos que, gracias a la sinergia existente entre los metales presentes, se tienen mejores resultados y una mayor estabilidad en el tiempo. Por ejemplo, se tienen combinaciones de metales como Cu-Mn-Ce [10], Co-Cu [11] y Co-Mn [12]. Este último óxido mixto se ha empleado para la oxidación de tolueno presentado temperaturas de conversión del 90% alrededor de los 250°C [13].

Otra forma de mejorar la actividad de estos sistemas bimetálicos es emplear un soporte con características porosas, con el fin de aumentar el área superficial y mejorar el contacto entre el VOC y los sitios activos. En este sentido, materiales como sílices y alúminas macroporosos con ordenamiento tridimensional (3DOM), han atraído recientemente una especial atención debido a sus extraordinarias propiedades fisicoquímicas: estructura macroporosa abierta e interconectada, tamaño de poro uniforme, pared de tamaño nanométrico y estabilidad química [14]. Además, las estructuras 3DOM son beneficiosas para la unión entre el catalizador y el sustrato, sin embargo, la alúmina 3DOM suele tener una superficie específica pequeña, lo que reduce su aplicación en muchos campos. Este problema se puede resolver mediante la introducción de mesoporos en la alúmina 3DOM, debido a que la combinación de tamaños de poros para tener una estructura con porosidad jerárquica amplía sus aplicaciones potenciales en la catálisis, donde los poros más grandes proporcionan un acceso más fácil a los sitios activos, mientras que los mesoporos proporcionan una alta área superficial y selectividad de tamaño y/o forma.

En este trabajo se sintetizaron tres catalizadores basados en óxidos mixtos de cobalto-manganeso soportados sobre alúmina con ordamiento macro-mesoporosos tridimensionales 3DOM, y fueron utilizados para la reacción de oxidación catalítica de tolueno en fase gaseosa diluida. El tolueno es elegido como molécula modelo de la oxidación de VOCs, en concordancia con la gran mayoría de reportes de la literatura por ser un hidrocarburo aromático, el cual es objeto de monitoreo y control en operativos que llevan a cabo las autoridades ambientales dada su alta toxicidad y carcinogenicidad.

Capítulo 2: Marco teórico

A continuación se describen los aspectos más importantes relacionados con la producción de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y su oxidación catalítica, necesarios para una mejor comprensión de este estudio.

2.1 Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

Los compuestos orgánicos volátiles son definidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como compuestos con el punto de ebullición comprendido entre 50-250 °C a la presión atmosférica (101,32 kPa) [15]. La mayoría de los VOCs no son tóxicos y desempeñan un papel necesario en el mantenimiento del equilibrio ecológico, como la comunicación entre las plantas. Sin embargo, no todos los compuestos pueden quedar exentos de las regulaciones gubernamentales. La razón principal es que estos VOCs generan aerosoles orgánicos secundarios a través de reacciones fotoquímicas, causando contaminación atmosférica y efectos adversos para la salud de las poblaciones sensibles [16][17].

2.2 Tipos de fuentes de emisiones de compuestos orgánicos volátiles

Se ha emitido una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles debido a la rápida urbanización e industrialización. Estadísticamente, las fuentes antropogénicas emiten más de $1,42 \times 10^8$ toneladas de carbono al año como VOCs [18]. La estimación de los valores potenciales de las emisiones de VOCs industriales en diferentes escenarios depende del desarrollo económico, los cambios demográficos, la aplicación de políticas y la mejora de las tecnologías de control. A pesar de las diferencias en los datos sobre emisiones que aparecen en las distintas publicaciones, está claro que las emisiones antropogénicas totales de VOC a nivel mundial siguen una tendencia al alza.

La emisión de VOCs puede tener dos orígenes: el biogénico o antropogénico. Los VOCs naturales (biogénicos) son aquellos que están relacionados con la actividad volcánica y los sistemas hidrotermales que liberan aportes relativamente pequeños. Las fuentes

antropogénicas encabezan las emisiones de VOCs, especialmente en las zonas urbanas. Las emisiones vehiculares, industriales y de quema de biomasa han sido reconocidas como los principales contribuyentes a las concentraciones de VOCs en el ambiente [19].

En las urbes de todo el mundo el principal aporte se debe a fuentes antropogénicas, estas fuentes comprenden las emisiones de los tubos de escape de los vehículos, la evaporación de la gasolina, el uso de disolventes, el refinado de petróleo, la limpieza en seco, los residuos sólidos urbanos, la biodescomposición de residuos en los vertederos y la industria cercana [20][21]. Cabe destacar que la principal composición observada de VOCs en las zonas rurales es benceno, tolueno, etilbenceno y xileno; y en las zonas suburbanas se debe principalmente a la combustión de combustibles fósiles y a la emisión de residuos, mientras que en las grandes ciudades (altamente urbanizadas) se debe comúnmente a fuentes móviles [22]. Tomando como ejemplo el Valle de Aburrá se estima que en el año 2018, el 60% de los VOCs presentes en la atmósfera eran emitidos por fuentes móviles, respecto a un 13% emitidos por fuentes fijas [23] (ver figura 2.1).

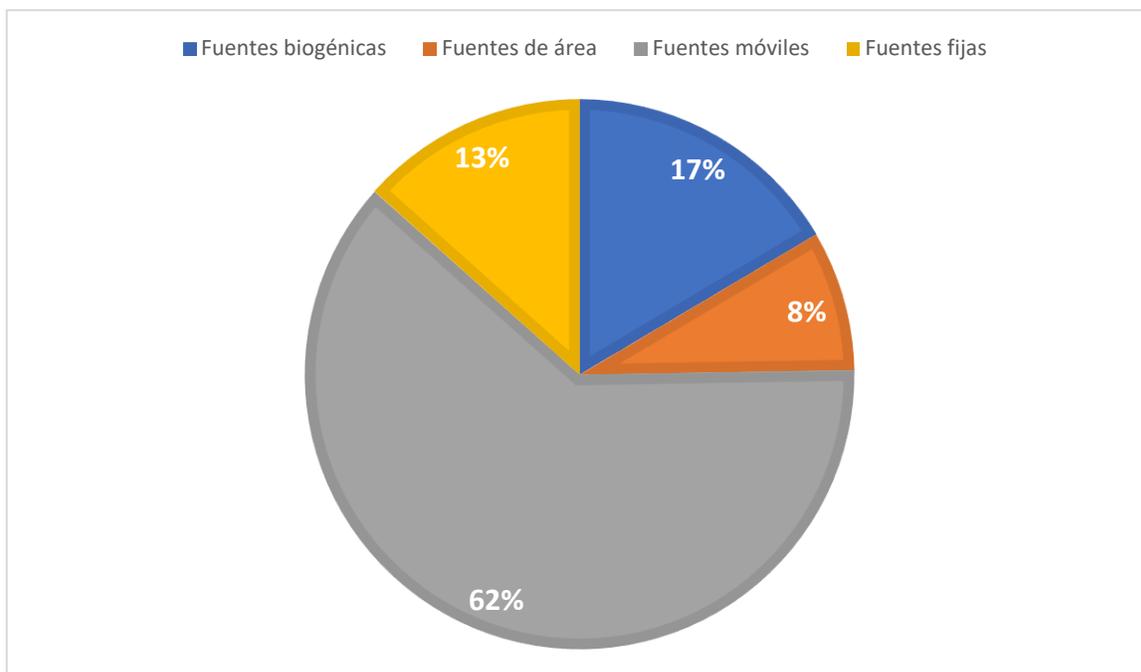


Figura 2.1. Emisión de VOCs criterio por tipo de fuente.

Las motocicletas, especialmente con motores de dos tiempos, provocan la emisión más contaminante a la atmósfera debido a la combustión incompleta del combustible en el motor

[14]. Es por esto por lo que los VOCs relacionados principalmente con las emisiones de vehículos afectan significativamente la calidad del aire en las ciudades urbanizadas. Además, otras causas como la tecnología de los motores, la formulación de los combustibles y el diseño de las carreteras, contribuyen a un mayor nivel de VOCs [15]. Los VOCs procedentes de la quema de biomasa y del combustible de vehículos liberan grandes cantidades de aromáticos alifáticos oxigenados (benceno, tolueno), aromáticos policíclicos (por ejemplo, naftaleno) y furanos, así como grandes fracciones de especies desconocidas [16].

2.3 Normativa Colombiana

En Colombia el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, considerando factores como el riesgo para la salud y el grado de toxicidad de las sustancias, recomienda como límites de concentración de compuestos orgánicos volátiles los valores establecidos en la norma Occupational Safety and Health Administration OSHA de cobertura mundial, con el objetivo de proteger la salud de las personas dentro y alrededor de edificios o estructuras.

En la tabla 2.1 se presentan los máximos niveles de emisión recomendados para los compuestos orgánicos volátiles considerados de alta peligrosidad en el territorio colombiano.

Tabla 2.1. Límite máximo de emisión OSHA de compuestos orgánicos volátiles por solvente

Compuesto	Norma OSHA mg/m³
1,2-diclorometano	400
Acetaldehído	360
Benceno	3
Cloroformo	240
Diclorometano	174
Formaldehído	7,5
Estireno	85
Xileno	435
Óxido de etileno	5
Tolueno	0,4

Estos valores de emisión máxima de VOCs se establecen considerando los valores límites de toxicidad y de actividad carcinógena.

A pesar de que existen normas reguladoras de los contaminantes según el criterio en cada país, la emisión de éstos aún es un problema debido a que cuando éstos llegan a la atmósfera, comienzan a actuar y a provocar cambios notables en la calidad del aire, tales como la generación del smog fotoquímico, la formación del ozono troposférico, entre otros problemas ambientales y con efectos graves a la salud.

2.4 Propiedades del tolueno

El tolueno, es un compuesto orgánico líquido e incoloro, con un olor aromático desagradable; tiene un peso molecular de 92,13 g/mol, su fórmula molecular es C_7H_8 (figura 2.2) y es insoluble en agua, pero miscible en disolventes orgánicos [24].

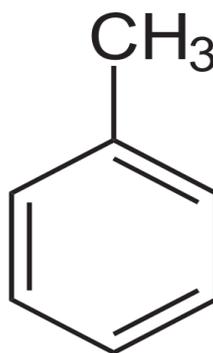


Figura 2.2. Molécula de tolueno.

El tolueno tiene una temperatura de fusión de $-95^{\circ}C$ y una temperatura de ebullición de $111^{\circ}C$ [25].

2.4.1 Impacto a la salud y al medio ambiente del tolueno

El tolueno al ser inhalado puede afectar el sistema respiratorio, y almacenarse en los tejidos grasos debido a su liposubilidad afectando así principalmente al tejido adiposo, además de producir efectos cardiovasculares y afectar el sistema nervioso central [24].

Este compuesto puede absorberse rápidamente en los pulmones y el tubo digestivo. Tiende a acumularse en el cerebro y funciona como un depresivo del sistema nervioso central. En exposiciones agudas puede causar inconsciencia a concentraciones mayores a 100 ppm [26]. El tolueno puede llegar a ser absorbido por cualquier órgano del cuerpo, el daño que este puede llegar a provocar está dado por factores cruciales tales como el peso, la edad y el estado de salud del individuo. Sin embargo, la vía de absorción más dañina es la respiratoria, pues llega de manera rápida a los pulmones, esparciéndose por el cuerpo y así llegando al cerebro, donde puede producir daños irreparables [27].

El tolueno en la atmósfera reacciona con los radicales hidroxilos formando productos de oxidación, rompiendo el anillo aromático lo que genera hidrocarburos simples, que pueden ser transformados en hollín o material particulado.

2.5 Alternativas para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles

Los procedimientos que implican métodos de tratamiento de las emisiones de VOCs pueden subdividirse en dos grupos: recuperación de VOCs y destrucción de VOCs. Se han investigado varias técnicas para eliminar los VOCs del aire [28], entre ellas la descomposición térmica [29], la descomposición/oxidación catalítica [30][31], la biofiltración [32], la adsorción [33], el plasma no térmico [34], la fotocatalisis [35] y la catálisis por plasma [36]. En la tabla 2.2 se tiene un resumen de algunas tecnologías aplicadas para la eliminación de VOCs con sus ventajas y desventajas. Si bien la selección final de una alternativa debe hacerse sobre bases económicas, cuando están definidas las condiciones de la corriente a tratar (tipo de compuesto, caudales, concentraciones, requerimientos finales) existen criterios generales que permiten realizar a priori la elección de un tipo de proceso.

Tabla 2.2. Tecnologías aplicadas a la eliminación de VOCs.

Tecnología		Ventajas	Desventajas	Ref
Recuperativa	Absorción	<ul style="list-style-type: none"> Económicamente viable para utilización de absorbentes Funcionamiento fácil y rápido 	<ul style="list-style-type: none"> Manteamiento complejo Pretratamiento de VOCs y 	[37] [38]

		<ul style="list-style-type: none"> • Requisitos poco estrictos de caudales de VOCs 	<ul style="list-style-type: none"> • postratamiento de las soluciones • Baja eficacia 	
	Desorción	<ul style="list-style-type: none"> • Rápido y eficaz • Recuperación de adsorbentes y VOCs valiosos 	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad limitada de los adsorbentes • Competencia de adsorción entre VOCs • Contaminación secundaria 	[37] [38]
	Condensación	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso de instalación sencillo • Bajo costo de mantenimiento y materiales • Recuperación de VOCs 	<ul style="list-style-type: none"> • Operación criogénica costosa • Restricción en temperaturas y concentración de VOCs 	[37] [38]
	Filtración	<ul style="list-style-type: none"> • Funcionamiento sencillo y limpio • Bajo consumo de energía • Sin necesidad de postratamiento 	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdidas de calor y caídas de presión • Formación de subproductos nocivos • Elevados costos de construcción y mantenimiento del sistema 	[37] [38]
Destructiva	Oxidación térmica	<ul style="list-style-type: none"> • Conversión rápida • Operación sencilla 	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdidas de calor y caídas de presión • Elevado consumo de energía • Contaminación secundaria 	[37] [38]
	Degradación biológica	<ul style="list-style-type: none"> • Productos menos nocivos • Bajo consumo energético 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita grandes superficies • Baja cinética • Sensible a los parámetros de funcionamientos • Baja eficiencia para VOCs insolubles • Caídas de presión inevitables 	[37] [38]
	Oxidación catalítica	<ul style="list-style-type: none"> • Alta viabilidad económica • Menor generación de contaminantes secundarios 	<ul style="list-style-type: none"> • Desactivación del catalizador • Específica para cada tipo de VOCs 	[37] [38]

-
- Alta selectividad y conversión
 - Menor consumo de energía
 - Amigable con el medio ambiente
-

2.5.1 Oxidación catalítica

Frente a la actual crisis y las reglamentaciones ambientales existentes, la catálisis oxidativa se presenta como una alternativa eficiente y promisoras para diseñar los catalizadores más efectivos y resistentes durante su uso y transformar las emisiones de los contaminantes en moléculas menos dañinas.

La actividad catalítica se define como el incremento en la velocidad a la que ocurre una reacción asistida por un catalizador [39]. La actividad catalítica puede incrementar mediante el área superficial, los sitios activos presentes en la superficie de los catalizadores, la masa de los catalizadores agregado en los reactores, el tipo de moléculas a oxidar, entre otras; estas variables son importantes al momento de escoger un catalizador [30].

La oxidación catalítica es una tecnología destructiva para la depuración de VOCs o transformación de estos en productos de mayor valor, mediante un proceso de oxidación en el cual la temperatura y la presencia de un catalizador aceleran la reacción que a su vez ayuda generar una menor cantidad de contaminantes no deseados en la atmósfera (ie. CO, NO_x y SO_x y hollín) [40].

Metales Nobles

Los catalizadores basados en metales nobles, como Ag, Au, [41], paladio (Pd) [42], platino (Pt) [43], tienen una elevada actividad a bajas temperaturas y se utilizan ampliamente como catalizadores para la eliminación de VOCs de los gases de combustión industriales. Por otra parte, los materiales cerámicos o metálicos se utilizan ampliamente como soportes de los catalizadores basados en metales nobles [44]. Estos catalizadores tienen diferentes actividades de combustión de VOCs dependiendo del tipo de soporte y del tipo de unión con

el soporte. Sin embargo, como los metales nobles tienen un alto costo, se están realizando activamente estudios para mejorar la viabilidad económica, la estabilidad y la selectividad de los catalizadores basados en metales nobles mejorando la dispersión del catalizador, el tamaño de las partículas, la superficie específica y la estructura del material activo.

Debido a lo anterior, los catalizadores de metales nobles han sido ampliamente estudiados y utilizados en niveles industriales debido sus propiedades redox [45] [46]. Para las aplicaciones industriales, los catalizadores de VOCs deben presentar una actividad catalítica y una estabilidad elevadas. Los catalizadores de VOCs de metales nobles tienen una elevada actividad de oxidación, pero pueden sufrir una desactivación (por coquización, envenenamiento, sinterización térmica, etc.) de los catalizadores.[47]; El nitruro, el cloruro y el vapor de agua provocan el envenenamiento de los catalizadores, al desactivar los sitios activos en la combustión catalítica de los VOCs, siendo el envenenamiento la principal causa de desactivación que sufren este tipo de catalizadores [48]. Este fenómeno ocurre por la quimisorción de productos o impurezas sobre los sitios activos disponibles en el catalizador [3].

Metales de transición

Una alternativa al empleo de catalizadores basados en metales nobles dentro de la oxidación catalítica es el dopaje y/o impregnación con metales de transición o sus óxidos por rutas de síntesis físicas o químicas para lograr una mayor interacción atómica [49]. De igual forma, ayudan a reducir la probabilidad de envenenamiento por un incremento en la movilidad del oxígeno, debido a la interacción del sitio activo con el oxígeno y su facilidad para adsorberlo, es decir, los metales nobles pueden promover la transferencia de los electrones desde los óxidos metálicos a los sitios activos (comúnmente los metales), por ende, la adsorción, la disociación y la desorción de las especies de oxígeno se facilita [50].

Catalizadores basados en Cobalto

Los catalizadores de cobalto han sido ampliamente estudiados en los últimos años, puesto

que estos permiten la oxidación de compuestos orgánicos volátiles a temperaturas inferiores a los 300°C, esto en parte debido a su estructura cristalina cúbica, a la movilidad de oxígenos en su red y a la transición que se da entre Co^{2+} y Co^{3+} [9]. Estos se han empleado para la oxidación de tolueno [51], diclorometano [52], formaldehído [53], entre otros.

Los catalizadores basados en Co_3O_4 ofrecen una mejor relación entre costo y actividad catalítica, ya que su comportamiento suele ser muy similar al de los catalizadores basados en metales nobles, que son más costosos. Los catalizadores de cobalto tienen una mayor selectividad al CO_2 , al compararlos con otros catalizadores de óxido de metales de transición (como Mn_2O_3 ó V_2O_5) [54].

Catalizadores basados en Manganeseo

Los catalizadores de manganeseo también han sido estudiados para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, esto debido a su alta selectividad hacia CO_2 , atribuyéndose a la coexistencia de estados de valencia mixtos del metal (Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Mn^{+6} , Mn^{+7}) y la movilidad de oxígeno en la red. Debido a su facilidad de cambiar del estado de oxidación, el manganeseo puede actuar como un agente reductor u oxidante, constituyéndose como un componente activo de un sistema redox.

Catalizadores mixtos

Los sistemas de óxidos de metales de transición con la fórmula general tipo espinela AB_2O_4 (tanto A como B son iones de metales de transición) se utilizan ampliamente como catalizadores heterogéneos para diversas reacciones químicas y tienen muchas aplicaciones industriales importantes [55]. Estos óxidos binarios representan una familia de materiales clave para tales fines y presentan en general un mejor rendimiento en relación con la simple mezcla de los óxidos simples correspondientes [56] [57]. En las últimas décadas, las espinelas de la serie $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ (CMO) han despertado un gran interés debido a sus atractivas propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y catalíticas [51].

La construcción de catalizadores de óxidos bimetálicos basados en cobalto también favorece la actividad y la estabilidad del catalizador. Al formar interacciones fuertes entre el Co y otros metales, la valencia de las especies de Co y los defectos de la superficie del catalizador podrían regularse direccionalmente, alterando así la reactividad de los catalizadores al mejorar la producción de varias especies reactivas de oxígeno [58]. Recientemente, se encontró que debido al alto estado de valencia, el dopaje del elemento Mn en el catalizador basado en Co favorece la mejora de los defectos del catalizador y mejora la formación de especies activas de Co con menor valencia [59][60]. Gou et al [60], encontró que el dopaje con manganeso podría aumentar la covalencia y la transferencia de carga entre las especies metálicas y el oxígeno, impulsando así la sinergia de cobalto-manganeso de los óxidos de espinela bimetálicos.

Los sistemas basados en óxidos de manganeso y cobalto se consideran catalizadores eficientes en la oxidación de VOC's, la mezcla de estos óxidos presenta mejores características que los óxidos individuales debido a los efectos cooperativos entre los elementos metálicos, los cambios en las propiedades redox o los cambios estructurales del material [61]; por ejemplo Abdelali Zaki, [62], realizó algunos experimentos que consistían en incorporar óxido de manganeso en diferentes proporciones en la estructura cúbica de la espinela de óxido de cobalto, encontrando una transición de la estructura cúbica de la espinela de cobalto a tetragonal al presentar una coexistencia de estas fases, o bien llegar a tener solo una espinela tetragonal y también algunas modificaciones en la presencia de oxígeno superficial. Por ejemplo, Gautier et al [63], evidenció que la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ aumenta con el aumento de la concentración de manganeso en el intervalo 0 a 1. Además, encontraron que el manganeso estaba presente principalmente como Mn^{3+} para muestras preparadas hasta 150°C , mientras que para las muestras que fueron preparadas entre 400 y 1000°C detectaron iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} .

2.5.3 Alúmina como soporte catalítico

Para la oxidación de VOCs se ha empleado una alta gama de soportes entre ellos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 [64], TiO_2 [65] y ZrO_2 [66]. Dependiendo de la temperatura de calcinación, la alúmina

tiene la particularidad de existir en distintas estructuras metaestables, llamadas alúminas de transición (χ , κ , γ , δ , η , θ) y en una fase estable llamada α -alúmina. Este polimorfismo puede ser clasificado en términos de la estructura de la red cristalina formada por los iones de oxígeno y a la ubicación de los iones de aluminio en esta red cristalina, tanto en sitios intersticiales tetraédricos como octaédricos [67]. La fase γ - Al_2O_3 es de gran interés como soporte para catalizadores porque posee una alta área superficial específica (del orden de 200-250 g/m^2) y un tamaño de partícula pequeño. La estabilidad de la γ - Al_2O_3 se ve fuertemente afectada por el vapor de agua, ya que acelera su transformación a α - Al_2O_3 , lo que genera una pérdida de área superficial y con ello la sinterización del catalizador [68].

La γ - Al_2O_3 tiene estructura de espinela, los átomos de oxígeno forman una red cristalina cúbica centrada en la cara (fcc), iones Al^{+3} en sitios octaédricos e iones Al^{+3} en sitios tetraédricos, lo que genera la distorsión del tetraedro formándose un material anisotrópico [69]. Huanggen Yang et al 2016 [70], diseñaron un catalizador de óxido de cobalto soportado sobre alúmina con un ordenamiento macro-mesoporoso, que luego fue decorado en diferentes porcentajes en peso con platino, y este catalizador fue empleado en la oxidación catalítica de tolueno con una concentración de tolueno de 1000 ppm, una relación molar de tolueno/ O_2 de 1/400 y una velocidad espacial de 20 $\text{dL}/\text{g}\cdot\text{h}$. Los resultados mostraron una temperatura de oxidación de 160°C (T 90). El rendimiento catalítico del material se debe a la presencia del platino y al grado de dispersión de este, la alta concentración de especies de oxígeno adsorbidas, la buena reducibilidad a baja temperatura y la fuerte interacción entre el platino y Co_3O_4 , así como la estructura porosa bimodal única del soporte.

2.6 Mecanismo para la oxidación de tolueno

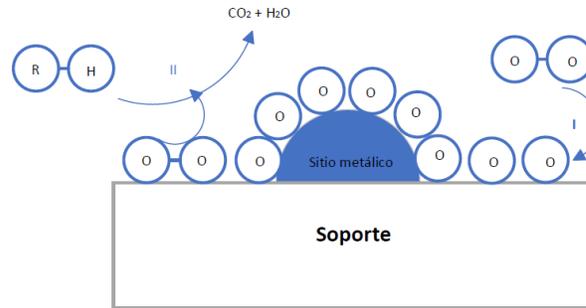
En la actualidad, existen tres mecanismos de reacción entre el catalizador en fase sólida y la molécula en fase gaseosa, es decir, el modelo de Mars Van Krevelen (MVK) (modelo redox de dos etapas), el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) y el modelo de Eley-Rideal (E-R).

El núcleo del MVK es el oxígeno de la red, cuyo agotamiento y reposición puede dividirse en dos pasos sucesivos. El mecanismo L-H supone una reacción entre las moléculas de reactivo adsorbidas y el oxígeno adsorbido, lo que requiere que tanto las moléculas de reactivo como las de oxígeno estén unidas a la superficie del catalizador. El mecanismo de E-R consiste en que el oxígeno adsorbido reacciona con las moléculas de reactivo en la fase gaseosa, que es el paso que controla la reacción. En general, el ciclo redox completo de adsorción, desoxidación, desorción, suplemento de oxígeno y regeneración puede realizarse mediante los tres mecanismos.

En la tabla 2.3, se presenta un resumen con los mecanismos de oxidación de VOCs, y las características de cada uno de estos.

Tabla 2.3. Mecanismos de oxidación de VOCs

Mecanismo	Esquema	Característica	Ref
Mars Van Krevelen (MVK)		Los oxígenos de la red son involucrados en la reacción	[71] [72]
Langmuir-Hinshelwood (L-H)		Los VOCs adsorbidos y el oxígeno, reaccionan en el soporte	[73]

**Eley-Rideal
(E-R)**

El oxígeno [74] adsorbido reacciona con los VOCs en la fase gaseosa

Modelo MVK

El modelo MVK asume que las moléculas de VOCs adsorbidas reaccionan con el oxígeno de la red en la superficie del catalizador para formar vacantes de oxígeno. Los sitios reducidos son posteriormente reoxidados por el oxígeno en la fase gaseosa o el oxígeno extraído de la masa. En el estado de equilibrio de la oxidación catalítica, las tasas de oxidación-reducción deberían ser las mismas. Se ha demostrado que la cinética de oxidación de los VOCs sobre diferentes óxidos metálicos o catalizadores basados en óxidos metálicos normalmente seguía el modelo MVK, en el que el oxígeno de la red desempeñaba un papel importante en el proceso de oxidación de los VOCs [75]. Por ejemplo, la oxidación catalítica del benceno sobre NiMnO₃/ CeO₂ [76], la del tolueno sobre óxidos mixtos de Cu-Mn [77], la destrucción de otros hidrocarburos oxigenados sobre Pd/Y [78] y la de alcanos sobre γ -MnO₂ [79] obedecen razonablemente al modelo MVK.

Modelo L-H

El modelo L-H considera que la reacción de oxidación tiene lugar entre las moléculas de VOCs adsorbidas y las especies de oxígeno adsorbidas. Dependiendo de si las moléculas de VOCs y el oxígeno se adsorben en sitios activos similares o en sitios activos diferentes, el modelo L-H puede subdividirse en el modelo L-H de sitio único y el modelo L-H de dos sitios, respectivamente [75]. El mecanismo L-H también se ha aplicado ampliamente para explicar la oxidación de VOCs en materiales catalíticos, donde los catalizadores utilizados son similares al mecanismo E-R.

Modelo E-R

El modelo E-R propone que la reacción de oxidación se produce entre las especies de oxígeno adsorbidas y las moléculas reactantes de VOCs en fase gaseosa, o entre el reactante adsorbido y el oxígeno en fase gaseosa [75]. Este modelo se adapta típicamente a portadores catalíticos que son inertes o débiles a las interacciones entre VOCs tales como zeolitas, Al_2O_3 , etc, y el componente activo de la reacción suele contener metal noble o metal de transición.

Algunos autores han estudiado los mecanismos por medio de los cuales se logra la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles. Por ejemplo, Ying Wang et al 2022 [80] prepararon catalizadores mixtos de óxidos de cobalto-cerio para la oxidación catalítica de tolueno, acompañando sus pruebas catalíticas con pruebas DRIFT, con el fin de identificar los compuestos intermedios y la selectividad de catalizador hacia CO_2 . Los resultados DRIFTS *in situ* de la oxidación de tolueno a 190°C , pudieron observar los picos característicos de todos los productos intermedios, incluyendo el tolueno ($1490, 1600, 3060 \text{ cm}^{-1}$), el alcohol bencílico (1332 cm^{-1}) el benzaldehído ($1700, 1655, 2869 \text{ cm}^{-1}$), el ácido benzoico (1560 cm^{-1}) como se ve en la figura 2.3.

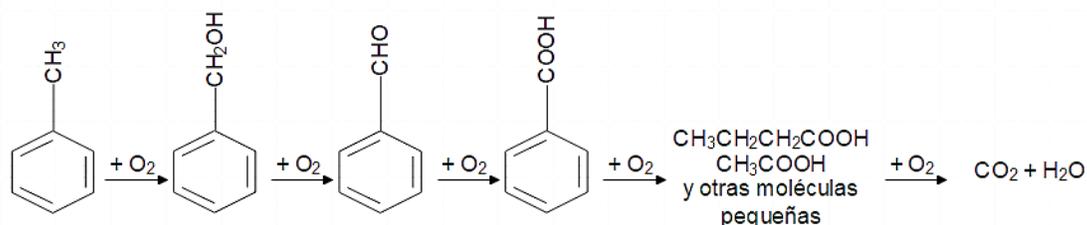


Figura 2.3. Proceso de oxidación de tolueno.

Los autores concluyeron que el mecanismo Mars-van-Krevelen (MvK) y el mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H) podrían explicar el proceso de oxidación del tolueno sobre el catalizador soportado, ya que se lograron detectar algunas especies intermedias independientemente de la presencia de oxígeno gaseoso. El tolueno adsorbido en el catalizador no sólo podía ser oxidado por las especies de oxígeno de la red adyacente, sino que también podía reaccionar con el oxígeno activo adsorbido en las vacantes de oxígeno

para formar especies intermedias, el agotamiento del oxígeno activo adsorbido y de las especies de oxígeno de la red podía generar vacantes de oxígeno, luego el oxígeno gaseoso es activado por las abundantes vacantes de oxígeno del sistema para formar nuevas especies de oxígeno activas, y finalmente los productos intermedios son oxidados por ellos a CO_2 y H_2O .

Capítulo 3: Hipótesis y objetivos

Hipótesis

Los catalizadores de óxidos metálicos mixtos (CoMnO_x) soportados sobre alúminas macro-mesoporosas tridimensionales (3DOM) son sistemas catalíticos con potencial aplicación en la oxidación de tolueno en fase gaseosa diluida. Por lo tanto, estos pueden contribuir a la reducción de emisiones contaminantes provenientes de compuestos orgánicos volátiles.

Objetivo General

Contribuir con la reducción de emisiones de contaminantes orgánicos volátiles (VOC) a través de la síntesis de catalizadores de CoMnO_x soportados sobre alúmina tipo 3DOM.

Objetivos específicos:

1. Obtener óxido mixto CoMnO_x soportado en alúmina con ordenamiento macro-mesoporoso tridimensional (3DOM).
2. Determinar las propiedades químicas, texturales y superficiales del catalizador $\text{CoMnO}_x/3\text{DOM-Al}_2\text{O}_3$ previamente obtenidos.
3. Evaluar la actividad y selectividad del catalizador soportado en la reacción de oxidación de tolueno como una molécula representativa de compuestos orgánicos volátiles.

Capítulo 4: Materiales y métodos

En este capítulo se describe de manera detallada la metodología desarrollada para la síntesis de los catalizadores soportados que se emplearan en la oxidación de tolueno en fase gaseosa diluida.

Para comenzar, se preparó una plantilla dura de microesferas de polimetilmetacrilato, que posteriormente se usaron para la obtención del soporte de alúmina con ordenamiento macro-mesoporoso. Este soporte se impregnó siguiendo el procedimiento de impregnación húmeda incipiente, con las sales metálicas que fueron calcinadas a 450°C para favorecer la formación de los óxidos. En la figura 1, se presenta un resumen de la metodología empleada y algunos aspectos relevantes en cada síntesis o proceso de obtención.



Figura 4.1. Resumen gráfico del procedimiento para la síntesis de los catalizadores empleados en este estudio.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante XRD, isotermas de adsorción-desorción de N₂, TPR-H₂, Raman, SEM, TEM y XPS y evaluados en la oxidación catalítica de tolueno en fase gaseosa diluida (1000 ppm) y a presión atmosférica, en un reactor de lecho fijo, empleando 80 mg de catalizador (8 mg de fase activa), desde 400°C hasta 100°C.

Materiales

Todos los reactivos empleados en el depósito de las láminas preparadas en este trabajo fueron de grado analítico (Tabla 4.1). Para la preparación de las disoluciones se utilizó agua desionizada procedente de un desionizador MLW modelo WD-1.

Tabla 4.1 Reactivos empleados en la elaboración de los catalizadores.

REACTIVO	FORMULA	MARCA	PUREZA (%)
Metacrilato de metilo	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	Sigma-Aldrich	99
Persulfato de potasio	K ₂ S ₂ O ₈	Sigma-Aldrich	99
Aluminio triisopropilato	Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	Merck	98
Poli(etilenglicol) pluronic F-127	C ₃ H ₃ O[C ₂ H ₄ O] _x [C ₃ H ₆ O] _y [C ₂ H ₄ O] _z C ₃ H ₃ O ₂	Sigma-Aldrich	100
2-propanol	(CH ₃) ₂ CHOH	Panreac	99.5
Nitrato de cobalto	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	J.T.Baker	99.3
Nitrato de manganeso	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	98.5

4.1 Preparación de los catalizadores

Síntesis de soporte con ordenamiento macro-mesoporoso (Al₂O₃-3DOM):

El soporte empleado para los materiales sintetizados en este trabajo correspondió a una alúmina con ordenamiento macro-mesoporoso (Al₂O₃-3DOM). Para la síntesis de este soporte primero se sintetizó una plantilla dura constituido por microesferas de polimetil metacrilato (PMMA) con un diámetro promedio de 294 nm. Posteriormente, se procedió a impregnar las microesferas con una solución precursora de aluminio por 2 h. Finalmente, y

después de un tratamiento térmico en aire para la eliminación de la plantilla, se obtuvo el soporte con la estructura deseada. La descripción tanto de la preparación de la plantilla dura como de la posterior obtención del soporte con ordenamiento macro-mesoporoso se describe a continuación.

4.1.1 Elaboración de plantilla dura de microesferas de PMMA (hard template)

Para la elaboración de la plantilla dura se siguió el procedimiento indicado por Huining Li et al 2009 [81]. Para este procedimiento se empleó un balón de 3 bocas, como se ve en la figura 4.2, se adicionaron 50 mL de agua desionizada y agitó mecánicamente a 220 rpm; se calentó a 70°C en baño maría, y se introdujo nitrógeno gaseoso en el sistema; luego se dejó estabilizar el sistema por 30 minutos.

Posteriormente se adicionaron 4.2 mL de monómero metil metacrilato (MMA) con una jeringa de manera controlada y se dejó agitando durante 15 minutos. Pasado este tiempo se adicionó el iniciador de persulfato de potasio (K_2SO_4) y se dejó en las mismas condiciones durante 40 minutos más.

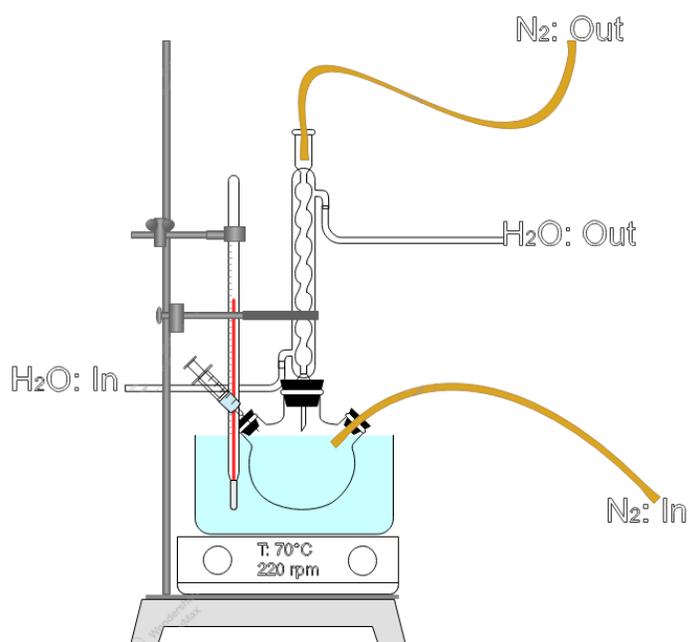


Figura 4.2. Montaje microesferas de PMMA

Después se adicionaron 150 mL de agua desionizada y se dejó unos minutos hasta homogenizar la solución; seguido se suspende el calentamiento y la agitación y se deja en reposo durante 2 horas conservando la atmósfera inerte proporcionada por el nitrógeno. Finalmente, se suspende el nitrógeno y se dispone del contenido en tubos falcon para luego llevar a centrifugar durante 12 horas a 1000 rpm, como se puede ver en la figura 4.3. Se retira el sobrenadante y se deja secar el sólido a temperatura ambiente durante una semana en un desecador.



Figura 4.3. Proceso de obtención de las microesferas de PMMA.

4.1.2 Obtención del soporte de alúmina con ordenamiento macro-mesoporoso (Al_2O_3 -3DOM)

Para preparar la alúmina con ordenamiento macro mesoporoso se siguió el procedimiento descrito por Shao-Wei Bian et al 2010 [82]. Se prepararon inicialmente dos soluciones.

Solución 1: En un *beaker* se adicionaron 2400 μL de etanol absoluto y a este se le adicionaron 100 μL de agua desionizada; la mezcla se dejó en agitación unos minutos para homogenizar. A continuación, se adicionan 400 mg de Pluronic F-127 (plantilla blanda) de manera gradual y se dejó en agitación hasta el momento en que se adiciona la solución 2.

Solución 2: En un *beaker* se adicionaron 2400 μL de etanol absoluto, seguido se adicionaron 480 μL de HNO_3 concentrado y se dejó en agitación durante 15 minutos para homogenizar la mezcla. Posteriormente, se adicionaron lentamente 820 mg de isopropóxido de aluminio y finalmente se dejó en agitación 10 minutos más.

Solución 3: Para la preparación de la solución 3, la solución 2 se adicionó a la solución 1 dejándose en agitación por unos minutos. Después, se adicionaron 2000 mg de microesferas de PMMA y se dejó en agitación durante 2 horas. Pasado este tiempo se llevó a secado en estufa a 30°C durante 48 horas, para luego calcinar a 300 °C durante 3 horas con una velocidad de 1°C/min y luego a 600°C durante 5 horas con una velocidad de 1°C/min, como se ve en la figura 4.4. Pasada la calcinación se obtiene un polvo fino de color beige como se observa en la figura 4.5.

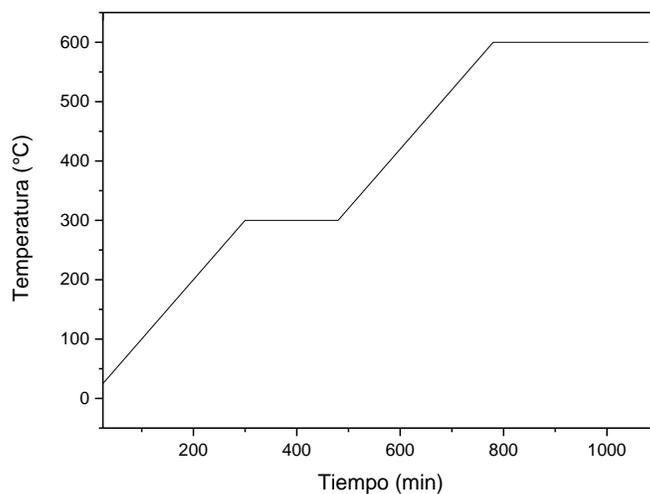


Figura 4.4. Rampa de calcinación soporte con ordenamiento macro-mesoporoso



Figura 4.5. Polvo de Al₂O₃ 3DOM resultado de la calcinación.

4.1.3 Síntesis de catalizadores mixtos Co-Mn sobre soporte con ordenamiento macro-mesoporoso $\text{CoMnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3DOM

La preparación de los catalizadores bimetálicos de Co y Mn se hizo por el método de impregnación húmeda incipiente, tal como lo reporta Cañón J et al 2020 [83]. Para esto se disolvieron los nitratos metálicos en 29 μL isopropanol, como se muestra en la tabla 4.2, y se llevaron a ultrasonido durante 10 minutos. Pasado este tiempo se tomaron 100 mg del soporte de Al_2O_3 3DOM, y se impregnó gota a gota, hasta que este se tornara de un color morado como se muestra en la figura 4.6. Todos los catalizadores se impregnaron al 10% en peso respecto al soporte.

Tabla 4.2. Cantidades empleadas de las sales metálicas, durante la síntesis de los óxidos mixtos soportados.

Sal metálica (mg)		Relación molar Co/Mn	Nombre
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
36,00	-	-	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$
24,6	10,60	2,00	2Co:1Mn/ Al_2O_3
16,36	14,11	1,00	1Co:1Mn/ Al_2O_3
12,50	21,60	0.50	1Co:2Mn/ Al_2O_3

Una vez realizadas las impregnaciones, se llevaron nuevamente a ultrasonido durante 30 minutos y se dejaron secando todo el día a 80°C y finalmente se calcinaron a 450°C durante 4 horas con una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, como se ve en la figura 4.7. También se hizo un óxido de cobalto soportado para comparar.



Figura 4.6. Proceso de obtención del óxido metálico soportado

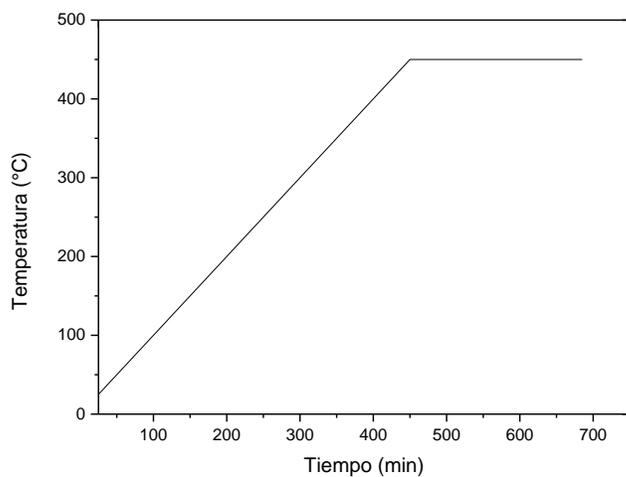


Figura 4.7. Rampa de calcinación óxido soportado.

4.2 Caracterización de los catalizadores

A continuación, se describen las técnicas que se emplearon para la respectiva caracterización química, superficial y morfológica de los catalizadores soportados, las cuales se realizaron en la Universidad de Antioquia. Los principios fundamentales de las técnicas de caracterización empleadas se encuentran descritos en el anexo E.

4.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas de los catalizadores fueron determinadas con un difractómetro PANalytical, realizando un barrido 2θ entre $10-80^\circ$ y radiación Cu $K\alpha$, un tamaño de paso de 0.02° y 6 segundos por paso.

4.2.2 Adsorción de Nitrógeno para Determinación del Área Superficial BET y Distribución de Tamaños de Poro

El equipo utilizado para la determinación del área superficial BET y la distribución de tamaño de poro de los catalizadores fue un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 Plus. Todas las muestras fueron desgasificadas a 350°C por 240 minutos antes de la determinación de las isotermas de adsorción. El área superficial se determinó mediante adsorción con N_2 y el método BET ya que se espera que los catalizadores sean sólidos heterogéneos con mesoporos (diámetro entre 2 nm y 50 nm), por lo que se requiere utilizar un gas inerte a una temperatura criogénica. Se determinó la distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma de desorción y el método BJH, el cual asume que el sólido es una colección de poros cilíndricos. La isoterma se realizó en el intervalo de presión 0.1-0.998 p/p₀, adsorción y desorción (50 puntos mínimo). El área superficial específica (SBET) se obtuvo mediante la ecuación BET. Se escoge la región en donde la curva de Rouquerol [84] no es negativa, generalmente el intervalo va de 0.05-0.40 p/p₀ (como mínimo 3 puntos).

4.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM se realizaron en un microscopio electrónico JEOL JSM 6490 LV. Las muestras fueron depositadas sobre una cinta de carbono que se encuentra adherida al portamuestras; luego se llevaron al sistema de deposición de oro durante aproximadamente 600 segundos con el fin de tener una capa de oro que esté cerca de los 20 nm, la idea es tener una capa homogénea por toda la superficie expuesta de la muestra con el fin de asegurar la conductividad de esta.

4.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó en el equipo Tecnai F20 Super Twin TMP de FEI con una energía de 200kV. Para esto las muestras fueron dispersadas en etanol absoluto y luego fueron depositadas en la rejilla de cobre con membrana porosa de carbón (Lacey carbon). Las imágenes de HRTEM se analizaron utilizando el software de micrografía digital Gatan.

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

La reducción por temperatura programada se realizó en un sistema compuesto por un reactor de cuarzo en forma de U y un horno eléctrico. El consumo de H₂ fue monitoreado con un detector de conductividad térmica (TCD) y se colocó una trampa de sílice para condensar el agua producida en la reducción. Previamente, el catalizador fue pretratado por 1 h a 600°C y luego se dejó enfriar hasta 25 °C bajo un flujo de He. Para el TPR se utilizaron 50 mg de muestra, 30 ml/min de un flujo 10% H₂/Ar y la temperatura se elevó hasta 900°C a una velocidad de 10°C/min; este tratamiento se puede observar en la figura 4.8.

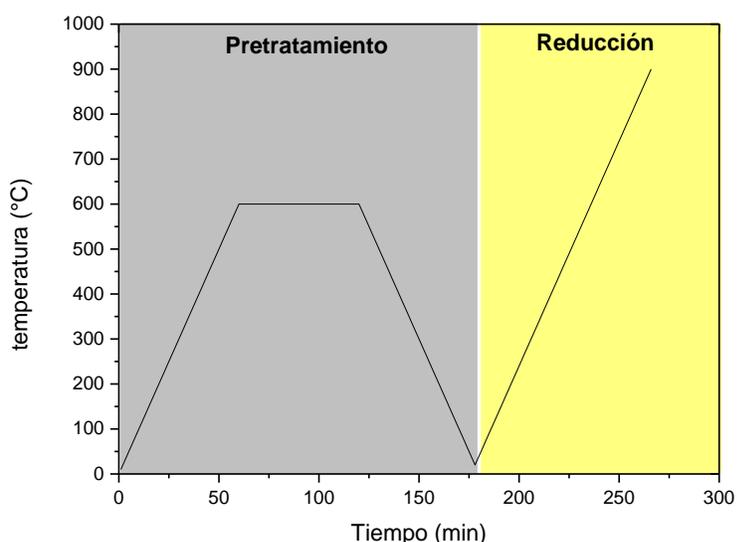


Figura 4.8. Rampa de calentamiento y enfriamiento del TPR-H₂

4.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para determinar la química superficial se empleó un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS) con un analizador PHOIBOS 150 1D-DLD, usando una fuente monocromática de Al-K α (1486.7 eV) con energía de paso de 85.36 eV para los espectros generales y 20 eV para los espectros de alta resolución (50 eV para Co y Mn). El paso fue de 1 eV para los espectros generales y de 0.1 eV para los espectros de alta resolución. Se realizaron 20 ciclos de medición para los espectros de alta resolución (Co y Mn 60 ciclos) y 5 para los espectros generales.

4.2.7 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se tomaron en un microscopio LabRAM HR OLYMPUS BX41, con una fuente DU420A-EO-325 utilizando una longitud de onda láser de 784 nm, y un objetivo de 50X.

4.3 Pruebas de actividad catalítica

4.3.1 Sistema de reacción

Las pruebas de oxidación catalítica de tolueno diluido en fase gaseosa se realizaron durante la pasantía realizada en el laboratorio del Grupo de Estado sólido y Catálisis Ambiental (ESCA) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. El sistema empleado consta de un horno convencional con una configuración vertical y un controlador de temperatura *watlow* además de una termocupla tipo K; un reactor tubular de cuarzo con un diámetro interno de 8 mm, como se puede ver en la figura 4.9.

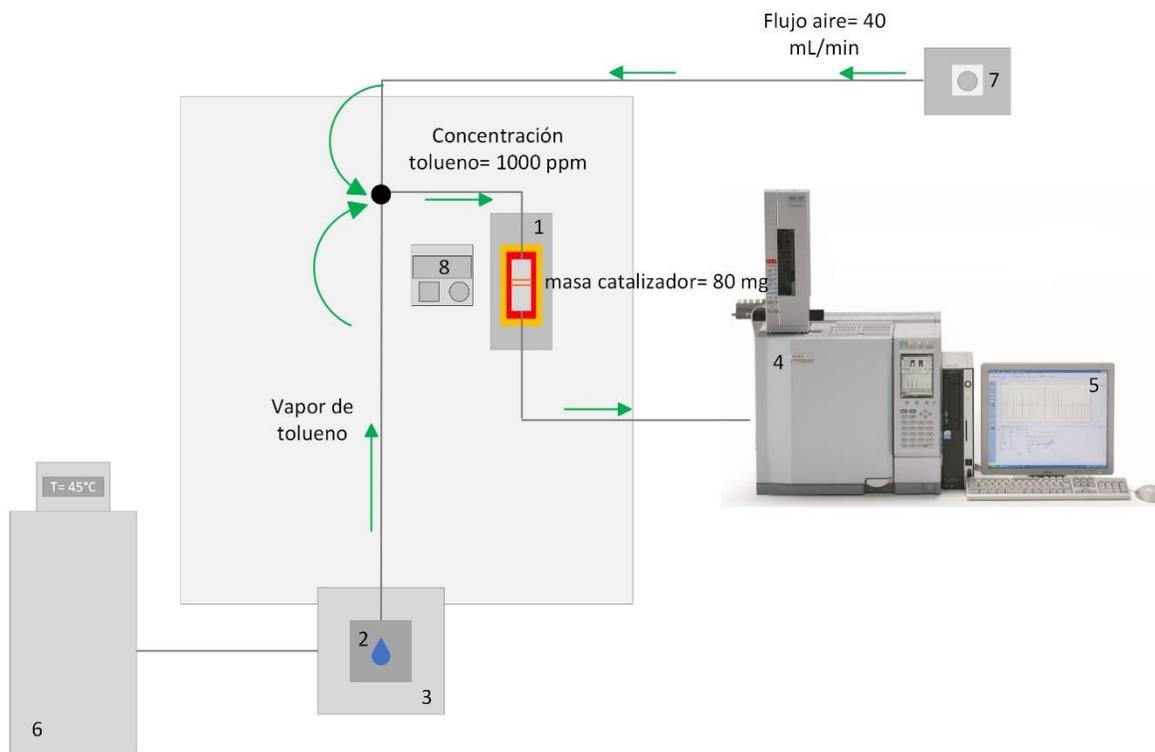


Figura 4.9. Diagrama del sistema catalítico para la oxidación de tolueno. 1. Reactor en horno; 2. Unidad permeable de tolueno; 3. Manta térmica; 4. cromatógrafo de gases; 5. Unidad de procesamiento; 6. Unidad térmica; 7. Regulador de flujo; 8. Controlador

Se emplearon dos columnas dispuestas en serie, la primera una columna tipo HP5 para la determinación de tolueno y la segunda una Shin Carbon ST para la determinación de los gases permanentes.

4.3.2 Parámetros de reacción

El desempeño catalítico de los materiales sintetizados se evaluó en la reacción de oxidación de tolueno en fase gaseosa diluida ecuación 4.1.



La activación de los sólidos y el test catalítico se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Para la activación de los catalizadores se hizo pasar un flujo de

40mL/min de aire seco a través de 80 mg de catalizador (10% p/p fase activa/soporte) a 400°C durante una hora, posteriormente se introduce un flujo de aire con tolueno, con una concentración de 1000 ppm, suministrado desde una unidad permeable que consistía en un reservorio de vidrio con tolueno al cual se le hacía pasar aire y este a su vez estaba conectado al reactor. Esto se hizo desde los 400°C hasta 100°C tomando datos aproximadamente cada 10°C. Los productos de reacción fueron analizados en línea con un cromatógrafo de gases Agilent 7890B con detectores FID y TCD para evaluar la conversión total y la conversión a CO₂ respectivamente.

Capítulo 5: Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas de caracterización y los ensayos catalíticos en la oxidación de tolueno sobre los sistemas desarrollados en esta investigación. El sistema más destacado es el $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, siendo el catalizador seleccionado para realizar la caracterización por la técnica XPS.

5.1 Caracterización

Todos los sólidos preparados fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD) y adsorción-desorción de nitrógeno. Las pruebas de oxidación catalítica de tolueno se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo a presión atmosférica.

5.1.1 Difracción de rayos-X (XRD)

El perfil de difracción de rayos X para los catalizadores soportados se muestran en la figura 5.1 A. Para todos los sólidos se presentó la fase cristalina cúbica (FCC) con estructura tipo espinela (06-3164) y se observan variaciones en las características de cristalinidad con la incorporación de manganeso en la estructura [85]. No hubo evidencia de los picos característicos de la alúmina (ver figura 5.1 B) debido a la estabilización de una estructura porosa de alto ordenamiento macroporoso, cuyos picos se detectan cuando la temperatura de calcinación se da por encima de los 800°C [86], lo que va en contravía a obtener catalizadores con alta área superficial. En la parte superior de la imagen se presenta el difractograma de la alúmina 3DOM a bajos ángulos donde tampoco se logra evidenciar presencia alguna de picos.

Los planos de difracción para cada uno de los catalizadores fueron consultados en la base JCPDS. Los picos característicos de la espinela como fase única corresponden a los planos cristalográficos (022), (113), (004), (115), (044). Debido a las características de cristalinidad no fue posible registrar variaciones en la red cristalina como lo presenta Zaki et al. [62], la

cual atribuye los cambios a que el Mn^{3+} (0.72 \AA) ocupa los sitios octaédricos y presenta un mayor radio iónico al del Co^{3+} (0.68 \AA) [87], favoreciendo la distorsión del octaedro MnO_6 . Es de anotar que es posible que se generen desdoblamientos hacia una estructura tetragonal debido al efecto que tiene la incorporación del manganeso en la estructura cúbica del óxido de cobalto, lo cual podría presentar efectos del tipo Jahn-Teller inducidos por cationes Mn^{3+} , teniendo como consecuencia un alargamiento en el eje C de la celda unitaria. Finalmente, y de acuerdo con la literatura, los complejos de manganeso tienen una estructura de espinela distorsionada, y adoptan espinelas de valencia mixta, donde los cationes metálicos se pueden distribuir en sitios octaédricos y tetraédricos [88]. Los parámetros de celda de la espinela de referencia y los diferentes catalizadores mixtos se muestran en la tabla 5.1.

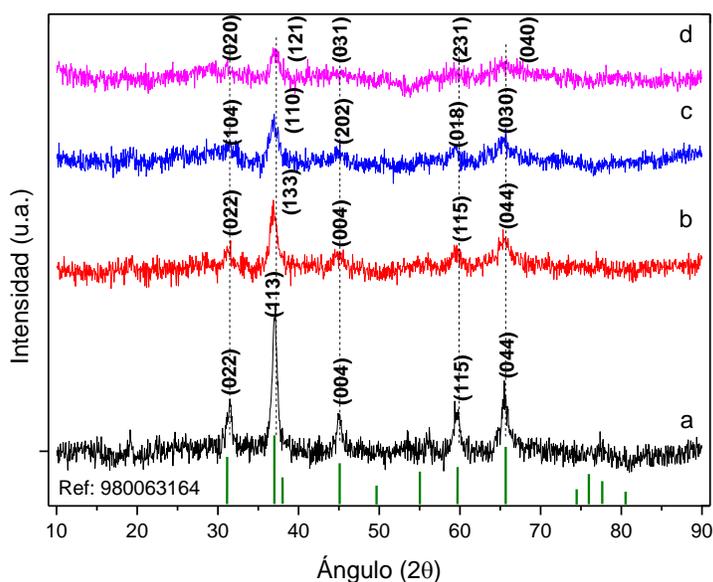


Figura 5.1 A. Resumen de los perfiles de difracción. A. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, B. $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, C. $1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, D. $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

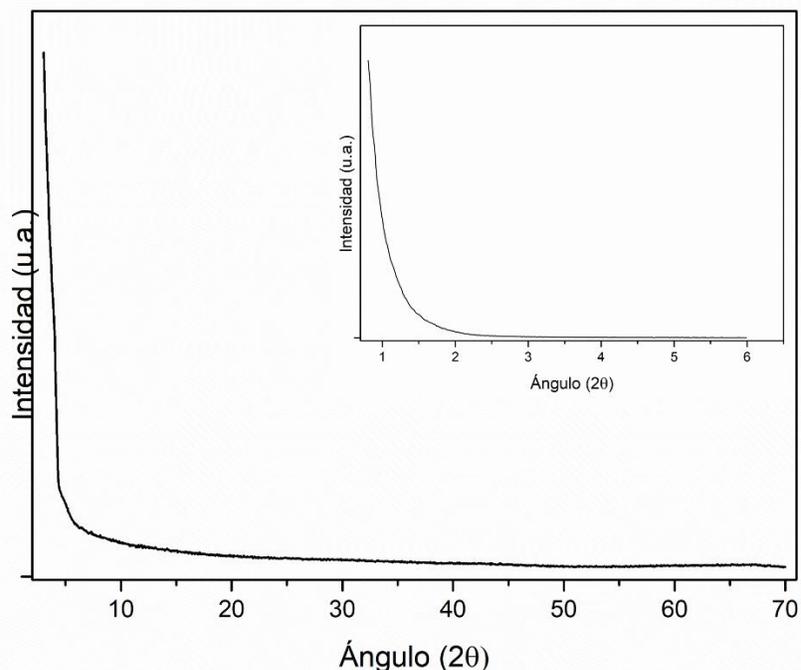


Figura 5.1 B. Perfil de difracción de Al_2O_3 3DOM

Tabla 5.1. Parámetros de celda de los catalizadores desarrollados.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Sistema cristalino	Referencia*
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,085	8,085	8,085	Cubico	980063164
$2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,280	8,280	8,280	Cubico	980201314
$1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,933	4,933	13,711	Hexagonal	980031854
$2\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,784	5,784	9,091	Tetragonal	980039197

*Las referencias fueron tomadas del programa HighScore Plus.

En la tabla 5.1. se observan los parámetros de la celda y los cambios determinados con la incorporación del manganeso. A partir de lo anterior, se observó una transición de una estructura cúbica para la espinela de cobalto a una estructura hexagonal del catalizador con la relación molar 1Co:1Mn, donde se presenta una estructura tipo perovskita, y finalmente una estructura tetragonal para el catalizador con la relación molar 1Co:2Mn. Estos datos de los sistemas cristalinos y parámetros de celda fueron tomados del programa HighScore Plus.

5.1.2 Adsorción-desorción de nitrógeno (N₂)

El estudio de la porosidad de soporte (Al₂O₃-3DOM) y catalizadores soportados (2Co:1Mn/Al₂O₃; 1Co:1Mn/Al₂O₃ y 1Co:2Mn/Al₂O₃) fue realizada con isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (N₂). Todas las muestras presentan isothermas de tipo IV con bucle de histéresis a presiones relativas intermedias o altas debido a la presencia de los meso-macroporos. Las isothermas muestran diferencias a presiones parciales altas, correspondientes al llenado de los meso y macroporos. La mayor adsorción la presenta el soporte de Al₂O₃-3DOM.

La porosidad de las muestras se debe a la eliminación de la plantilla de PMMA y el copolímero en bloque F-127. En la figura 5.2 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte (Al₂O₃-3DOM) y del catalizador soportado (1Co:2Mn/Al₂O₃). Los bucles de las isothermas también sugieren la presencia de mesoporos, apareciendo estos por encima de 0,4 de presión relativa para ambos sistemas [89] [90]. En el sistema soportado se observa una pequeña disminución en el volumen total adsorbido de N₂ comparado con el soporte, pasando de 0.53 cm³/g a 0.494 cm³/g, sugiriendo mínimos cambios en la estructura porosa debido al soporte del óxido-mixto de Co-Mn. Así mismo, se sugiere cambio en el diámetro de los mesoporos debido a que para la isoterma B, se encuentra desplazada hacia la derecha infiriendo que tiene un mayor diámetro de mesoporos respecto a la alúmina, y esto se deba probablemente a un efecto que tiene la calcinación de la muestra durante la descomposición de las sales precursoras para lograr finalmente la formación de los óxidos metálicos [84]. Todo lo anterior se resume en la tabla 5.2, donde se tiene la información de todos los catalizadores soportados. En esta tabla podemos observar cómo se da una disminución de los valores del área superficial y del volumen del poro con la adición de los óxidos metálicos sobre la superficie de la alúmina, presentando la menor área reportada para el catalizador 2Co:1Mn/Al₂O₃; a quien también le corresponde el menor volumen de poro. Sin embargo, esta disminución en las propiedades porosas de los materiales sintetizados no indican cambio en la estructura macro mesoporosa debido a la impregnación de los óxidos metálicos.

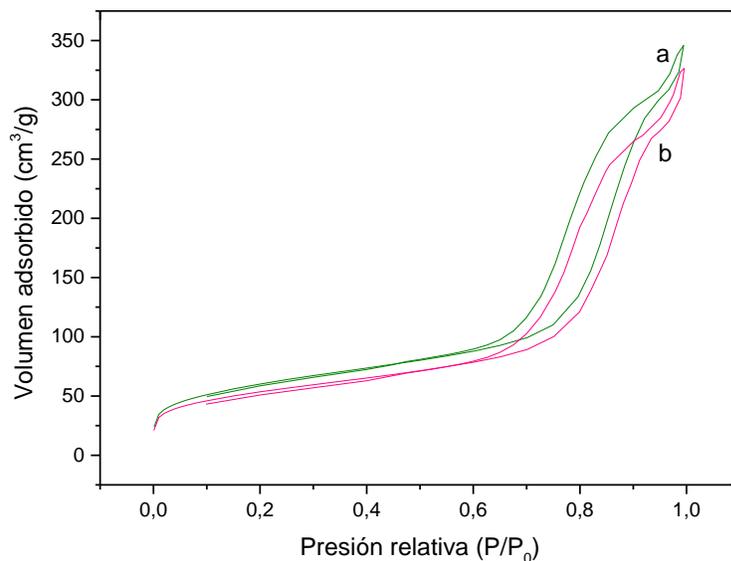


Figura 5.2. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno. A) Al_2O_3 , B) $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para de determinar el área superficial y la distribución de tamaños de poros de catalizadores se utilizan isothermas de adsorción física (fisisorción) de Brunauer, Emmet y Teller (BET), esta información es ampliada en el anexo E.

Tabla 5.2. Resultados de la caracterización por adsorción-desorción de nitrógeno.

Catalizador	Área superficial (m^2/g)	Diámetro poro (nm)	Volumen poro (cm^3/g)
Al_2O_3	218	8,9	0,535
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	208	10	0,525
$2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	138	10	0,438
$1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	203	10	0,499
$1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	192	10	0,494

Los datos de las isothermas de absorción de los demás catalizadores se presentan en el Anexo A.

5.1.3 Microscopía

La Figura 5.3 presenta micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la plantilla polimérica tras su centrifugación y secado. Además, presenta un histograma en el que se identifica la distribución de diámetros de las esferas, la cual se realizó por medio del conteo del diámetro de al menos 200 esferas. El histograma indica que la distribución del diámetro de las partículas es normal con una media de 294 nm y una desviación estándar ± 16 nm. Las micrografías y el histograma de la Figura 5.3, evidencian homogeneidad en las microesferas obtenidas.

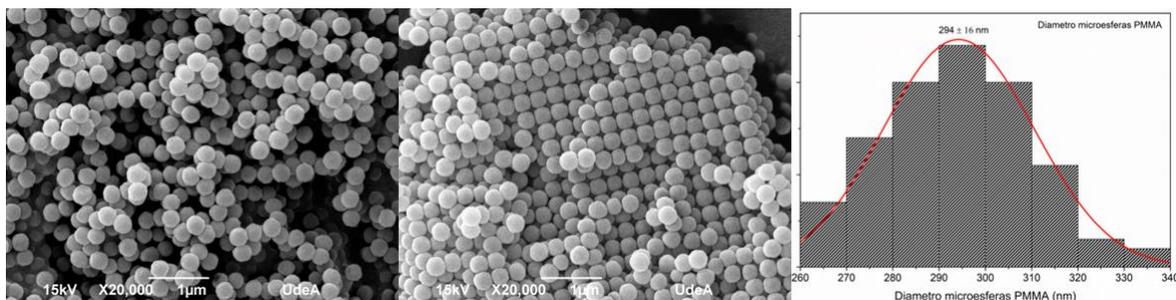


Figura 5.3. Micrografía SEM microesferas PMM (plantilla dura)

La implementación del método de plantilla de cristales coloidales asistido por descomposición térmica del precursor [82], permitió la creación de un soporte de alúmina (Al_2O_3) macro-mesoporosa. Las micrografías de la Figura 5.4 muestra que la alúmina obtenida en este trabajo tiene una estructura 3DOM bien definida. El tamaño de los macroporos es de aproximadamente 190 nm, siendo estos más pequeños que el diámetro de la plantilla dura de microesferas de PMMA (294 nm), debido a la fusión de la plantilla y la sinterización de la alúmina [82]. Estas micrografías también evidencian una interconexión de la estructura tridimensional con ordenamiento macroporoso (formas hexagonales) y la presencia de mesoporos (formas circulares).

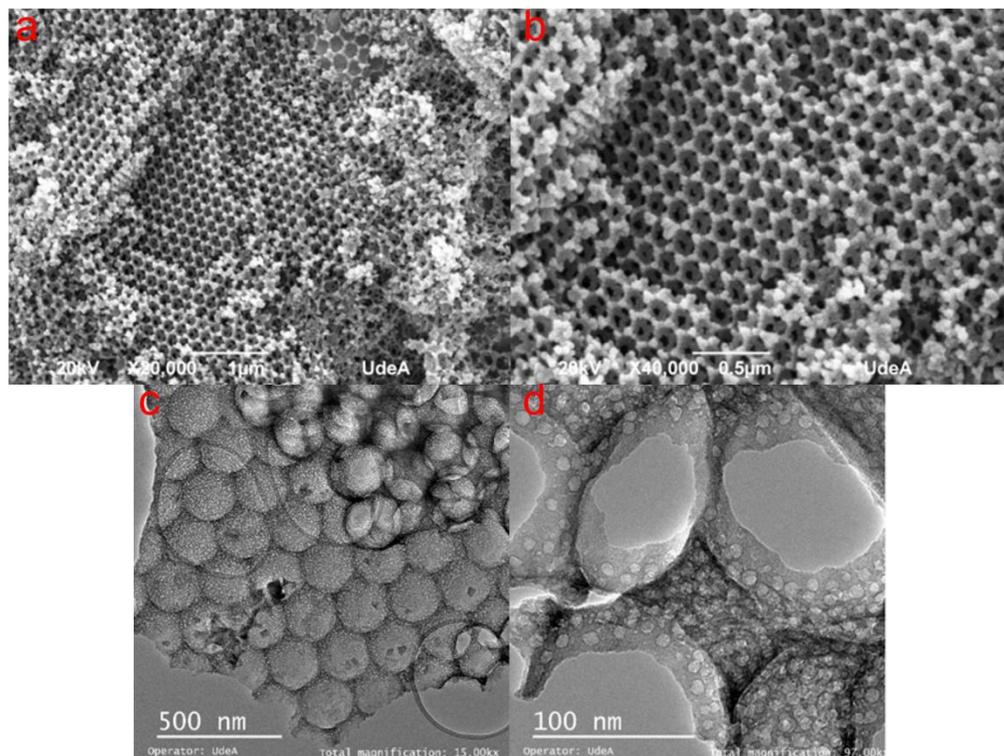


Figura 5.4. Micrografía soporte de alúmina tridimensional con ordenamiento macro-mesoporosa. a,b) SEM; c,d) TEM

Las micrografías TEM del sistema $\text{CoMnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10% en peso respecto al soporte $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$), evidencian que los óxidos metálicos se ubican sobre el sistema 3DOM sin que se pierda la estructura macro-mesoporosa del soporte. Para el caso del catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 5.5), se logra evidenciar como después del proceso de impregnación y formación del óxido metálico se conservan los mesoporos con una estructura organizada.

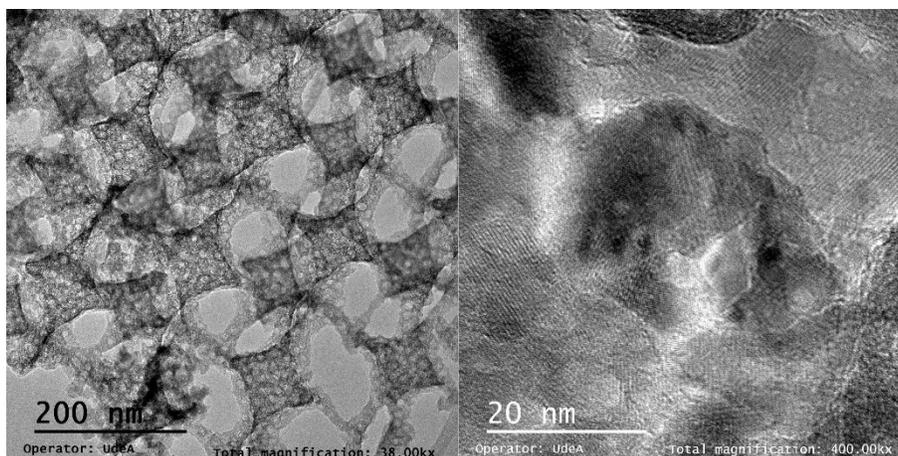


Figura 5.5. Micrografía TEM catalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

La figura 5.6 corresponde a la micrografía del sistema $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a comparación con el óxido mixto en la proporción 1:1, se observa cómo se deposita el óxido en las paredes del soporte de alúmina 3DOM y la conservación de macroporos debido a la formación del óxido con una adecuada impregnación.

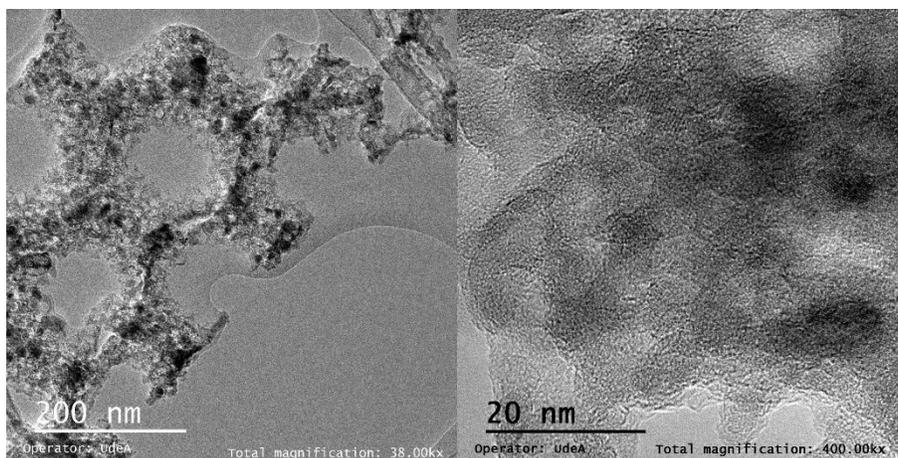


Figura 5.6. Microscopía TEM catalizador $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

El catalizador $1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la figura 5.7, en este caso se logra observar de manera más clara como se presenta la distribución del óxido (zona oscura) sobre el soporte 3DOM y la conservación de los macroporos.

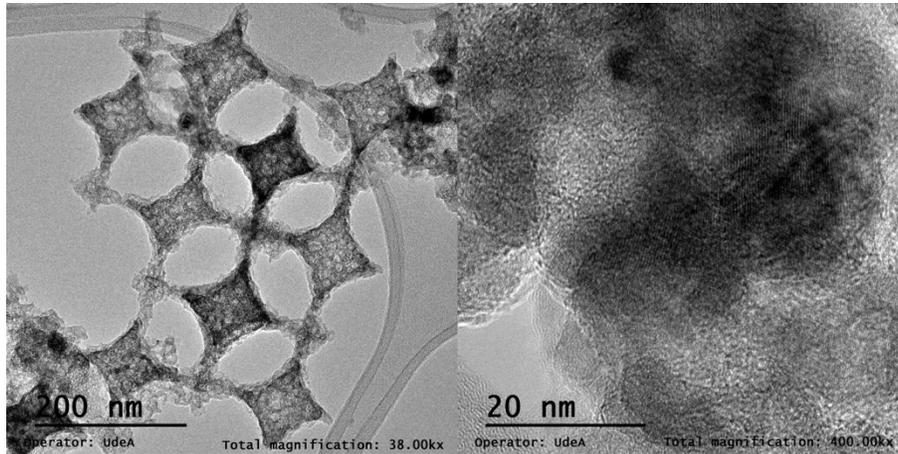


Figura 5.7. Microscopia TEM catalizador 1Co:1Mn/Al₂O₃

Finalmente, en la figura 5.8 se presentan las micrografías del catalizador 2Co:1Mn/Al₂O₃, en esta también se evidencia como se forma el óxido en las paredes de la alúmina, sin que se pierda la estructura macro-mesoporosa.

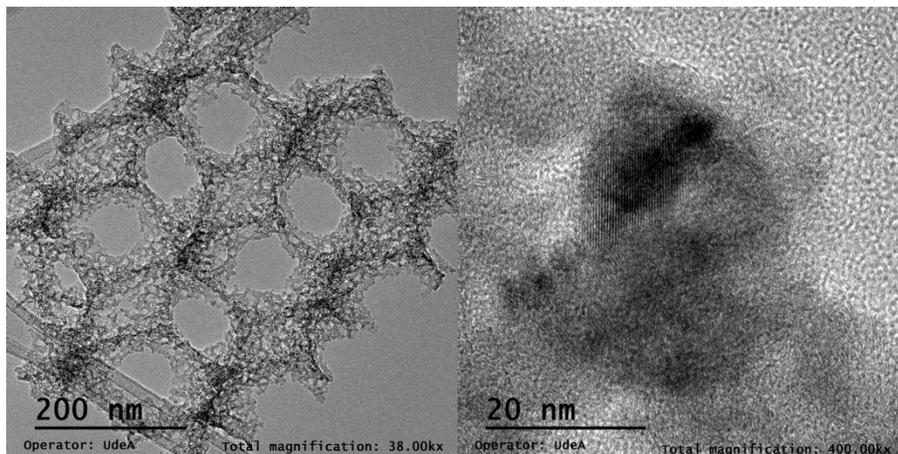


Figura 5.8. Micrografía TEM catalizador 1Co:2Mn/Al₂O₃

Para determinar la afectación en el tamaño de los macroporos de la alúmina debido a la formación del óxido se hicieron algunas mediciones antes y después de la formación sobre la alúmina; y en la figura 5.9 se logra evidenciar una disminución de 17 nm lo cual no genera un impacto significativo en la macroporosidad del sistema.

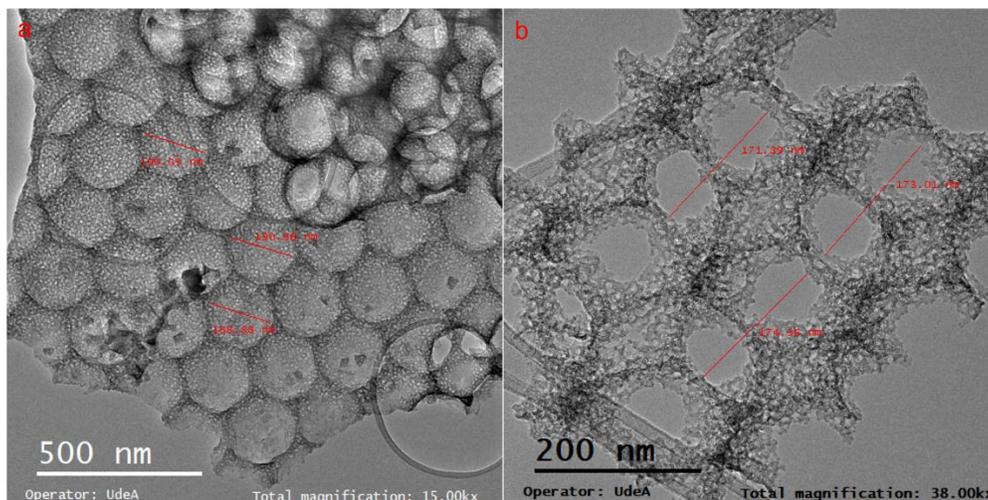


Figura 5.9. Medida del macroporo a) Al_2O_3 , b) $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

5.1.4 Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

Las propiedades redox de los catalizadores juegan un papel importante en la oxidación de tolueno. Los experimentos de reducción a temperatura programada (H_2 -TPR) se hacen con el objetivo de identificar la reducibilidad de los catalizadores $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, estos perfiles se presentan en la figura 5.10. En la tabla 6.3 se indica la temperatura de los picos de reducción de los catalizadores. Para el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, se evidencian dos picos de reducción: el de menor temperatura se presenta alrededor de los 470°C , que corresponde a la reducción de $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ [91] [92] [93]; mientras que el pico de mayor temperatura, alrededor de los 627°C , que es más amplio y asimétrico que el primero y corresponde a la reducción $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ [91] [92] [94].

Para los sistemas con óxido mixto ($\text{Co}:\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$), se evidencian 4 picos en un rango de temperatura de 350 a 880°C . Debido a que la descomposición no catalítica del tolueno se presenta alrededor de los 450°C , los eventos de reducción por debajo de los 500°C son aquellos que podrían tener contribución en la actividad catalítica de los sólidos [95].

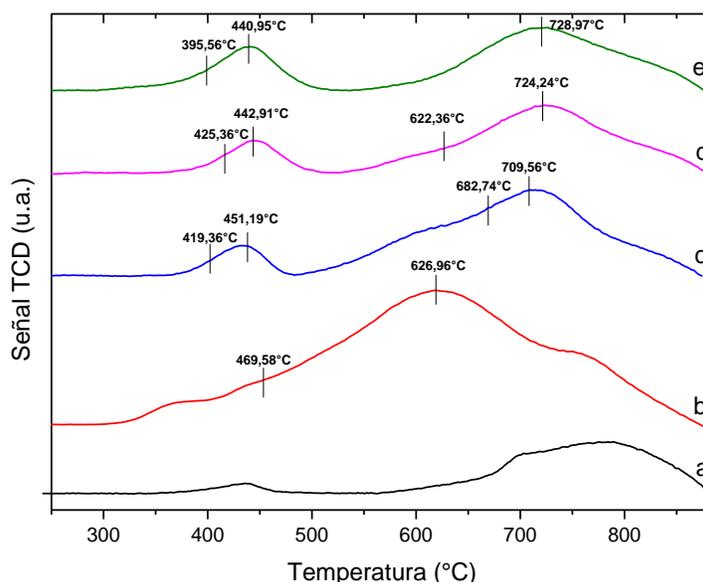


Figura 5.10. TPR-H₂. a) Al₂O₃, b) Co₃O₄/Al₂O₃, c) 2Co:1Mn/Al₂O₃, d) 1Co:1Mn/Al₂O₃, e) 1Co:2Mn/Al₂O₃

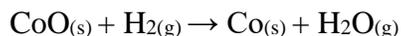
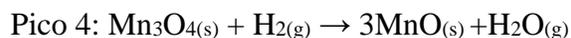
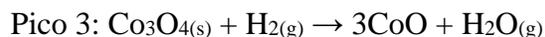
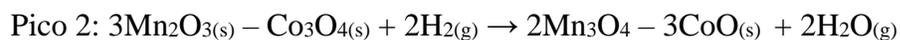
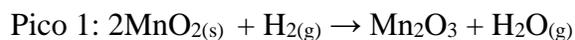
Tabla 5.3. Resumen temperaturas TPR-H₂

Catalizador	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	469,58°C	626,96°C	-	-
2Co:1Mn/ Al ₂ O ₃	419,36°C	451,19°C	628,74°C	709,56°C
1Co:1Mn/ Al ₂ O ₃	425,36°C	442,91°C	622,36°C	724,24°C
1Co:2Mn/ Al ₂ O ₃	395,56°C	440,95°C	-	728,97°C

De la figura 5.10 y tabla 5.3 se observa que conforme aumenta el contenido de manganeso hay un desplazamiento de los picos de reducción hacia menores temperaturas lo que implica una mejora importante en las propiedades reducibles de los sistemas con óxidos mixtos. De esta forma, el primer pico del sistema Co₃O₄/Al₂O₃ se presenta a 469.6°C, para el sistema 2Co:1Mn se presenta a 419.4 °C, mientras que para el sistema 1Co:2Mn es 395,6 °C. También se observa la disminución en la temperatura durante el segundo evento de reducción (CoO → Co), conforme se incrementó el contenido de manganeso en los catalizadores bimetalicos. Para este evento la temperatura de reducción disminuyó en 186 °C entre el óxido de cobalto (Co₃O₄/Al₂O₃) y el óxido mixto con relación molar 1Co:2Mn. La literatura sugiere que la disminución de la temperatura en los eventos de reducción para los sistemas con óxidos

mixtos se debe a un efecto sinérgico entre las especies metálicas, lo cual es consecuencia de una mejora capacidad de redox de un sistema, y que se podría ver reflejado como una mejora en la actividad catalítica durante un proceso de oxidación [96] [97].

Los eventos de reducción para los sistemas con óxidos mixtos, podrían asignarse a las siguientes reacciones [59][98][99]:



5.1.5 Espectroscopia de rayos X (XPS)

La composición química de la superficie de los catalizadores soportados se estudió mediante la técnica XPS. En la figura 5.11 se presentan los espectros generales de XPS de los catalizadores sintetizados, donde se logra identificar de manera inicial las especies presentes.

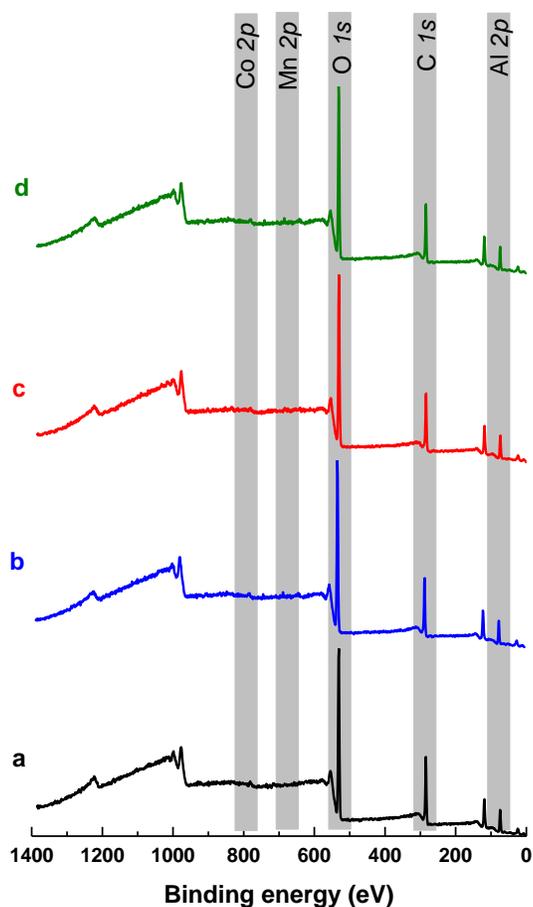


Figura 5.11. Survey XPS. A. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, B. $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, C. $1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, D. $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

XPS O 1s

La figura 5.12 muestra los espectros XPS de alta resolución del pico O1s de los catalizadores soportados. El espectro XPS de oxígeno se puede descomponer en cuatro señales que se atribuyen al oxígeno reticular (O_{latt} o O_{β}), al oxígeno de la superficie (O_{sur} o O_{α}) y a las especies de oxígeno absorbidas (O_{w}) (ver anexo F) [1]. Para los sistemas soportados, en el caso del oxígeno reticular, se pueden distinguir dos tipos de especie: por una parte los oxígenos de la red del soporte de Al_2O_3 ($\text{O}_{\beta\text{Al}}$) [100][101], y por otro lado los oxígeno de la red del óxido metálico ($\text{O}_{\beta\text{M}}$). Las energías de enlaces correspondientes a las especies de oxígenos mencionadas se relacionan en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Energías de enlace O1s.

Energía de enlace (eV)			
$O_{\beta M}$	$O_{\beta Al}$	O_{α}	O_w
528,48	530,19	531,24	532,41

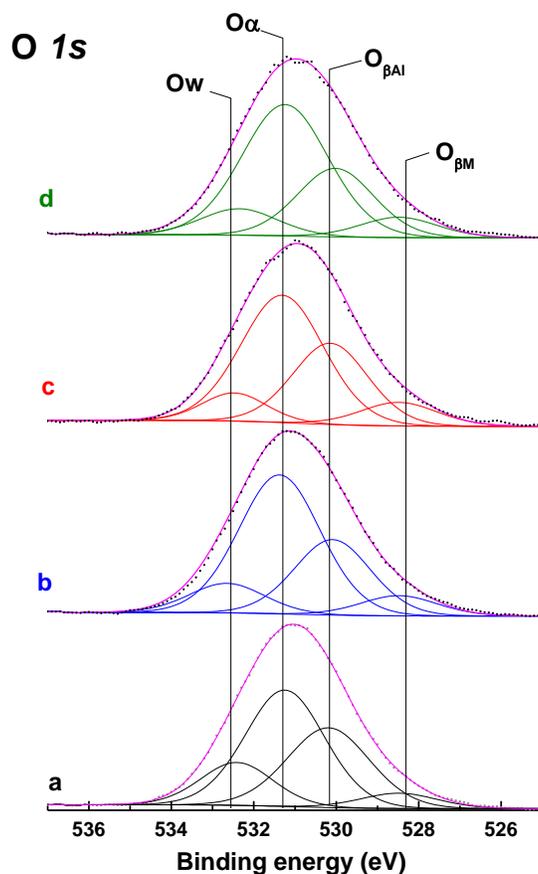


Figura 5.12. Espectro XPS de alta resolución O1s. A. Co_3O_4/Al_2O_3 , B. $2Co:1Mn/Al_2O_3$, C. $1Co:1Mn/Al_2O_3$, D. $1Co:2Mn/Al_2O_3$

En el análisis XPS, la intensidad y el área de los picos corresponden al contenido de la especie superficial. A medida que la intensidad y el área del pico se reduce, el contenido de la especie correspondiente también se reduce. La tabla 6.5 presenta la relación atómica de las diferentes especies de oxígeno en la superficie de los catalizadores.

Tabla 5.5. Relación atómica de oxígeno en la superficie de los catalizadores.

Catalizador	O_{α}/O_{tot}	$O_{\beta M}/O_{tot}$	$O_{\beta Al}/O_{tot}$	O_w/O_{tot}
Co_3O_4/Al_2O_3	0,46	0,06	0,33	0,15
$2Co:1Mn/Al_2O_3$	0,53	0,08	0,28	0,11
$1Co:1Mn/Al_2O_3$	0,52	0,05	0,20	0,22
$1Co:2Mn/Al_2O_3$	0,56	0,08	0,26	0,10

La existencia de especies de oxígeno superficial son las especies de oxígeno más activas para la reacción de oxidación catalítica o de combustión, dado que están pueden reaccionar con mayor facilidad con el contaminante. por lo tanto, el O_2 llega a ocupar estas vacancias formando un nuevo enlace metal-O, quedando un oxígeno en la superficie disponible para reaccionar con la molécula de VOCs, o con un OH para formar H_2O [102][103] [51] (ver anexo F). Sin embargo, las especies de oxígeno de la red (O_{β}) pueden tener un papel de almacenamiento de oxígeno en un sistema de óxido metálico. Las especies de oxígeno superficial (O_{α}) y de oxígeno absorbido (O_w) pueden ser suministradas por la especie de oxígeno reticular (O_{β}) en el proceso de una reacción de oxidación catalítica. La relación de la especie de O_{α} XPS respecto al total de las especies de oxígeno del catalizador $1Co:2Mn/Al_2O_3$ es mayor que la de los otros catalizadores, lo que indica que este catalizador proporciona más especies superficiales de oxígeno activo durante un proceso de oxidación catalítica. Lo anterior se evidencia durante las pruebas de actividad catalítica (ver sección 6.2), en donde se encontró que el catalizador más activo para la oxidación catalítica de tolueno con un T90 de $274^{\circ}C$ fue el sólido $1Co:2Mn/Al_2O_3$. Por lo tanto, la diferencia del 7% en cuanto a la relación de las especies de oxígeno superficial respecto al total de las especies de oxígeno, proporciona una ventaja para la oxidación catalítica de VOCs de este catalizador en comparación con los demás.

XPS Co 2p

El espectro XPS de alta resolución del Co2p se muestra a continuación en la figura 5.13 para los sólidos obtenidos. Todos los espectros tienen dos picos principales que corresponden al

doblete spin-órbita del $\text{Co}2p_{1/2}$ y $\text{Co}2p_{3/2}$. En este caso se hizo una decomposición siguiendo los trabajos reportados para el cobalto [104][105][106]. En este caso se utilizó el procedimiento de ajuste de 4 picos para la espinela Co_3O_4 , donde se distinguen dos especies de cobalto, Co^{3+} y Co^{2+} , con un pico satélite que integra los dos satélites tipo *shake-up* de ambas especies, y dos pre-picos *Auger* en el pico 3/2; los valores de energías de enlace correspondientes para las especies de Co^{3+} y Co^{2+} son 779.52, 795.03, 781.44 y 796.74 eV, respectivamente [2-4].

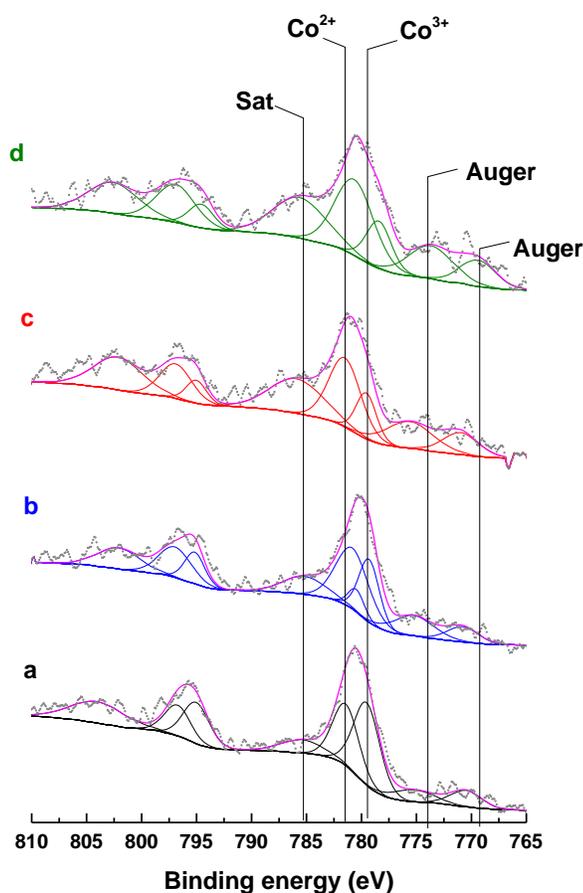


Figura 5.13. Espectro XPS de alta resolución Co 2p. A. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, B. $2\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
C. $1\text{Co}:1\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, D. $1\text{Co}:2\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la tabla 5.6, se tiene el porcentaje atómico de las especies de cobalto en los diferentes catalizadores soportados.

Tabla 5.6 Relación atómica de cobalto en la superficie de los catalizadores

Catalizador	Co ²⁺ /Co _{tot}	Co ³⁺ /Co _{tot}
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	0,427	0,573
2Co:1Mn/Al ₂ O ₃	0,539	0,461
1Co:1Mn/Al ₂ O ₃	0,607	0,393
1Co:2Mn/Al ₂ O ₃	0,712	0,288

Se observa que a medida que aumenta el contenido de manganeso en la estructura, se incrementa el porcentaje atómico de la especie Co²⁺. De acuerdo con Zhen-Yu Tian et al [55], el aumento de la concentración de Co²⁺ sugiere una sustitución del Co³⁺ por Mn³⁺ y Mn⁴⁺; este comportamiento se atribuye a la incorporación progresiva de manganeso, que induce defectos estructurales que favorecen la formación de vacancias.

Así pues, la existencia de la especie de Co²⁺ en la superficie del catalizador, está directamente relacionada con las vacancias de oxígeno, las cuales son beneficiosas para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles, como el 1,2-diclorobenceno [97] y tolueno [59]. El catalizador nombrado 1Co:2Mn/Al₂O₃ tiene la mayor cantidad de Co²⁺ en superficie, además de la mayor cantidad de vacancias de oxígeno.

XPS Mn 2p

El espectro XPS del Mn 2p se muestra a continuación en la figura 5.14, este espectro tiene dos picos principales (Mn2p_{1/2} y Mn2p_{3/2}). Para el manganeso se distinguen dos especies, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ y un pico satélite, las energías de enlace para estas especies son 640,60; 641,97 y 644,2 eV respectivamente.

Mn 2p

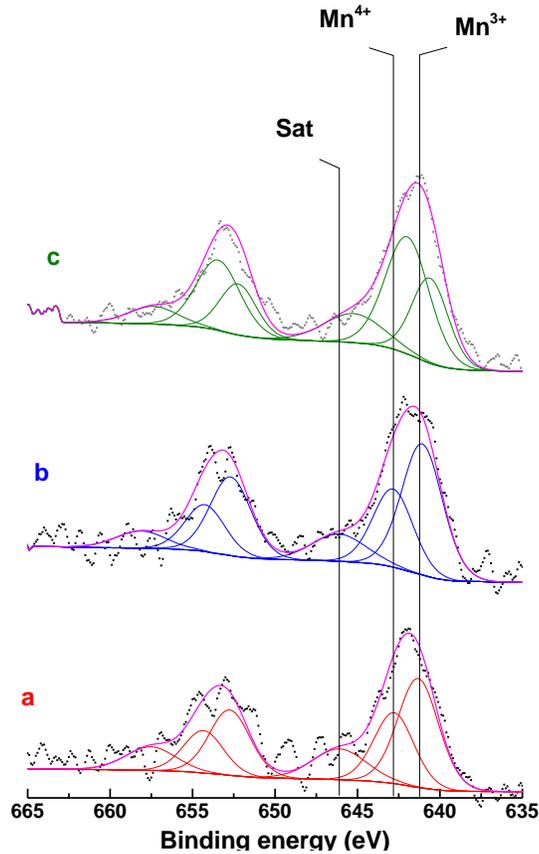


Figura 5.14. Espectro XPS de alta resolución Mn 2p. A. 1Co:1Mn/Al₂O₃, B. 2Co:1Mn/Al₂O₃, C. 1Co:2Mn/Al₂O₃

Teóricamente se tiene que los iones de Mn⁴⁺ que se encuentran en la superficie de los óxidos basados en manganeso, promueven la reactividad de las especies de oxígeno que se encuentran cercanas a los iones metálicos, lo que aumenta la movilidad del oxígeno [6,7], lo cual su vez podría favorecer la actividad catalítica. En la tabla 5.7, se presentan los porcentajes atómicos de las especies de Mn en los catalizadores soportados.

Tabla 5.7. Porcentaje atómico de manganeso en la superficie de los catalizadores.

Catalizador	Mn³⁺/Mn_{tot}	Mn⁴⁺/Mn_{tot}
Co₃O₄/Al₂O₃	N/A	N/A
2Co:1Mn/Al₂O₃	0,632	0,368
1Co:1Mn/Al₂O₃	0,558	0,442
1Co:2Mn/Al₂O₃	0,375	0,625

El catalizador nombrado 1Co:2Mn/Al₂O₃ tiene la mayor cantidad de Mn⁴⁺ en la superficie, y siendo este el que mayor cantidad de las especies de interés (Mn⁴⁺, Co²⁺ y O_α) para la actividad catalítica.

Como lo indica Jie Liu et al 2022 [60], el elemento manganeso dopado puede ampliar la covalencia y la transferencia de carga entre las especies de metal y oxígeno, potenciando así la sinergia Co-Mn de los óxidos de espinela bimetálicos para equilibrar la adsorción y la reducción [60]. Lo anterior favorece la presencia de especies como Co²⁺, Mn⁴⁺ y O_α en la superficie de los catalizadores, a medida que se incrementa la adición de manganeso en la espinela, encontrando que el catalizador 1Co:2Mn/Al₂O₃, es el que presenta una mayor cantidad de estas especies en su superficie, en correspondencia de una mejor actividad catalítica hacia la oxidación de tolueno [59]. En la tabla 6.8, se presenta un resumen de las especies encontradas en los 4 catalizadores.

Tabla 5.8. Valores de energía asociados al Co y Mn para los catalizadores de estudio

Especie	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃		2Co:1Mn/Al ₂ O ₃		1Co:1Mn/Al ₂ O ₃		1Co:2Mn/Al ₂ O ₃	
	Energía de enlace (eV)	% At	energía de enlace (eV)	% At	energía de enlace (eV)	% At	energía de enlace (eV)	% At
Co ²⁺	781,43	18,42	779,31	15,73	781,97	17,66	780,65	23,04
Co ³⁺	779,52	24,81	780,83	24,22	779,96	15,15	778,42	9,32
Mn ³⁺	N/A	N/A	641,08	33,81	641,67	28,32	640,6	19,67
Mn ⁴⁺	N/A	N/A	642,84	19,68	643,17	22,4	641,97	32,73
O _α	531,25	46,02	531,37	53,3	531,32	54,19	531,24	56,18
O _{βAl}	530,19	32,68	530,09	27,62	530,1	20,17	530,02	26,03
O _{βM}	528,48	5,86	528,48	7,45	528,48	5,21	528,48	7,75
O _ω	532,41	15,44	532,65	10,63	532,65	22,43	532,35	10,04

Los resultados encontrados por la técnica XPS, son congruentes con los resultados de H₂-TPR, donde se encuentra que el segundo evento de reducción que pertenece a la reducción de Co²⁺ a Co⁰ es el de mayor área comparado con el primer evento, indicando que esta especie es la de mayor presencia en la superficie de los catalizadores.

5.1.6. Espectroscopia Raman

La figura 5.15 presenta los espectros Raman de los materiales sintetizados, y del espectro del óxido de cobalto (Co₃O₄/Al₂O₃) tomado como referencia. De acuerdo con la literatura, estas cinco señales indican los modos de estiramiento de los enlaces Co-O de las diferentes especies de cobalto. Así para el Co³⁺, ubicado en sitios octaédricos, se tiene las señales E_g=481 cm⁻¹, A_{1g}= 689 cm⁻¹, mientras que para el Co²⁺, ubicado en sitios tetraédricos se encuentran las señales F_{2g}= 186,521 y 619 cm⁻¹ [107][108] [109].

Los espectros correspondientes a los óxidos mixtos Co-Mn, comparados con el espectro del óxido de cobalto, evidencian una disminución en la intensidad de las señales, además de un incremento en el ancho a la altura media (FWHM). También, se observa que estas

características se hicieron más evidentes conforme se incrementó la relación molar Mn/Co (ver tabla 5.9). Esta respuesta de las señales, hace referencia a la incorporación de Mn en la estructura espinela que favoreció la formación de defectos de red y vacancias de oxígeno, que indujeron enlaces Co-O más débiles, tal como lo indica Shen et al, 2020 [58] [110][111]

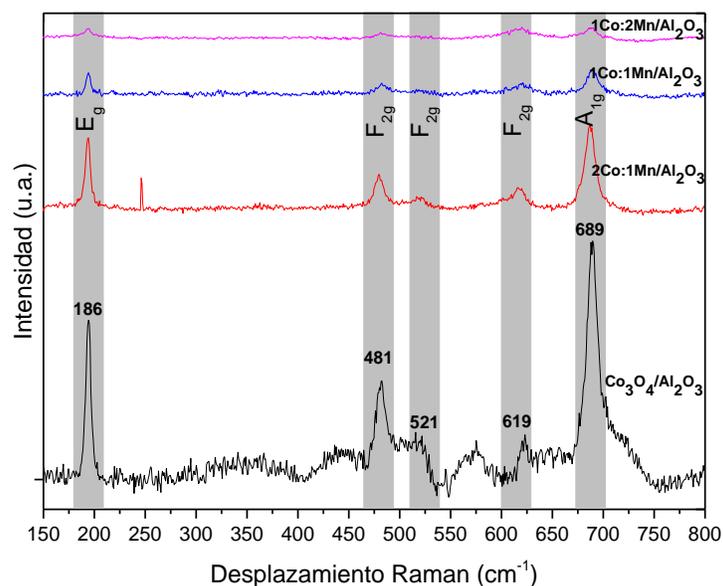


Figura 5.15. Espectros Raman de los catalizadores sintetizados y de referencia.

Tabla 5.9. Comparación de los anchos a la altura media (FWHM) de las señales Raman de los catalizadores soportados

Muestra	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃		0,44
2Co:1Mn/Al ₂ O ₃	186	6,61
1Co:1Mn/Al ₂ O ₃		5,40
1Co:2Mn/Al ₂ O ₃		16,20
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃		16,87
2Co:1Mn/Al ₂ O ₃	689	13,88
1Co:1Mn/Al ₂ O ₃		14,35
1Co:2Mn/Al ₂ O ₃		15,74

5.2 Pruebas de oxidación catalítica de tolueno

Los resultados de la conversión de tolueno y conversión a CO₂ durante las pruebas de oxidación catalítica con los catalizadores sintetizados, y con los que se establecerá el efecto del dopaje de la espinela de cobalto con manganeso, en diferentes relaciones molares y soportados en sistemas 3DOM, se presentan en las figuras 5.16 y 5.17. Tal como se indicó en la sección 4.3.2, estas pruebas se realizaron en fase diluida con una concentración de tolueno de 1000 ppm, a una velocidad espacial de 30 dm³/g h (ver anexo D), y en el rango de los 100 a 400°C. Además, se emplearon 80 mg de catalizador, es decir, 8 mg de fase activa, que corresponde a un 10% en peso con respecto al soporte con ordenamiento macro-mesoporoso. Adicional a las pruebas catalíticas de los sistemas con óxidos de cobalto y manganeso, también se realizaron pruebas de actividad catalítica con el sistema Al₂O₃-3DOM, el cual se estable como una prueba blanco y en la que se esclarece si hay algún tipo de actividad catalítica del soporte durante la oxidación de tolueno. La conversión de tolueno se determinó midiendo las áreas de tolueno entregadas por el cromatógrafo, mediante la siguiente ecuación (Ec 5.1):

$$\%Tolueno = \frac{\text{Área}_{\text{inicial de tolueno}} - \text{Área}_{\text{final de tolueno}}}{\text{Área}_{\text{inicial de tolueno}}} * 100\% \quad \text{Ec 5.1}$$

Por su parte, la selectividad de los catalizadores hacia CO₂ se estableció por medio de la ecuación 5.2 (Ec 5.2):

$$\%Selectividad_{CO_2} = \frac{\text{Área}_{CO_2}}{7 * \text{Área}_{\text{inicial tolueno}}} * 100\% \quad \text{Ec 5.2}$$

Donde, el número siete proviene de la ecuación química balanceada de la oxidación completa de tolueno (Ec 4.1), obteniendo como producto 7 moléculas de CO₂:



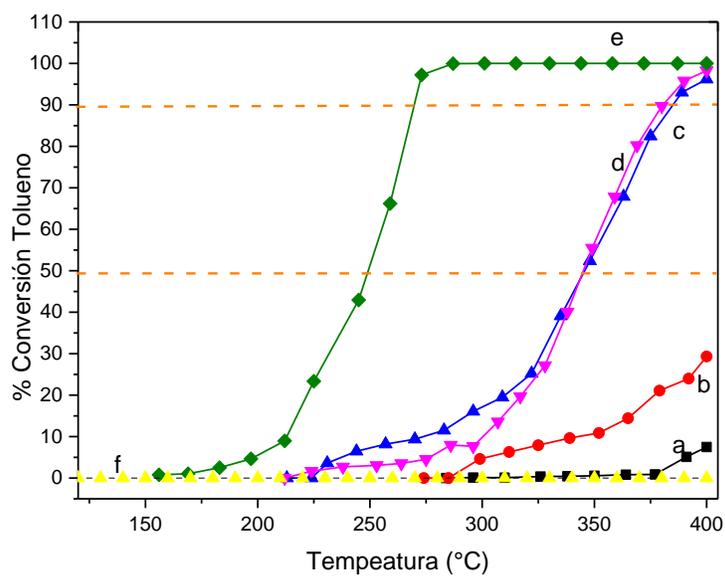


Figura 5.16. Conversión de tolueno. A. Al₂O₃, B. Co₃O₄/Al₂O₃, C. 2Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:1Mn/Al₂O₃, E. 1Co:2Mn/Al₂O₃, F. Tolueno sin catalizador

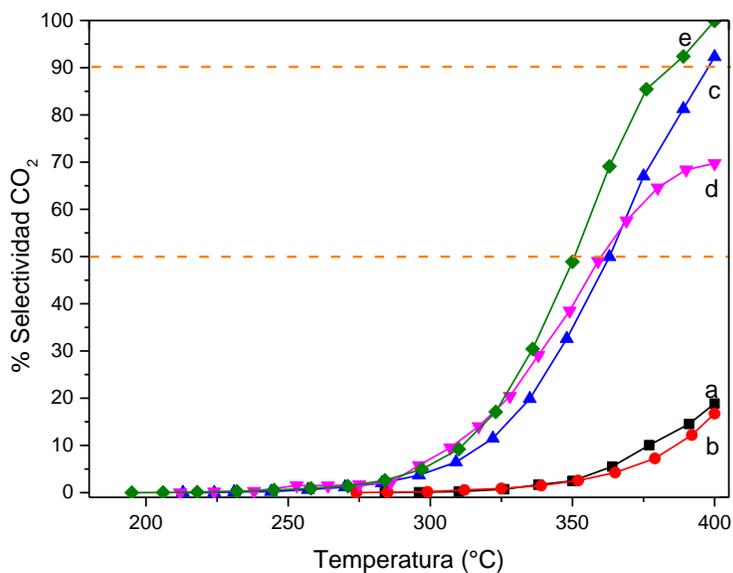


Figura 5.17. Selectividad a CO₂. A. Al₂O₃, B. Co₃O₄/Al₂O₃, C. 2Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:1Mn/Al₂O₃, E. 1Co:2Mn/Al₂O₃

En la figura 5.16, la prueba con el sólido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3DOM}$, establecida como blanco, indica que el aporte del soporte a la actividad catalítica no es significativo debido a que, a temperaturas cercanas a los $400\text{ }^\circ\text{C}$, el porcentaje de conversión de tolueno fue de menos del 10%. Por otro lado, la prueba con el material óxido de cobalto soportado ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$), la cual corresponde a la prueba referencia para evidenciar el efecto del dopaje con manganeso, solo presentó una conversión de tolueno del 30% a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Es importante indicar que, durante la prueba de oxidación no catalítica de tolueno, la señal correspondiente al tolueno en el cromatógrafo aún era estable a $400\text{ }^\circ\text{C}$, indicando que a esta temperatura aún no se había dado inicio el proceso de oxidación.

Los sistemas sustituidos con manganeso presentaron una importante diferencia de actividad catalítica con respecto al sólido de referencia. Por ejemplo, la temperatura al 10% de conversión de tolueno (T_{10}) disminuyó hasta en $66\text{ }^\circ\text{C}$ en los sistemas con manganeso (ver tabla 6.10), y se encuentra que el sistema 1Co:2Mn es el más activo, ya que presentó las menores temperaturas de conversión de tolueno al 50% (T_{50}) y 90% (T_{90}) siendo estas $248\text{ }^\circ\text{C}$ y $274\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. De acuerdo con los resultados por XPS y $\text{H}_2\text{-TPR}$, a medida que se aumenta el contenido de manganeso en la espinela de cobalto, se presentan desplazamientos de los eventos de reducción hacia menores temperaturas, indicando que el manganeso tiene un efecto favorecedor puesto que favorece la reducibilidad del catalizador; esto podría estar relacionado con el aumento de las vacancias de oxígeno y la presencia de Co^{2+} y Mn^{4+} , que son especies beneficiosas para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles.

De la figura 5.17, se evidencia que el sistema 1Co:2Mn/ Al_2O_3 presentó la mejor selectividad hacia CO_2 , siendo esta del 100% a $400\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que los sistemas 2Co:1Mn/ Al_2O_3 y 1Co:1Mn/ Al_2O_3 alcanzaron selectividades del 90% y 70% respectivamente, a esta misma temperatura. Por su parte, los sólidos referencia $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 , no presentaron una selectividad significativa a $400\text{ }^\circ\text{C}$, siendo sólo del 15%. Los resultados encontrados indican que conforme se aumentó el contenido molar de manganeso en la estructura de la espinela de cobalto, tanto la actividad catalítica como la selectividad a CO_2 mejoró, debido posiblemente a la presencia de los sitios activos y a la accesibilidad que estos tienen debido al empleo del

soporte con estructura 3DOM que permite una mayor dispersión de estos y por ende una mayor interacción con la molécula modelo.

Tabla 5.10. Resultados de la conversión de tolueno de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	^a S _{CO₂} (%)
Al ₂ O ₃	--	--	--	14
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	340	--	--	17
2Co:1Mn/Al ₂ O ₃	274	345	388	92
1Co:1Mn/Al ₂ O ₃	300	345	379	70
1Co:2Mn/Al ₂ O ₃	215	248	274	100

^a Selectividad de CO₂ a 400°C

También se determinó la selectividad de los catalizadores hacia CO₂, aplicando la ecuación 5.2.

La figura 5.18 resume los resultados de las especies activas en la oxidación catalítica de tolueno y la selectividad de los catalizadores al final de la prueba de oxidación, es decir, a 400°C. Los resultados mostraron el efecto de la incorporación de Mn en la estructura espinela con el aumento en superficie de las especies de O_α, Co²⁺, Mn⁴⁺, siendo estas beneficiosas en los procesos actividad catalítica y de selectividad a CO₂ durante la oxidación catalítica de tolueno.

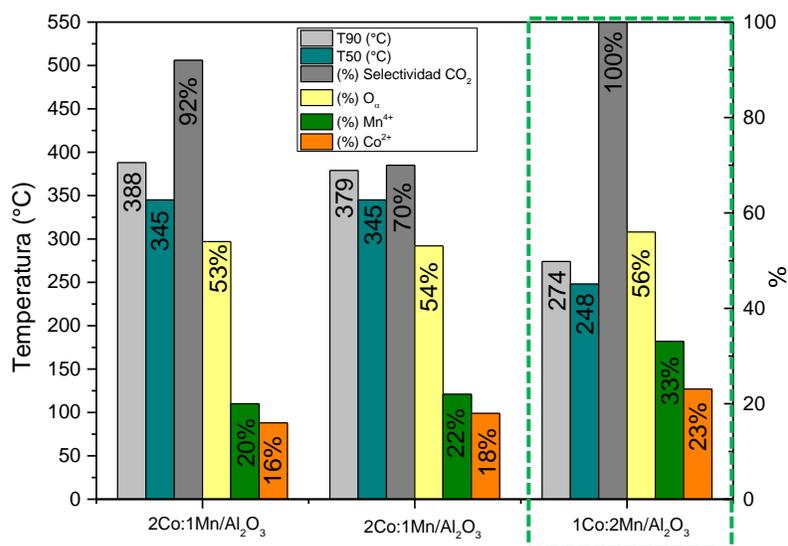


Figura 5.18. Efecto de la incorporación del manganeso en las especies activas y selectividad de CO₂.

5.3 Pruebas catalíticas consecutivas (Reciclos)

Después de realizadas las pruebas de oxidación catalítica de tolueno gaseoso en fase diluida, se estableció que el sólido 1Co:2Mn/Al₂O₃ fue el que presentó la mejor actividad catalítica, con base en los menores valores de T₉₀ y T₅₀ comparados con los demás sólidos. Adicionalmente, este catalizador presentó una selectividad del 100 % a CO₂. A partir de lo anterior, se hicieron dos pruebas consecutivas adicionales a las realizadas con el sólido fresco bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo, flujo, y pretratamiento (indicadas en la sección 4.3.2), con el fin de conocer la estabilidad del material. Los resultados de estas pruebas consecutivas o reciclados se presentan en la figura 5.19. Estas pruebas indicaron que conforme se realizaron los reciclados, el material presentó una disminución en las temperaturas de conversión tolueno al 50 y 90%. Esta disminución fue hasta de 37°C entre la prueba con el sólido fresco y el segundo reciclo, sugiriendo una mayor presencia en la superficie del catalizador de las especies que son activas a la oxidación de tolueno (O_α, Co²⁺, Mn⁴⁺). Para verificar esta hipótesis se hizo un análisis de XPS de la muestra recuperada después de los reciclados como se ve en la tabla 5.11.

Tabla 5.11. Química superficial del catalizador antes y después de la reacción de oxidación de tolueno

Especie	Fresco		Post reacción	
	1Co:2Mn/Al ₂ O ₃		1Co:2Mn/Al ₂ O ₃	
	Energía de enlace (eV)	% At	Energía de enlace (eV)	% At
O_α	531,24	56,18	530,41	52,00
Co²⁺	780,65	23,04	780,13	33,10
Mn⁴⁺	641,97	32,73	641,07	50,50

Los resultados XPS post reacción del catalizador indican un cambio en la concentración de las especies de interés en la superficie, donde se puede notar un incremento en las especies de Co²⁺ y Mn⁴⁺, sugiriendo que el cobalto sufre una reducción y el manganeso una oxidación; caso contrario sucede con las especies de O_α (vacancias de oxígeno).

La tabla 5.12 presenta los valores de T₉₀ y el T₅₀ para cada uno de los ciclos, junto con el promedio y la desviación estándar.

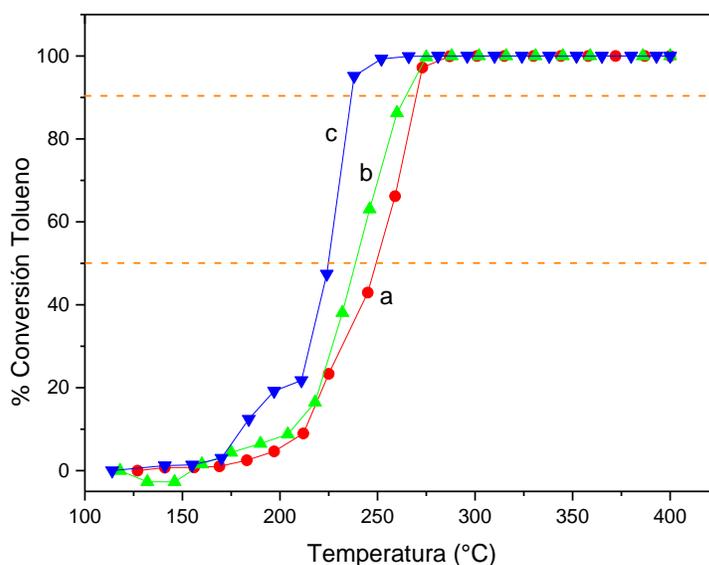


Figura 5.19. Reciclos 1Co:2Mn/Al₂O₃ A. Prueba inicial, B. Reciclo 1, C. Reciclo 2

Tabla 5.12. Resultados de actividad catalítica para las pruebas de reciclo con el sólido 1Co:2Mn/Al₂O₃

	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
Prueba inicial	274	248
Reciclo 1	266	239
Reciclo 2	237	222
Promedio	259	236
Media	258	236
Desviación estándar	19	13

En la tabla 5.13 se muestran los resultados de actividad catalítica del sólido 1Co:2Mn/Al₂O₃ y se referencian con la literatura. Estos incluyen parámetros empleados en la reacción de oxidación, tales como, velocidad espacial, concentración de tolueno y la cantidad de fase activa que se hizo reaccionar con el VOCs.

Tabla 5.13 Comparación de las condiciones de reacción y de actividad para la oxidación catalítica de tolueno de los catalizadores obtenidos y reportados en la literatura

Catalizador	Velocidad espacial (cm ³ /g.h)	Tipo de catalizador	Concentración Tolueno (ppm)	T ₉₀ (°C)	Cantidad de fase activa (%)	Ref
L0,9C	20.000	Bulk	1000	227	100	[112]
MnCA-4	30.000	Bulk	1000	228	100	[113]
M-Co₂Cu₁O_x	30.000	Bulk	1000	220	100	[114]
Co₂Cu	45.000	Bulk	500	260	100	[115]
MnCe/HZSM-5	60.000	Soportado	500	280	25	[116]
CeMnO_{x-3}	120.000	Bulk	1000	280	100	[117]
1%Y-Co	40.000	Bulk	1000	244	100	[118]
1Co:2Mn/Al₂O₃	30.000	Soportado	1000	274	10	Este trabajo

En la figura 5.20 se observa que el catalizador 1Co:2Mn/Al₂O₃ sintetizado en este estudio, cuya fase activa es el 10% del peso total empleado (8 mg de fase activa), es comparable en términos de actividad catalítica con otros catalizadores (T₉₀). Este resultado sugiere que el empleo de un soporte con ordenamiento macro mesoporos, como la alúmina 3DOM, es beneficioso en los procesos de oxidación catalítica debido a que permite una mayor

interacción de la molécula modelo con los sitios activos y como consecuencia de una mayor dispersión que presentan estos sobre el soporte y la facilidad de acceso a los mismos.

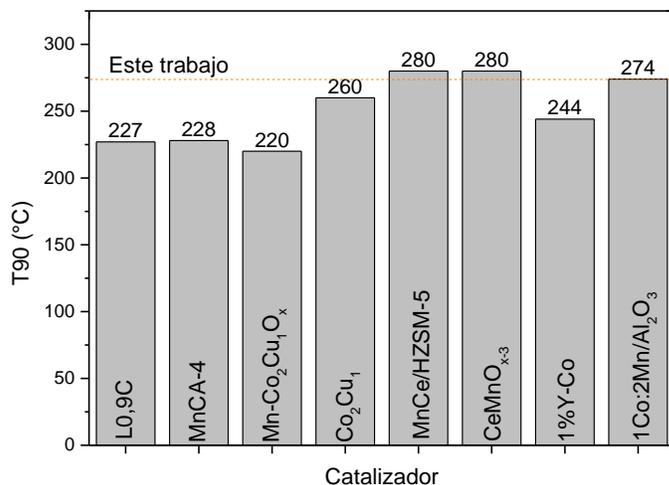


Figura 5.20. Comparación del catalizador 1Co:2Mn/Al₂O₃ con catalizadores empleados para la oxidación catalítica de tolueno L0.9C [112] MnCA-4 [113] Mn-Co₂Cu₁O_x [114] Co₂Cu₁ [115] MnCe/HZSM-5 [116] CeMnO_{x-3} [117] 1% Y-Co [118] 1Co:2Mn/Al₂O₃

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, el sólido que presentó la reducibilidad a menores temperaturas, mayor cantidad de O_α, asociadas a vacancias de oxígeno, y la mayor proporción de Co²⁺ y Mn⁴⁺; presentó la mejor actividad catalítica. Sugiriendo que estas fueron las principales especies promotoras de la oxidación de tolueno. Considerando que dentro de estas especies hay una coexistencia de un sitio reducido (Co²⁺), que podría asociarse a vacancias de oxígeno y con esto a la activación de oxígenos de la fase gaseosa; y un sitio oxidado (Mn⁴⁺), que tendría la capacidad de adsorber la molécula de interés para su posterior oxidación. Podría sugerirse un mecanismo combinado entre MKV y E-R.

Capítulo 6: Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis exitosa de óxidos mixtos de cobalto-manganeso (CoMnO_x) soportados sobre alúmina macro-mesoporosa tridimensionalmente ordenadas (3DOM) con potencial aplicación en la oxidación de moléculas contaminantes como el tolueno en medio gaseoso diluido.

Para lo anterior, se obtuvo inicialmente la alúmina a partir de un método de síntesis rápido, económico y sencillo, basado en el uso de microesferas de PMMA (plantilla dura) y posterior reacción de descomposición térmica del precursor. Acto seguido, se realizaron los procesos de impregnación de los óxidos mixtos sobre el soporte 3DOM, y a partir de la caracterización y evaluación catalítica de los materiales obtenidos, se determinó que el catalizador 1Co:2Mn, obtenido como fase única del tipo espinela, es el catalizador de mayor rendimiento catalítico en términos de actividad (T_{90} a 274°C) y selectividad (CO_2 del 100%). Este resultado podría estar relacionado con una mayor concentración de manganeso en la estructura tipo espinela, lo cual es beneficioso en términos de actividad catalítica por el aumento de la cantidad de defectos de la red y presencia de especies de Co^{2+} . Su actividad al ser un catalizador soportado (10% fase activa) fue muy similar a los sistemas en bulk. Este resultado podría estar relacionado con la alta área superficial ($\sim 200\text{m}^2/\text{g}$), la presencia de un sistema jerárquico macro-mesoporoso tridimensionalmente ordenado, y una mayor cantidad de vacancias de oxígeno (O_a) y especies Co^{2+} y Mn^{4+} en la superficie del material asociada a una mayor capacidad de reducción de todos los catalizadores evaluados.

Los ciclos catalíticos realizados mostraron una disminución de 37°C en el valor del T_{90} , debido posiblemente a una mayor presencia de sitios activos en la superficie del catalizador como Co^{2+} y Mn^{4+} . Se recomienda realizar más ciclos (mínimo 5) y pruebas de larga duración dejando el catalizador a la temperatura del T_{50} alrededor de 20 horas.

Capitulo 7:Referencias

- [1] J. Li *et al.*, “Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China,” *Sci. Total Environ.*, vol. 627, pp. 1442–1452, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.010.
- [2] M. Alejandro, S. Gomez, and A. De, “Informe Anual de Calidad del Aire 2020 Contrato Ciencia y Tecnolog’ 1a 871 de 2020,” 2020.
- [3] X. Cai *et al.*, “Visible-light-driven water splitting by yolk-shelled ZnIn₂S₄-based heterostructure without noble-metal co-catalyst and sacrificial agent,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 297, no. March, p. 120391, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120391.
- [4] M. Yadav, A. Pophali, N. Verma, and T. Kim, “Oxidation of VOCs on a Highly Stabilized Furfuryl Alcohol-Based Activated Carbon Supported Nickel Oxide Catalyst,” *J. Ind. Eng. Chem.*, no. xxxx, 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.09.032.
- [5] Y. Guo, M. Wen, G. Li, and T. An, “Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 281, no. June 2020, p. 119447, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119447.
- [6] Z. Jiang, D. Fang, Y. Liang, Y. He, H. Einaga, and W. Shangguan, “Catalytic degradation of benzene over non-thermal plasma coupled Co-Ni binary metal oxide nanosheet catalysts,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 132, pp. 1–11, 2023, doi: 10.1016/j.jes.2022.09.030.
- [7] C. Feng *et al.*, “Cr-doping regulates Mn₃O₄ spinel structure for efficient total oxidation of propane: Structural effects and reaction mechanism determination,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 328, no. January, p. 122528, 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.122528.
- [8] P. M. Kouotou, G. F. Pan, J. J. Weng, S. Bin Fan, and Z. Y. Tian, “Stainless steel grid mesh-supported CVD made Co₃O₄ thin films for catalytic oxidation of VOCs of olefins type at low temperature,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, pp. 253–261, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2015.12.039.
- [9] Y. Guan *et al.*, “Catalytic combustion of volatile organic compounds (VOCs) over structured Co₃O₄ nano-flowers on silicalite-1/SiC foam catalysts,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 323, no. April, p. 111173, 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111173.
- [10] S. Feng, J. Liu, and B. Gao, “Synergistic mechanism of Cu-Mn-Ce oxides in mesoporous ceramic base catalyst for VOCs microwave catalytic combustion,” *Chem. Eng. J.*, vol. 429, no. May 2021, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132302.
- [11] S. Li, D. Wang, X. Wu, and Y. Chen, “Recent advance on VOCs oxidation over layered double hydroxides derived mixed metal oxides,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 4, pp. 550–

- 560, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63446-7.
- [12] H. Zhao, H. Wang, and Z. Qu, “Synergistic effects in Mn-Co mixed oxide supported on cordierite honeycomb for catalytic deep oxidation of VOCs,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 112, pp. 231–243, 2022, doi: 10.1016/j.jes.2021.05.003.
- [13] W. Liu *et al.*, “Enhanced catalytic performance for toluene purification over Co₃O₄/MnO₂ catalyst through the construction of different Co₃O₄-MnO₂ interface,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 278, no. August 2021, p. 119590, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119590.
- [14] M. Deimling *et al.*, “Hierarchical Silica Inverse Opals as a Catalyst Support for Asymmetric Molecular Heterogeneous Catalysis with Chiral Rh-diene Complexes,” *ChemCatChem*, vol. 13, no. 9, pp. 2242–2252, 2021, doi: 10.1002/cctc.202001997.
- [15] Y. Wang *et al.*, “Volatile organic compounds (VOC) emissions control in iron ore sintering process: Recent progress and future development,” *Chem. Eng. J.*, vol. 448, no. May, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137601.
- [16] G. Ancione, R. Lisi, and M. F. Milazzo, “Human health risk associated with emissions of volatile organic compounds due to the ship-loading of hydrocarbons in refineries,” *Atmospheric Pollution Research*, vol. 12, no. 2, pp. 432–442, 2021, doi: 10.1016/j.apr.2020.12.004.
- [17] Z. Mo, S. Lu, and M. Shao, “Volatile organic compound (VOC) emissions and health risk assessment in paint and coatings industry in the Yangtze River Delta, China,” *Environmental Pollution*, vol. 269, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115740.
- [18] H. Maros and S. Juniar, “Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth’s Atmosphere,” pp. 1–23, 2016.
- [19] C. Deng, Y. Jin, M. Zhang, X. Liu, and Z. Yu, “Emission characteristics of VOCs from on-road vehicles in an urban tunnel in Eastern China and predictions for 2017–2026,” *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 18, no. 12, pp. 3025–3034, 2018, doi: 10.4209/aaqr.2018.07.0248.
- [20] Y. Hajizadeh *et al.*, “Trends of BTEX in the central urban area of Iran: A preliminary study of photochemical ozone pollution and health risk assessment,” *Atmos. Pollut. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 220–229, 2018, doi: 10.1016/j.apr.2017.09.005.
- [21] R. Montero-Montoya, R. López-Vargas, and O. Arellano-Aguilar, “Volatile organic compounds in air: Sources, distribution, exposure and associated illnesses in children,” *Ann. Glob. Heal.*, vol. 84, no. 2, pp. 225–238, 2018, doi: 10.29024/aogh.910.
- [22] M. J. Kim, Y. K. Seo, J. H. Kim, and S. O. Baek, “Impact of industrial activities on atmospheric volatile organic compounds in Sihwa-Banwol, the largest industrial area in South Korea,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 23, pp. 28912–28930, 2020, doi:

10.1007/s11356-020-09217-x.

- [23] AMVA and UPB, “Informe unificado de los inventarios de emisiones en fuentes fijas del área metropolitana del Valle de Aburrá (AMVA) y Corantioquia año base 2018,” 2020. [Online]. Available: <https://www.metropol.gov.co/ambiental/calidad-del-aire/Documents/Inventario-de-emisiones/Inventario-Integrado-Urbano-Rural-2018.pdf>.
- [24] C. R. Padilla, “REVISTA MEDICINA LEGAL DE COSTA RICA Intoxicación por tolueno Toluene poisoning,” vol. 37, no. 2, p. 2020, 2020.
- [25] “Hoja de seguridad tolueno.” [Online]. Available: <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2008/05/17tolueno.pdf>.
- [26] P. M. Stähelin, A. Valério, S. M. de A. Guelli Ulson de Souza, A. da Silva, J. A. Borges Valle, and A. A. Ulson de Souza, “Benzene and toluene removal from synthetic automotive gasoline by mono and bicomponent adsorption process,” *Fuel*, vol. 231, no. September 2017, pp. 45–52, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.04.169.
- [27] C. J. Davidson, D. W. Svenson, J. H. Hannigan, S. A. Perrine, and S. E. Bowen, “A novel preclinical model of environment-like combined benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) exposure: Behavioral and neurochemical findings,” *Neurotoxicol. Teratol.*, vol. 91, no. September 2021, p. 107076, 2022, doi: 10.1016/j.ntt.2022.107076.
- [28] A. Luengas, A. Barona, C. Hort, G. Gallastegui, V. Platel, and A. Elias, “A review of indoor air treatment technologies,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 14, no. 3, pp. 499–522, 2015, doi: 10.1007/s11157-015-9363-9.
- [29] Y. H. Kim *et al.*, “Chemistry, lung toxicity and mutagenicity of burn pit smoke-related particulate matter,” *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–18, 2021, doi: 10.1186/s12989-021-00435-w.
- [30] W. Gao *et al.*, “Mesoporous molecular sieve-based materials for catalytic oxidation of VOC: A review,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 125, pp. 112–134, 2023, doi: 10.1016/j.jes.2021.11.014.
- [31] Z. Zhang, Z. Jiang, and W. Shangguan, “Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review,” *Catalysis Today*, vol. 264, pp. 270–278, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.10.040.
- [32] C. Yang *et al.*, “Simultaneous Removal of Multicomponent VOCs in Biofilters,” *Trends in Biotechnology*, vol. 36, no. 7, pp. 673–685, 2018, doi: 10.1016/j.tibtech.2018.02.004.
- [33] X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, and Y. Li, “Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 338, pp. 102–123, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.013.

- [34] E. Krugly *et al.*, “Removal of VOCs from wood processing ventilation air by advanced oxidation gas-to-particle prototype system,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 161, pp. 520–527, 2022, doi: 10.1016/j.psep.2022.03.043.
- [35] Y. Huang *et al.*, “Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: A short review and prospect,” *Molecules*, vol. 21, no. 1, 2016, doi: 10.3390/molecules21010056.
- [36] S. K. P. Veerapandian, C. Leys, N. De Geyter, and R. Moren, “Abatement of VOCs using packed bed non-thermal plasma reactors: A review,” *Catalysts*, vol. 7, no. 4, pp. 1–33, 2017, doi: 10.3390/catal7040113.
- [37] A. A. Adelodun, “Influence of Operation Conditions on the Performance of Non-thermal Plasma Technology for VOC Pollution Control,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 92, no. 2019, pp. 41–55, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.08.026.
- [38] Y. He, J. Shen, N. S. Alharbi, and C. Chen, “Volatile organic compounds degradation by nonthermal plasma: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 32123–32152, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-25524-5.
- [39] K. Yang, Y. J. Kong, L. Z. Huang, and X. M. Hu, “Catalytic elimination of chlorinated organic pollutants by emerging single-atom catalysts,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.138467.
- [40] M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossain, “Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review,” *Atmos. Environ.*, vol. 140, pp. 117–134, 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031.
- [41] W. Liu *et al.*, “The preparation of ultrastable Al³⁺ doped CeO₂ supported Au catalysts: Strong metal-support interaction for superior catalytic activity towards CO oxidation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 627, pp. 53–63, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2022.07.007.
- [42] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, Z. Si, F. Kang, and D. Weng, “Progress on metal-support interactions in Pd-based catalysts for automobile emission control,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 125, no. x, pp. 401–426, 2023, doi: 10.1016/j.jes.2022.01.011.
- [43] J. Wang, Y. Shi, F. Kong, and R. Zhou, “Low-temperature VOCs oxidation performance of Pt/zeolites catalysts with hierarchical pore structure,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 124, pp. 505–512, 2023, doi: 10.1016/j.jes.2021.11.016.
- [44] S. Song, S. Zhang, X. Zhang, P. Verma, and M. Wen, “Advances in Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds over Pd-Supported Catalysts: Recent Trends and Challenges,” *Front. Mater.*, vol. 7, no. October, pp. 1–14, 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.595667.
- [45] S. Capelli, S. Cattaneo, M. Stucchi, A. Villa, and L. Prati, “Iron as modifier of Pd and Pt-

- based catalysts for sustainable and green processes,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 535, no. November 2021, p. 120856, 2022, doi: 10.1016/j.ica.2022.120856.
- [46] M. Jabłońska, “Progress on noble metal-based catalysts dedicated to the selective catalytic ammonia oxidation into nitrogen and water vapor (NH₃-SCO),” *Molecules*, vol. 26, no. 21, 2021, doi: 10.3390/molecules26216461.
- [47] P. Ramakrishnan, K. B. Lee, and J. I. Sohn, “Ternary metal-based inverse spinel oxide NiCrFeO₄ nanoparticles as a highly efficient oxygen evolution catalyst,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 566, no. June, p. 150653, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150653.
- [48] H. S. Kim *et al.*, “Noble-Metal-Based Catalytic Oxidation Technology Trends for Volatile Organic Compound (VOC) Removal,” *Catalysts*, vol. 12, no. 1, 2022, doi: 10.3390/catal12010063.
- [49] Y. Zeng, Y. Wang, Y. Meng, F. Song, S. Zhang, and Q. Zhong, “The effect of preparation method on oxygen activation over Pt/TiO₂ catalysts for toluene total oxidation,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 730, no. May, pp. 95–99, 2019, doi: 10.1016/j.cplett.2019.05.048.
- [50] I. C. Sophiana, A. Topandi, F. Iskandar, H. Devianto, N. Nishiyama, and Y. W. Budhi, “Catalytic oxidation of benzene at low temperature over novel combination of metal oxide based catalysts: CuO, MnO₂, NiO with Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ as support,” *Mater. Today Chem.*, vol. 17, p. 100305, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100305.
- [51] N. Dong, M. Chen, Q. Ye, D. Zhang, and H. Dai, “Promotional effect of cobalt doping on catalytic performance of cryptomelane-type manganese oxide in toluene oxidation,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 126, pp. 263–274, 2023, doi: 10.1016/j.jes.2022.03.024.
- [52] S. Xu *et al.*, “Catalytic oxidation of dichloromethane over phosphate-modified Co₃O₄: Improved performance and control of byproduct selectivity by Co₃O₄ defects and surface acidity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 606, no. August, p. 154924, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154924.
- [53] J. Gong *et al.*, “MnCo-Layered double hydroxides nanosheets supported Pd nanoparticles for complete catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 606, no. June, p. 154702, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154702.
- [54] E. Genty *et al.*, “Co-Al mixed oxides prepared via LDH route using microwaves or ultrasound: Application for catalytic toluene total oxidation,” *Catalysts*, vol. 5, no. 2, pp. 851–867, 2015, doi: 10.3390/catal5020851.
- [55] Z. Y. Tian, P. H. Tchoua Ngamou, V. Vannier, K. Kohse-Höinghaus, and N. Bahlawane, “Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 117–118, pp. 125–134, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.01.013.

- [56] J. González-Cobos *et al.*, “Low-temperature gas-phase toluene catalytic combustion over modified CoCr₂O₄ spinel catalysts: Effect of Co/Cr content and calcination temperature,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 657, no. January, p. 119162, 2023, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119162.
- [57] H. T. Assaouka *et al.*, “Copper and iron co-doping effects on the structure, optical energy band gap, and catalytic behaviour of Co₃O₄ nanocrystals towards low-temperature total oxidation of toluene,” *Energy Adv.*, 2023, doi: 10.1039/d3ya00082f.
- [58] Y. Shen *et al.*, “Boosting toluene combustion by engineering Co-o strength in cobalt oxide catalysts,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 16, pp. 10342–10350, 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c02680.
- [59] W. Zhang, M. Li, X. Wang, X. Zhang, X. Niu, and Y. Zhu, “Boosting catalytic toluene combustion over Mn doped Co₃O₄ spinel catalysts: Improved mobility of surface oxygen due to formation of Mn-O-Co bonds,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 590, no. March, p. 153140, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153140.
- [60] J. Liu, N. Wu, W. Jing, T. Zhang, D. Li, and L. Wang, “Boosting peroxy monosulfate activation to mineralize organic pollutant by 2D defected CoMn bimetallic oxide catalyst through the enhanced non-radical pathway,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 287, no. December 2021, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.120593.
- [61] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, “Cooperative effect of the Co-mn Mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 492, no. x, pp. 48–59, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.12.009.
- [62] A. Zaki, J. Carrasco, D. Bielsa, and A. Faik, “Tunable Redox Temperature of a Co₃-xMn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 3) Continuous Solid Solution for Thermochemical Energy Storage,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 6, pp. 7010–7020, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b14369.
- [63] J. L. Gautier, E. Rios, M. Gracia, J. F. Marco, and J. R. Gancedo, “Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin Mn_xCo_{3-x}O₄ (1 ≥ x ≥ 0) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, vol. 311, no. 1–2, pp. 51–57, 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00463-X.
- [64] N. Osakoo *et al.*, “Green reduction route via ethanol dehydrogenation and decomposition for Pd-promoted Co₃O₄/SBA-15 catalysts in reverse water gas shift reaction: An operando time-resolved X-ray absorption spectroscopy investigation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 316, no. June, 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121670.
- [65] Y. Yang *et al.*, “Highly efficient photothermal catalysis of toluene over Co₃O₄/TiO₂ p-n heterojunction: The crucial roles of interface defects and band structure,” *Appl. Catal. B*

- Environ.*, vol. 315, no. April, 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121550.
- [66] A. N. Il'ichev, M. Y. Bykhovsky, Z. T. Fattakhova, D. P. Shashkin, and V. N. Korchak, "The Nature of the Activity of CoO/ZrO₂ Catalysts in CO Oxidation with Oxygen in Excess Hydrogen," *Kinet. Catal.*, vol. 62, no. 6, pp. 787–797, 2021, doi: 10.1134/S0023158421060070.
- [67] H. Yang, J. Deng, Y. Liu, S. Xie, Z. Wu, and H. Dai, "Preparation and catalytic performance of Ag, Au, Pd or Pt nanoparticles supported on 3DOM CeO₂-Al₂O₃ for toluene oxidation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 414, pp. 9–18, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2015.12.010.
- [68] B. Jin, Y. Wei, Z. Zhao, J. Liu, G. Jiang, and A. Duan, "Effects of Au-Ce strong interactions on catalytic activity of Au/CeO₂/3DOM Al₂O₃ catalyst for soot combustion under loose contact conditions," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 6, pp. 923–933, 2016, doi: 10.1016/S1872-2067(15)61094-4.
- [69] G. Wang *et al.*, "Three-dimensionally ordered macroporous bulk catalysts with enhanced catalytic performance for thiophene hydrodesulfurization," *Fuel Process. Technol.*, vol. 199, no. August 2019, p. 106268, 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106268.
- [70] H. Yang, J. Deng, Y. Liu, S. Xie, P. Xu, and H. Dai, "Pt/Co₃O₄/3DOM Al₂O₃: Highly effective catalysts for toluene combustion," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 6, pp. 934–946, 2016, doi: 10.1016/S1872-2067(15)61095-6.
- [71] X. Yao, J. Zhang, X. Liang, and C. Long, "Niobium doping enhanced catalytic performance of Mn/MCM-41 for toluene degradation in the NTP-catalysis system," *Chemosphere*, vol. 230, pp. 479–487, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.075.
- [72] Y. Qin, H. Wang, C. Dong, and Z. Qu, "Evolution and enhancement of the oxygen cycle in the catalytic performance of total toluene oxidation over manganese-based catalysts," *J. Catal.*, vol. 380, pp. 21–31, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.09.027.
- [73] S. Todorova *et al.*, "Co₃O₄-MnO_x oxides supported on SBA-15 for CO and VOCs oxidation," *Catal. Today*, vol. 357, no. May 2019, pp. 602–612, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.05.018.
- [74] W. Gao *et al.*, "Mesoporous molecular sieve-based materials for catalytic oxidation of VOC: A review," *Journal of Environmental Sciences (China)*, vol. 125, pp. 112–134, 2023, doi: 10.1016/j.jes.2021.11.014.
- [75] F. Zheng, C. Liu, X. Ma, Z. Zhou, and J. Lu, "Review on NH₃-SCR for simultaneous abating NO_x and VOCs in industrial furnaces: Catalysts' composition, mechanism, deactivation and regeneration," *Fuel Process. Technol.*, vol. 247, no. x, 2023, doi: 10.1016/j.fuproc.2023.107773.

- [76] B. Li, Y. Chen, L. Li, J. Kan, S. He, B. Yang, S. Shen, S. Zhu, "Reaction kinetics and mechanism of benzene combustion over the NiMnO₃/CeO₂/cordierite catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 415, pp. 160–167, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.01.023.
- [77] H. C. Genuino, S. Dharmarathna, E. C. Njagi, M. C. Mei, and S. L. Suib, "Gas-phase total oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes using shape-selective manganese oxide and copper manganese oxide catalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 22, pp. 12066–12078, 2012, doi: 10.1021/jp301342f.
- [78] M. Jabłońska *et al.*, "Zeolites Y modified with palladium as effective catalysts for low-temperature methanol incineration," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 353–365, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.047.
- [79] C. Cellier, V. Ruaux, C. Lahousse, P. Grange, and E. M. Gaigneaux, "Extent of the participation of lattice oxygen from γ -MnO₂ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature," *Catal. Today*, vol. 117, no. 1–3, pp. 350–355, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.05.033.
- [80] Y. Wang, S. Wu, G. Wu, N. Fang, Y. Chu, and J. Guo, "The abundant oxygen vacancies of the Co–Ce mixed oxides towards catalytic combustion toluene," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 343, no. July, p. 112158, 2022, doi: 10.1016/j.micromeso.2022.112158.
- [81] H. Li, L. Zhang, H. Dai, and H. He, "Facile synthesis and unique physicochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous magnesium oxide, gamma-alumina, and ceria-zirconia solid solutions with crystalline mesoporous walls," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 10, pp. 4421–4434, 2009, doi: 10.1021/ic900132k.
- [82] S. W. Bian, Y. L. Zhang, H. L. Li, Y. Yu, Y. L. Song, and W. G. Song, " γ -Alumina with hierarchically ordered mesopore/macropore from dual templates," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 289–293, 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.01.004.
- [83] J. Cañón, M. Velasquez, R. Molina, and S. Moreno, "CoMnMgAl mixed oxides prepared by a microwave assisted self-combustion synthesis for toluene total oxidation," *Mol. Catal.*, vol. 493, no. April, p. 111080, 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2020.111080.
- [84] P. A., R. W. Camp, J. P. Olivier, and Y. S. Yunes, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, 1st ed. 1997.
- [85] S. Todorova *et al.*, "Co₃O₄-MnO_x oxides supported on SBA-15 for CO and VOCs oxidation," *Catal. Today*, vol. 357, no. January, pp. 602–612, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.05.018.
- [86] B. Jin *et al.*, "Three-dimensionally ordered macroporous CeO₂/Al₂O₃-supported Au nanoparticle catalysts: Effects of CeO₂ nanolayers on catalytic activity in soot oxidation,"

- Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 9, pp. 1629–1641, 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62798-0.
- [87] P. Hartman and H. K. Chan, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Pharm. Res. An Off. J. Am. Assoc. Pharm. Sci.*, vol. 10, no. 7, pp. 1052–1058, 1993, doi: 10.1023/A:1018927109487.
- [88] J. Lee *et al.*, “Electrochemical behavior of the flower shaped CoMn₂O₄ spinel structure assembled for effective HER from water splitting,” *Electrochim. Acta*, vol. 379, p. 138168, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138168.
- [89] V. Alcalde-Santiago, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, and A. Bueno-López, “On the soot combustion mechanism using 3DOM ceria catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 234, pp. 187–197, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.023.
- [90] C. J. Mendoza Merlano, T. A. Zepeda, G. Alonso-Nuñez, J. N. Diaz de Leon, C. Manrique, and A. Echavarría Isaza, “Effect of crystal size on the acidity of nanometric Y zeolite: number of sites, strength, acid nature, and dehydration of 2-propanol,” *New J. Chem.*, vol. 46, no. 30, pp. 14543–14556, 2022, doi: 10.1039/D2NJ01530G.
- [91] C. Zhang, J. Wang, S. Yang, H. Liang, and Y. Men, “Boosting total oxidation of acetone over spinel MCo₂O₄ (M = Co, Ni, Cu) hollow mesoporous spheres by cation-substituting effect,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 539, pp. 65–75, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2018.12.061.
- [92] Q. Zhao *et al.*, “Enhanced catalytic performance for volatile organic compound oxidation over in-situ growth of MnO_x on Co₃O₄ nanowire,” *Chemosphere*, vol. 244, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125532.
- [93] P. Li, X. Chen, L. Ma, A. Bhat, Y. Li, and J. W. Schwank, “Effect of Ce and La dopants in Co₃O₄ nanorods on the catalytic activity of CO and C₃H₆ oxidation,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 5, pp. 1165–1177, 2019, doi: 10.1039/c8cy02460j.
- [94] H. Chen, M. Yang, S. Tao, and G. Chen, “Oxygen vacancy enhanced catalytic activity of reduced Co₃O₄ towards p-nitrophenol reduction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 648–656, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.038.
- [95] Y. Dong *et al.*, “Study on the synergy effect of MnO_x and support on catalytic ozonation of toluene,” *Chemosphere*, vol. 303, no. 17923, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134991.
- [96] W. G. Zhou, J. Y. Liu, X. Wu, J. F. Chen, and Y. Zhang, “An effective Co/MnO_x catalyst for forming light olefins via Fischer-Tropsch synthesis,” *Catal. Commun.*, vol. 60, pp. 76–81, 2015, doi: 10.1016/j.catcom.2014.10.027.
- [97] T. Cai, H. Huang, W. Deng, Q. Dai, W. Liu, and X. Wang, “Catalytic combustion of 1,2-

- dichlorobenzene at low temperature over Mn-modified Co₃O₄ catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 393–405, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.047.
- [98] Y. Liu *et al.*, “Superior catalytic performance within H₂O-vapor of W-modified CoMn₂O₄/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃,” *Chem. Eng. J.*, vol. 434, no. November 2021, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.134770.
- [99] S. Kang and J. Hwang, “CoMn₂O₄ embedded hollow activated carbon nanofibers as a novel peroxymonosulfate activator,” *Chem. Eng. J.*, vol. 406, no. September 2020, p. 127158, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127158.
- [100] S. Zhu, J. Zheng, S. Xin, and L. Nie, “Preparation of flexible Pt/TiO₂/γ-Al₂O₃ nanofiber paper for room-temperature HCHO oxidation and particulate filtration,” *Chem. Eng. J.*, vol. 427, no. June 2021, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.130951.
- [101] X. Chen *et al.*, “Hydrothermal-treated Pt/Al₂O₃ as an excellent catalyst for toluene total oxidation,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 116, pp. 114–124, 2022, doi: 10.1016/j.jes.2021.06.031.
- [102] S. Guan *et al.*, “Oxygen vacancy excites Co₃O₄ nanocrystals embedded into carbon nitride for accelerated hydrogen generation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 269, no. February, p. 118775, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118775.
- [103] J. Shen *et al.*, “Catalytic ozone oxidation toluene over supported manganese cobalt composite: influence of catalyst support,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 45, pp. 64778–64792, Dec. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-15428-7.
- [104] C. Díaz, L. Urán, and A. Santamaria, “Preparation method effect of La_{0.9}K_{0.1}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ perovskite on catalytic soot oxidation,” *Fuel*, vol. 295, no. October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120605.
- [105] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [106] D. Cabrera-German, G. Gomez-Sosa, and A. Herrera-Gomez, “Accurate peak fitting and subsequent quantitative composition analysis of the spectrum of Co 2p obtained with Al K α radiation: I: cobalt spinel,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 48, no. 5, pp. 252–256, 2016, doi: 10.1002/sia.5933.
- [107] S. Mo *et al.*, “Gaseous CO and toluene co-oxidation over monolithic core-shell Co₃O₄-based hetero-structured catalysts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 27, pp. 16197–16210, 2019, doi: 10.1039/c9ta03750k.

- [108] W. Tang, W. Xiao, S. Wang, Z. Ren, J. Ding, and P. X. Gao, "Boosting catalytic propane oxidation over PGM-free Co₃O₄ nanocrystal aggregates through chemical leaching: A comparative study with Pt and Pd based catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, no. September 2017, pp. 585–595, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.075.
- [109] W. Zhang, C. Descorme, J. L. Valverde, and A. Giroir-Fendler, "Yttrium-modified Co₃O₄ as efficient catalysts for toluene and propane combustion: Effect of yttrium content," *J. Hazard. Mater.*, vol. 437, no. March, p. 129316, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129316.
- [110] W. Liu *et al.*, "Enhanced catalytic performance for toluene purification over Co₃O₄/MnO₂ catalyst through the construction of different Co₃O₄-MnO₂ interface," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 278, no. July 2021, p. 119590, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119590.
- [111] H. Bordeneuve, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard, and A. Rousset, "Structural variations and cation distributions in Mn_{3-x}Co_xO₄ (0 ≤ x ≤ 3) dense ceramics using neutron diffraction data," *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 379–386, 2010, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.018.
- [112] A. Zhao, Y. Ren, H. Wang, and Z. Qu, "Enhancement of toluene oxidation performance over La_{1-x}CoO_{3-δ} perovskite by lanthanum non-stoichiometry," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 127, pp. 811–823, 2023, doi: 10.1016/j.jes.2022.06.042.
- [113] X. Zhai *et al.*, "Influence of MnO₂ Crystal Existing Form on its Catalytic Performance for Toluene Oxidation," *SSRN Electron. J.*, vol. 334, no. July 2022, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4193735.
- [114] H. Figiel, O. Zogał, and V. Yartys, "Catalytic oxidation of toluene over Co-Cu bimetallic oxides derived from Co_yCu_{3-y}-MOF-74," *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, no. SPEC. ISS., p. 1, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.05.002.
- [115] H. Liang, H. Zhao, Y. Ren, H. Wang, and Z. Qu, "Cu-doped Co₃O₄ spinel on cordierite monolithic for catalytic oxidation of VOCs," *Chem. Phys. Impact*, vol. 5, no. September, 2022, doi: 10.1016/j.chphi.2022.100115.
- [116] P. Lu *et al.*, "Insight into the promotional effect of NO₂ on toluene oxidation over MnCe/HZSM-5 catalyst," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 600, no. July, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154161.
- [117] Y. Zheng, J. Zhou, X. Zeng, D. Hu, F. Wang, and Y. Cui, "Template and interfacial reaction engaged synthesis of CeMnO_x hollow nanospheres and their performance for toluene oxidation," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 40, pp. 25898–25905, 2022, doi: 10.1039/d2ra04678d.
- [118] W. Zhang, C. Descorme, J. L. Valverde, and A. Giroir-Fendler, "Yttrium-modified Co₃O₄ as efficient catalysts for toluene and propane combustion: Effect of yttrium content," *J.*

- Hazard. Mater.*, vol. 437, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129316.
- [119] J. Lee, E. J. Jang, D. G. Oh, J. Szanyi, and J. H. Kwak, “Morphology and size of Pt on Al₂O₃: The role of specific metal-support interactions between Pt and Al₂O₃,” *Journal of Catalysis*, vol. 385, pp. 204–212, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.03.019.
- [120] S. Xie *et al.*, “Effect of surface acidity modulation on Pt/Al₂O₃ single atom catalyst for carbon monoxide oxidation and methanol decomposition,” *Catal. Today*, vol. 402, no. December 2021, pp. 149–160, 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2022.03.028.
- [121] B. Gao *et al.*, “Effects of platinum high-temperature redispersion on Pt/Al₂O₃ diesel oxidation catalyst for nitric oxide oxidation and its reaction pathway,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 6, p. 108669, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108669.
- [122] L. Olivi and A. Kukovecz, “Applied Surface Science Nature of the Pt-Cobalt-Oxide surface interaction and its role in the CO₂ Methanation,” vol. 571, no. September 2021, pp. 0–10, 2022.
- [123] F. Guan, M. Asai, D. A. Bartkoski, M. Kleckner, Z. Harel, and M. Salehpour, “Adding the X-ray Bragg reflection physical process in crystal to the Geant4 Monte Carlo simulation toolkit, part I: reflection from a crystal slab,” *Precis. Radiat. Oncol.*, no. January, pp. 59–66, 2023, doi: 10.1002/pro6.1188.
- [124] M. Beekman, “Teaching basic crystallography and diffraction using open access structure visualization software,” *MRS Adv.*, vol. 7, no. 22, pp. 482–487, 2022, doi: 10.1557/s43580-022-00238-x.
- [125] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, “X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, vol. 12, no. 2, 2022, doi: 10.3390/min12020205.
- [126] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982, doi: 10.1351/pac198254112201.
- [127] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine, “Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 11, pp. 2781–2791, 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
- [128] Y. Tian and J. Wu, “A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials,” *AIChE J.*, vol. 64, no. 1, pp. 286–293, 2018, doi: 10.1002/aic.15880.
- [129] A. Abdullah and A. Mohammed, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*, pp. 77–85, 2019.
- [130] N. Ural, “The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview,” *Open Geosci.*, vol. 13, no. 1, pp. 197–218,

2021, doi: 10.1515/geo-2020-0145.

- [131] M. Winey, J. B. Meehl, E. T. O'Toole, and T. H. Giddings, "Conventional transmission electron microscopy," *Mol. Biol. Cell*, vol. 25, no. 3, pp. 319–323, 2014, doi: 10.1091/mbc.E12-12-0863.
- [132] M. A. Reiche, M. Maciejewski, and A. Baiker, "Characterization by temperature programmed reduction," *Catal. Today*, vol. 56, no. 4, pp. 347–355, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00294-1.
- [133] J. Chen *et al.*, "A review on the characterization of metal active sites over Cu-based and Fe-based zeolites for NH₃-SCR," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 43, pp. 27746–27765, 2022, doi: 10.1039/d2ra05107a.
- [134] P. Arnoldy and J. A. Moulijn, "Temperature-Programmed Reduction of Co₀/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, vol. 93, pp. 38–54, 1985.
- [135] D. N. G. Krishna and J. Philip, "Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges," *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 12, no. November, 2022, doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100332.
- [136] R. Ghobeira, P. S. Esbah Tabaei, R. Morent, and N. De Geyter, "Chemical characterization of plasma-activated polymeric surfaces via XPS analyses: A review," *Surfaces and Interfaces*, vol. 31, no. February, pp. 8–12, 2022, doi: 10.1016/j.surfin.2022.102087.
- [137] K. C. Shah *et al.*, "Recent advancements and applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis," *J. Mol. Struct.*, vol. 1278, 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.134914.

Anexos

Anexo A: Isotermas de adsorción desorción de nitrógeno

A continuación, en la figura A.1 se presentan los resultados de las isotermas de adsorción desorción de nitrógeno para los catalizadores soportados.

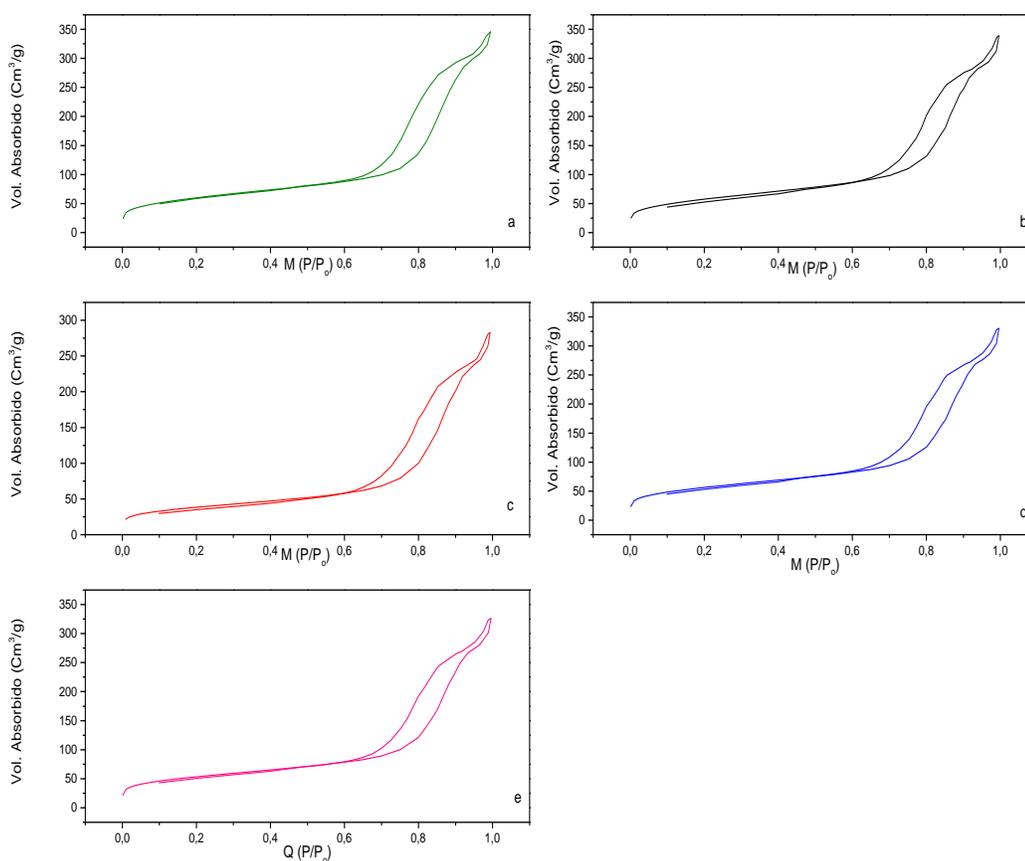


Figura A1. Isotermas de adsorción desorción de nitrógeno. A. Al₂O₃ B. Co₃O₄/Al₂O₃, C. 2Co:1Mn/Al₂O₃, D. 1Co:1Mn/Al₂O₃, E. 1Co:2Mn/Al₂O₃

Anexo B: Síntesis Pt/1Co:2Mn/Al₂O₃

En un baño de aceite a 50°C se dispone un *beaker* con 1 mL de ácido clorhídrico 1,0 M, y se deja en agitación durante 5 minutos, posterior a esto se adicionan 51 µL Pt(NH₃)₄Cl₂.XH₂O y se deja agitando a estas condiciones por 5 minutos.

Pasado este tiempo se adicionan 100 mg del catalizador 1Co:2Mn/Al₂O₃ y se deja agitando a 50°C por 9 horas. El sólido se seca a 80°C durante 12 horas y se calcina a 450°C con una velocidad de 1°C/min durante 4 horas.

Anexo C: Caracterización Pt/1Co:2Mn/Al₂O₃

La caracterización del sólido obtenido en el anexo anterior, se hizo mediante microscopia electrónica de barrido y reducción a temperatura programada de nitrógeno.

Se tomaron algunas imágenes bajas magnificaciones donde se logró observar la presencia de algunos cristales muy brillantes, los cuales se podrían atribuir a la presencia de platino metálico en la superficie del catalizador, figura C1.

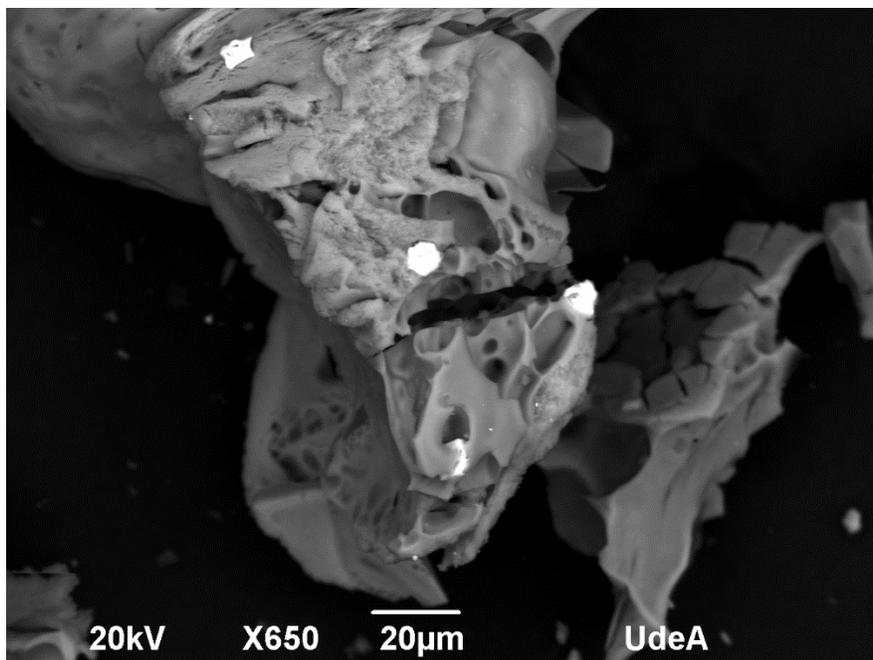


Figura C.1. Micrografía SEM Pt/1Co:2Mn/Al₂O₃

Para confirmar la presencia del platino en el catalizador, se hizo un EDS, donde en la tabla 1 se tienen los resultados de los porcentajes en peso de los elementos encontrados.

Tabla C.1. Resultados EDS.

Elemento	% en peso	% atómico
O	16.72	60.42
Al	2.08	4.46
Cl *	1.09	1.78
Mn	9.84	10.36
Co	3.14	3.08
Pt	67.13	19.90
Total	100.00	

*La presencia de cloro en el análisis, se debe a un residuo proveniente del precursor de platino.

También se realizó un mapeo sobre la misma zona, con el fin de corroborar la dispersión del oxido mixto sobre la superficie de la alúmina, figura C.2.

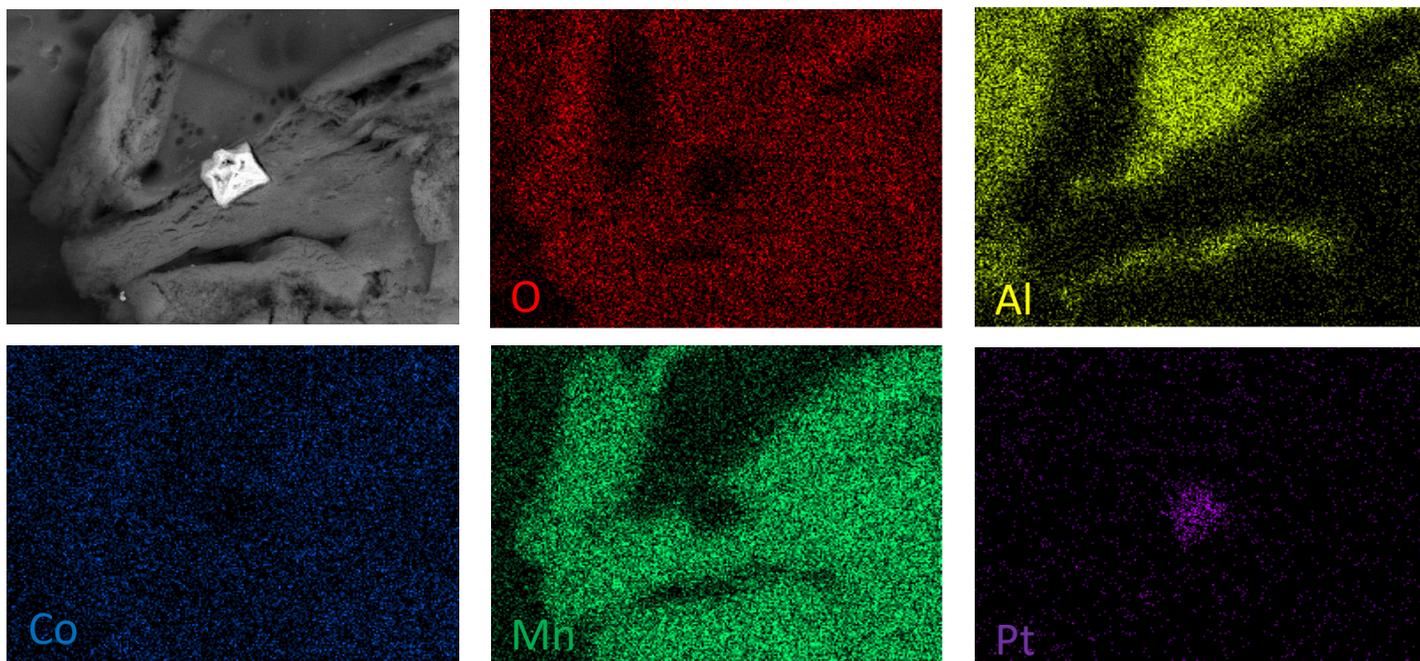


Figura C.2. Mapeo elemental SEM

En la figura C.2, se puede notar la dispersión del cobalto y el manganeso sobre el soporte de alúmina, aparentemente se tiene una mayor concentración de manganeso que de cobalto, siendo esto acorde para la composición del catalizador decorado con platino.

En cuanto el platino, se logra encontrar un aglomerado de este, que corresponde a la zona que presenta mayor brillo en la imagen anterior, pero también se tiene platino disperso en la superficie. La aglomeración del platino en la superficie se relaciona con la interacción que las partículas de este tienen con el soporte. Jaekyoung Lee et al 2020 [119], informaron que el óxido de Pt se aglutinaba por falta de una fuerte interacción con la alúmina.

Para corroborar el efecto del platino en las propiedades reductoras del catalizador se hizo una prueba de reducción a temperatura programada, figura C.3.

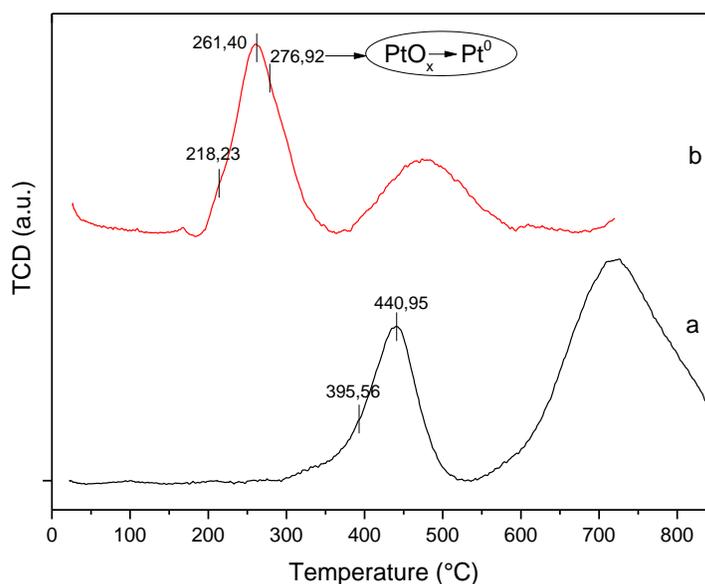


Figura C.3. TPR-H₂. a) 1Co:2Mn/ Al₂O₃, b) Pt/1Co:2Mn/ Al₂O₃

En esta prueba, debido a la inclusión del platino, no se evidencia la aparición de un pico nuevo asociado a este. Se ha venido investigando mucho el sistema Pt/Al₂O₃ [120], donde varios autores reportan la presencia de un pico alrededor de 276 °C [70], debido a la reducción de los óxidos de platino formados en la superficie del material [121].

Debido a la incorporación del platino en el catalizador se puede ver un corrimiento de los eventos de reducción hacia menores temperaturas. El pico 1, correspondiente a la reducción de $2\text{MnO}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, presenta una reducción de 177°C , mientras que el pico 2, correspondiente a la reducción simultánea de $3\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_{4(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 - 3\text{CoO}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, presenta la mayor reducción de temperatura, en este caso de 179°C .

Estas reducciones en las temperaturas se pueden explicar debido a la cantidad de sitios activos no solo del manganeso y el cobalto, sino también a los sitios aportados por este platino, quien facilita la oxidación de las especies de Co y Mn como lo reporta Anastasia Efremova et al 2022 [122].

Anexo D: Cálculo de la velocidad espacial.

Para hacer al cálculo de la velocidad espacial que fue empleada en la oxidación catalítica de tolueno, se empleó la siguiente ecuación D.1:

$$GHVS = \frac{\text{Flujo de salida del reactor } \left(\frac{l}{h}\right)}{\text{Masa de catalizador } (g)} \quad \text{Ec D. 1}$$

Donde el flujo de salida del reactor era un flujo de 40 ml/min de oxígeno saturado que arrastraba el tolueno y la masa del catalizador de 80 mg, de los cuales solo el 10% de este corresponde a la fase activa de los óxidos metálicos.

Anexo E: Principio de las técnicas de caracterización empleadas

Difracción de rayos X (XRD)

La denominación rayos X designa a una radiación electromagnética invisible, cuya longitud de onda está entre 10 a 0,1 nm. Los rayos X surgen de fenómenos a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones. Los rayos X pueden ser utilizados para explorar la estructura de la materia cristalina mediante experimentos de difracción de rayos X, por ser su longitud de onda similar a la distancia entre

los átomos de la red cristalina. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía. Si sobre un determinado material incide un haz de radiación X caracterizado por una intensidad I_0 y una longitud de onda λ_0 , la materia absorbe en mayor o menor medida la radiación. Parte de la radiación que se emite tiene la misma longitud de onda del haz incidente, denominada radiación dispersa coherente. La difracción de rayos X es un caso particular de este tipo de radiación[123].

La difracción de rayos x (XRD) se ha utilizado para analizar la composición de suelos e identificar minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferroeléctricos y luminiscentes entre otros. Este tipo de análisis se ha incorporado al estudio de materiales en el área de nanociencias, debido a que la información que arroja un difractograma ayuda a determinar la estructura cristalina y la composición de un material, e incluso, a partir de un difractograma se pueden calcular los tamaños de grano. El difractograma está formado por reflexiones (picos) que corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos [124].

El fenómeno de la difracción de rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se produce en determinadas direcciones del espacio. En el caso de los átomos de un cristal perfectamente ordenado, cada uno de ellos es un foco de emisión de ondas con idénticas frecuencias. Para que se produzca una interferencia totalmente constructiva entre las ondas que se propagan en una determinada dirección en el espacio, las amplitudes en un mismo punto de la trayectoria han de tener la misma dirección y magnitud. A este fenómeno se le denomina ondas en fase. Como resultado de la interferencia de dos ondas completamente en fase se produce una nueva onda resultante cuya amplitud es la suma de las amplitudes de cada una de las componentes, es decir que se produce un máximo en el movimiento ondulatorio [123]. La interferencia es completamente constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa mediante la ley de Bragg (Ec. E.1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad Ec E. 1$$

Donde :

$n = \text{Número entero}$

$\lambda = \text{Longitud de onda}$

$d = \text{Espaciamiento de red}$

$\theta = \text{Angulo de la onda plana incidente}$

El método de difracción de polvo cristalino es la única técnica de difracción rayos X que se puede aplicar para determinar la composición de elementos cristalinos en un material que no puede ser analizado a partir de un único cristal. Se basa en la utilización de una radiación monocromática y en la desorientación de los distintos cristales que forman parte de la mezcla, obteniéndose un espectro que refleja las distintas fases cristalinas que la componen y su orientación preferente [125].

Adsorción de Nitrógeno para Determinación del Área Superficial BET y Distribución de Tamaños de Poro

Al poner en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, el cual depende de la presión del gas, de la temperatura y de propiedades del gas y del sólido. De la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se puede obtener una curva llamada isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción [126]. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce un fenómeno llamado histéresis como se logra ver en la figura E.1.

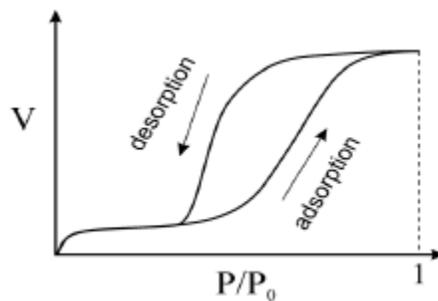


Figura E.1. Isotherma de adsorción y desorción física utilizada en el método BET para determinar el área superficial y distribución de tamaño de poros de un sólido.

Para de determinar el área superficial y la distribución de tamaños de poros de catalizadores se utilizan isotermas de adsorción física (fisorción) de Brunauer, Emmet y Teller (BET). En este tipo de isotermas se forma una capa de gas inerte de espesor monomolecular y sobre ella se depositan multicapas de gas que interaccionan débilmente mediante fuerzas del tipo Van der Waals [127].

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas inerte (nitrógeno) requerido para formar la capa de espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. Las mediciones son llevadas a cabo utilizando una muestra previamente evacuada (vacío de 10^{-3} torr y 200°C), encerrada en una cámara enfriada en un baño de nitrógeno líquido, en la que se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa y, en consecuencia, el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de presión y volumen [128].

La teoría BET se aplica a la formación de una monocapa mediante quimisorción, a la formación de multicapas, mediante fisorción, suponiendo que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas. También supone que la adsorción es un proceso dinámico formado por acciones de condensación y vaporización, además no existen sitios preferenciales para la adsorción (igual energía superficial), que el sólido es homogéneo, y no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas [128]. Así, se obtiene que la expresión (Ec. E.2) para la isoterma de adsorción de BET es:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. E. 2}$$

Donde:

P= Presión

P_0 = Presión de saturación del adsorbato a una temperatura determinada

n = Cantidad de gas adsorbido a la presión P

n_m = Cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa

C = Constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida (Ec. E.3)

$$C = e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ec. E. 3}$$

Donde:

E_a = Energía de adsorción de la monocapa

E_L = Calor de licuefacción del gas

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es un tipo de microscopia que produce imágenes usando electrones en lugar de luz visible, puesto que la longitud de onda de la luz limita la resolución en un microscopio óptico. Esta técnica aprovecha la corta longitud de onda de los electrones para obtener imágenes. Un microscopio tiene muchos de los mismos componentes que el microscopio de luz, pero en lugar de una fuente de luz, este emplea un cañón de electrones; para poder enfocar estos electrones se hace uso de lentes electromagnéticas y un detector que es sensible a los electrones en lugar de la luz visible [129].

Los electrones detectados en un microscopio electrónico pueden ser de dos tipos: retrodispersados y secundarios (ver figura E.2). Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, algunos electrones son absorbidos y otros electrones son retrodispersados y algunos electrones de la muestra son expulsados como electrones secundarios. La formación de las imágenes de SEM se produce mediante la recolección de electrones secundarios, figura E.2. Mediante microscopia electrónica de barrido se pueden obtener imágenes de características tan pequeñas como uno o dos nanómetros y tan grandes como uno o dos milímetros [130].

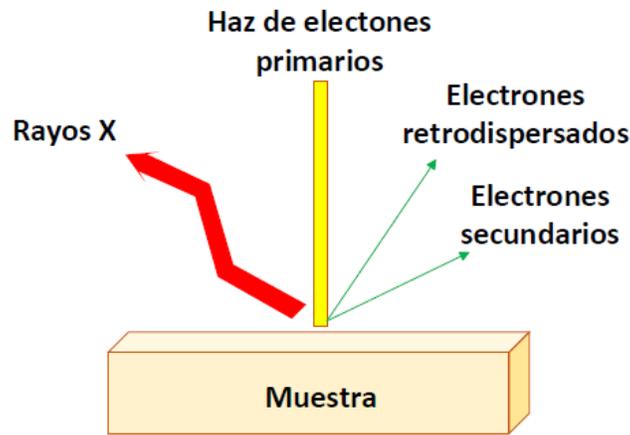


Figura E.2. Principio técnica de microscopía electrónica de barrido

Las imágenes formadas con electrones retrodispersados muestran menos características superficiales que las secundarias, a menudo las imágenes de retrodispersión parecen muy planas. El contraste visto en estas imágenes se debe a las diferencias en el número atómico de los elementos presentes.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Igualmente, que, en el microscopio electrónico de barrido, en el microscopio electrónico de transmisión la fuente de luz es reemplazada por una fuente de electrones, emitidos por efecto termoiónico, que utiliza usualmente un filamento de tungsteno, por el cual se hace circular una corriente para calentarlo. En este caso en lugar de lentes ópticos se emplean lentes electromagnéticas, que son variables mediante la variación de la corriente y en lugar de una pantalla de protección una pantalla fluorescente, la misma que emite luz cuando es impactada por electrones que viajan a gran velocidad [131].

En la microscopía electrónica de transmisión cuando el electrón impacta la muestra, la imagen correspondiente se obtiene a través de la recolección de los electrones transmitidos (electrones que atraviesan la muestra). Algunos electrones atraviesan la muestra sin ningún tipo de interacción, otros sufren algún tipo de colisión elástica (sin pérdidas de energía) y otras colisiones inelásticas (con pérdidas de energía), ver figura E3. Cuando la muestra es

bombardeada por el haz, esta presenta varios tipos de emisiones, en un amplio rango del espectro electromagnético. Una de las emisiones son los rayos X, que se emplean para la determinación de la composición elemental de la muestra. El detector empleado para esto se conoce como analizador EDX y permite detectar cantidades del orden de $1 * 10^{-3} g$. Cuando los electrones atraviesan la muestra, estos pierden energía y esta pérdida de energía puede ser cuantificada por el detector EELS [131].

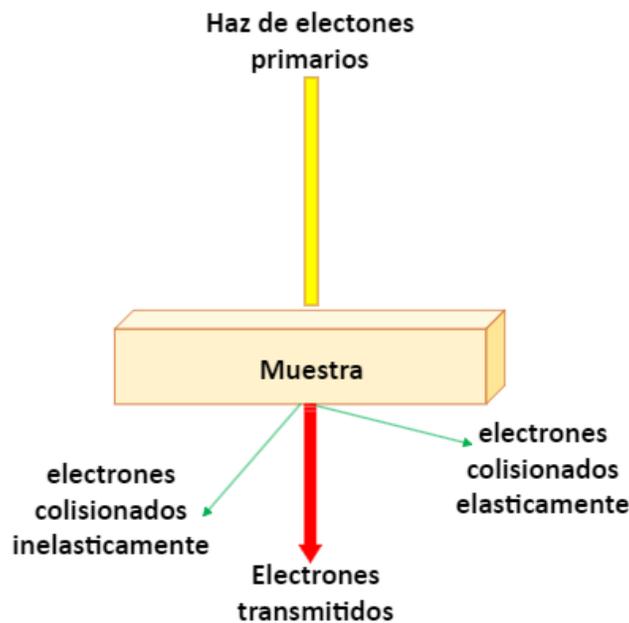
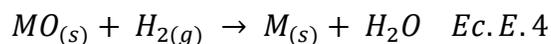


Figura E.3. Principio técnica de microscopía electrónica de transmisión.

Reducción por temperatura programada (TPR)

Es un método por el cual una mezcla de gas reductor, como el hidrógeno diluido en argón (u otro gas inerte), fluye sobre una muestra de un óxido. La temperatura inicial suele ser inferior a la temperatura de reducción. A continuación, la temperatura de la muestra se eleva a un ritmo constante y, a medida que comienza la reducción, se consume el hidrógeno de la mezcla portadora [132]. El cambio en la conductividad térmica de la mezcla es detectado por un TCD y registrado como una señal eléctrica. Cuando cesa la reducción, no se consume más hidrógeno y el radio de los componentes de la mezcla vuelve a la proporción establecida al principio del experimento. De este modo se restablece la conductividad térmica original de

la mezcla y la salida eléctrica del TCD vuelve a la línea de base [133]. Es posible que se detecten varios picos de reducción en el transcurso de la rampa de temperatura, ya que la reducción probablemente se iniciará en varios niveles de energía térmica. Cada pico corresponde entonces a un óxido diferente y la amplitud de cada pico es proporcional a la velocidad de reacción. La ecuación general (Ec. E.4) de la reacción es:



Donde $MO_{(s)}$ es el óxido metálico sólido y H_2 es el gas reductor. La reducción de los óxidos difiere cuando los óxidos se encuentran en bulk en lugar de soportados. Un óxido soportado suele sufrir alguna interacción con el soporte. Cuanto mayor sea la actividad del soporte, mayor será la temperatura de reducción de dichos óxidos. Los óxidos metálicos soportados sobre alfa-alúmina, sílice u otro material inerte presentan un comportamiento de reducción diferente al de los no soportados, como se ha comentado anteriormente. La reducción puede ser inhibida o promovida por la naturaleza de la interacción óxido/soporte. Los óxidos metálicos soportados pueden presentar una distribución homogénea en la superficie del soporte, en cuyo caso la reducción es difícil, o pueden formar islas de óxidos separadas por el soporte descubierto. La formación de islas puede indicar una débil interacción entre el óxido y el soporte; en este caso, la reducción se produce de forma similar a la de los óxidos sin soporte [134].

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis de superficies mediante XPS se realiza irradiando una muestra con rayos X blandos monoenergéticos y analizando la energía de los electrones detectados. Normalmente se utilizan rayos X de Mg o Al. Estos fotones tienen un poder de penetración limitado en un sólido del orden de 1-10 micrómetros. Interactúan con los átomos de la región superficial, provocando la emisión de electrones por efecto fotoeléctrico [135]. Los electrones emitidos tienen energías cinéticas (Ec. E.5) medidas dadas por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad \text{Ec. E. 5}$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico del que procede el electrón, y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

Debido a que los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética muy baja, la técnica XPS es una técnica de análisis superficial que permite detectar todos los elementos, a excepción del H y el He, presentes en las primeras monocapas atómicas de la superficie. Aunque la profundidad del análisis depende de esta energía cinética, en general se puede decir que no supera los 10 nm [135]. En un espectro de XPS pueden aparecer líneas Auger al llenarse el hueco que ha quedado vacío por fotoemisión de un electrón de capas internas. Las transiciones Auger permiten también la identificación de los elementos presentes y compuestos formados en la muestra [136]. La energía cinética del electrón Auger (Ec. E.6) viene dada por:

$$E_{k\text{ Auger}} = h\nu - BE \quad \text{Ec. E.6}$$

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que usa la interacción de la luz con la materia para obtener información sobre la composición o características del material. La información proporcionada es el resultado de un proceso de dispersión de la luz. Esta información está relacionada con las vibraciones intramoleculares e intermoleculares y puede proporcionar una comprensión adicional sobre una reacción. La espectroscopía Raman y FRIT proporcionan un espectro característico de las vibraciones específicas de una molécula (huella molecular) y son cruciales al momento de identificar un material. Sin embargo, Raman puede proporcionar información adicional sobre los modos de frecuencia más baja y las vibraciones que permiten comprender la red cristalina [137].

Cuando la luz interactúa con las moléculas de la muestra (sólido, líquido o gas), la mayoría de los fotones se dispersan con la misma energía que los fotones incidentes. Esto se conoce como dispersión elástica o dispersión Rayleigh. Cuando los fotones se dispersan con una frecuencia diferente al incidente se conoce como dispersión inelástica o efecto Raman. El proceso de dispersión Raman se da cuando los fotones interactúan con una molécula y la

molécula puede avanzar a un estado virtual de mayor energía. Un posible resultado sería que una molécula se relaje a un nivel vibracional que es diferente a su estado inicial, produciendo un fotón de energía diferente. Ese cambio de energía es llamado cambio Raman y este puede ser Stokes (el fotón disperso tiene menor energía que el incidente) y anti-Stokes (el fotón disperso tiene mayor energía que el incidente) [137] ver imagen E.4.

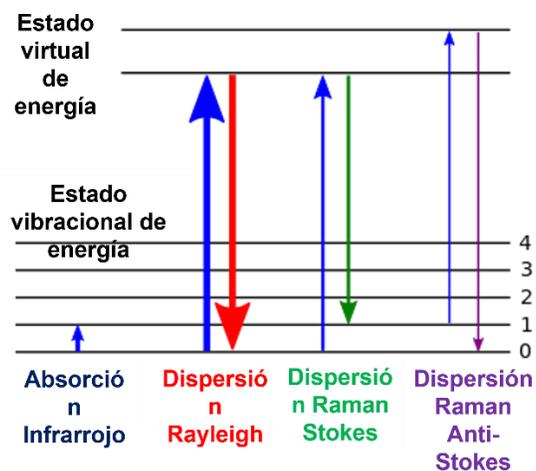


Figura E.4. Principio técnica Espectroscopía Raman

Anexo F: Distribución de las especies de oxígeno en el catalizador

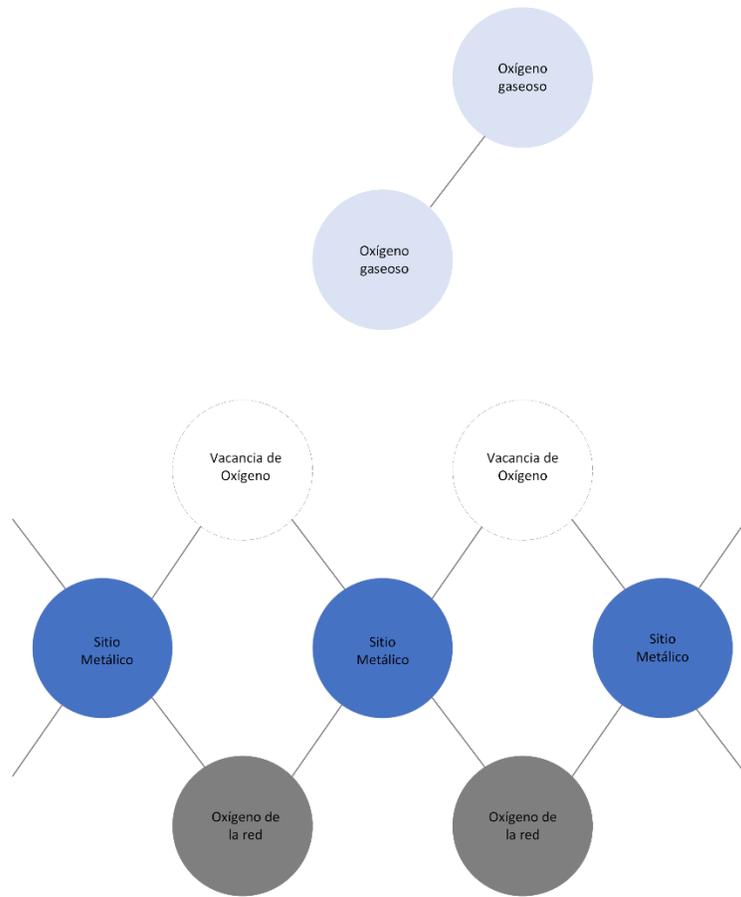


Figura F.1. Distribución espacial de las especies de oxígeno