

## ÓXIDO MIXTO DE Co-Mg-Al EN LA OXIDACIÓN DE COVs

### Co-Mg-Al MIXED OXIDE IN THE OXIDATION OF VOCs

María Haidy Castaño, Rafael Molina, Sonia Moreno\*

---

Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. mhcastanor@unal.edu.co, ramolinag@unal.edu.co, smorenog@unal.edu.co.

---

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 23 de 2013

\*Correspondencia del autor . Kra 30 N° 45-03, Bogotá, Colombia. Tel.: +571 3165000; fax: +571 3165220.

E-mail: smorenog@unal.edu.co

#### RESUMEN

Se emplea el método de síntesis de autocombustión para obtener un óxido mixto de cobalto el cual se evalúa en reacciones de oxidación catalítica de dos COVs, el tolueno y el 2-propanol, y en la mezcla de los mismos. El óxido Co-Mg-Al-O fue preparado manteniendo la relación  $(Co^{2+} + Mg^{2+} / Al^{3+}) = 1$  característica de óxidos provenientes de la descomposición térmica de materiales tipo hidrotalcita, y manteniendo una relación combustible: oxidante igual a 0.56. El sólido es caracterizado por difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis textural, reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>), microscopía electrónica de barrido (SEM), y probado en la oxidación de dos COVs y su mezcla.

El óxido mixto de cobalto presentó un buen desempeño en la oxidación catalítica de los COVs evaluados, evidenciando que la autocombustión es un método de síntesis versátil y promisorio para obtener, en muy cortos tiempos de síntesis, catalizadores activos para la eliminación de COVs.

**Palabras clave:** COV, oxidación catalítica, auto combustión, combustible.

#### ABSTRACT:

A mixed oxide of cobalt (Co-Mg-Al-O) was used as catalyst in the oxidation of two VOCs, toluene, 2-propanol and their mixture. In this work, the autocombustion method was employed to obtain the cobalt mixed oxide and their catalytic potential was evaluated in oxidation reactions. Co-Mg-Al-O oxide was prepared maintaining the ratio  $(Co^{2+} + Mg^{2+} / Al^{3+}) = 1$  and a fuel-oxidant ratio equal to 0.56. The chemical composition, structure and morphology of the cobalt mixed oxide were investigated by means of X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), textural analysis, temperature programmed reduction (TPR) and scanning electron microscopy (SEM). Cobalt mixed oxide was active in the toluene and 2-propanol catalytic oxidation and their mixture. The results showed that the autocombustion synthesis is a promising method that obtains active catalysts for the removal of VOCs in short times of preparation.

**Keywords:** catalytic oxidation, autocombustion, mixed oxides, fuel.

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) forman parte de los agentes más contaminantes de la atmósfera debido al impacto negativo que generan sobre la salud humana, animal y el medio ambiente. Los COVs participan en la formación del “smog fotoquímico” que en presencia de la radiación solar, generan contaminantes como el ozono y otros compuestos tóxicos, carcinogénicos o teratogénicos que afectan directamente la salud humana (1-2). Con el fin de controlar las emisiones de estos contaminantes es necesario implementar tecnologías que permitan su eficiente destrucción a un costo energético y económico razonable. Es así como la oxidación catalítica surge como un método de transformación de los COVs a productos menos perjudiciales ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), en razón a las ventajas que presenta tales como, temperaturas de trabajo más bajas ( $<500^\circ\text{C}$ ) y menor emisión de agentes contaminantes ( $\text{NO}_x$ ) si se la compara con procesos tradicionales como la oxidación térmica (3-6). En la oxidación catalítica, los estudios concentran su interés en el desarrollo de materiales capaces de eliminar los COVs de manera efectiva y económica. Sin embargo, la formulación catalítica no es evidente debido a la gran variedad de moléculas de COVs a tratar, y a la naturaleza compleja de las mezclas de los mismos, lo que mantiene el interés en la búsqueda de nuevos materiales catalíticos que logren una mayor eficiencia en la eliminación de tales contaminantes.

Los sólidos mayoritariamente empleados en las reacciones de oxidación comprenden principalmente metales nobles como el Pd, Pt, Ag y Au que son fases muy activas, y ciertos óxidos de metales de transición como el Fe, Co, Cu, Mn y Ni. Si bien éstos últimos son menos activos y presentan temperaturas de encendido (Light-off) superiores, tienen la ventaja de ser más resistentes al envenenamiento y ser mucho más económicos (7-10). En la búsqueda por mejorar las propiedades catalíticas y potenciar la actividad de los materiales, se propone el diseño de sistemas catalíticos basados en óxidos mixtos (mezcla de diversos óxidos) en los que, probablemente, un efecto cooperativo o sinérgico entre las especies sea responsable de las mejoras en conversión y selectividad en la transformación de algunos COVs.

Uno de los métodos más interesantes para obtener catalizadores de óxidos mixtos es a través del empleo de hidrotalcitas (HT) como precursores. Los óxidos obtenidos por el tratamiento térmico de las HT presentan propiedades únicas como alta área superficial, buena

estabilidad térmica, una interdispersión homogénea entre los elementos y propiedades básicas (11-13). Sin embargo, es posible obtener los óxidos metálicos en menores tiempos de síntesis con iguales o mejores propiedades fisicoquímicas y catalíticas empleando el método de autocombustión (14). La autocombustión es un proceso químico muy rápido que involucra la reacción exotérmica entre un agente oxidante y un combustible orgánico en donde se obtienen óxidos con buenas características catalíticas. El éxito del proceso se debe principalmente a la mezcla íntima entre los constituyentes de la reacción y a la rápida evolución de productos gaseosos durante la combustión que disipa el calor y limita el aumento de la temperatura, reduciendo la posibilidad de sinterización parcial y limitando el contacto interpartícula (15,16).

En este trabajo se preparó un óxido mixto de cobalto a través de la metodología de autocombustión, con el fin de evaluar su potencialidad hacia la obtención de un catalizador eficiente para la oxidación de varios COV's y la mezcla de algunos de ellos.

## MATERIALES Y METODOS

### Síntesis del catalizador

Se emplearon los nitratos de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  manteniendo las relaciones  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 3$  y  $\text{Co}/\text{Mg} = 1.0$ . Los nitratos junto con la glicina se disolvieron en agua con una relación nitrato/glicina = 1. La solución obtenida se evaporó a  $80^\circ\text{C}$  con agitación constante hasta formación de un gel viscoso. Dicho gel fue calentado a  $250^\circ\text{C}$  para verificar la ignición y producir el óxido precursor. El sólido obtenido (ACCo) fue calcinado a  $500^\circ\text{C}$ .

### Caracterización del óxido mixto, ACCo

El catalizador fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX), análisis químico, reducción a temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ ), área superficial BET, microscopía electrónica de barrido, y probado su desempeño catalítico en la oxidación de tolueno, 2-propanol y una mezcla de ellos.

El patrón de difracción de rayos X fue tomado con un difractómetro SHIMADZU LAB- X XRD- 6000 equipado con un ánodo de cobre. El análisis químico se realizó empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X MagixPro PW-2440 Phillips con una potencia máxima de 4 KW. El análisis de reducción a temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ ) fue realizado en un CH-EMBET 3000 QUANTACHROME equipado con un

detector de conductividad térmica para lo cual, 100 mg de muestra fueron previamente desgasificados a 400°C durante 1 hora en presencia de Ar; posteriormente se empleó una mezcla al 10% (v/v) H<sub>2</sub>/Ar a un flujo de 30mLmin<sup>-1</sup> y una rampa de calentamiento de 10°C/min para reducir el catalizador.

En la determinación del área superficial BET se empleó un sortómetro ASAP 2020 Micromeritics. La morfología del material fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un equipo FEI QUANTA 200 en modo de alto vacío.

Para el estudio del desempeño catalítico se empleó un reactor en U de lecho fijo que opera en flujo continuo y a presión atmosférica, con un caudal total de 280mL/min. Se emplearon 0.200g de catalizador (tamizado <250µm) y una concentración de 600 ppm de tolueno y 1000 ppm de 2-propanol respectivamente. Una mezcla de 250ppm de tolueno y 250ppm de isopropanol fue evaluada sobre el óxido mixto de cobalto empleando un caudal de 500mL/min y 0.200g de catalizador (tamizado <250µm). La conversión fue obtenida a través de la desaparición del COV y la producción de CO<sub>2</sub> mediante el análisis por espectrometría de masas (mass spectrometer Balzers Omnistar). La producción de CO<sub>2</sub> fue medida por un analizador de CO<sub>2</sub> Bacharach Modelo 3150 equipado con un detector IR.

La conversión de los COVs fue definida mediante la relación:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{VOC}_{\text{inicial}} - \text{VOC}_{\text{final}}}{\text{VOC}_{\text{inicial}}}$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta los patrones de difracción de los óxidos mixtos Mg-Al-O (ACMgAl) y con presencia de Co, Co-Mg-Al-O (ACCo), sintetizados a través del método de autocombustión. El perfil de ACMgAl exhibe las señales propias de la fase periclase (MgO) con picos en 43° y 63° 2θ (JCPDS N° 045-0946). Para el caso de ACCo se observan las señales de la fase periclase junto con la presencia de óxidos de cobalto segregados que pueden encontrarse en estructuras espinela del tipo CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 044-0160; JCPDS 030-0814; JCPDS 042-1467) cuyas señales se sobrelapan sin que sea posible su diferenciación. La señal a 19° 2θ puede ser un indicio de la presencia de Co<sup>3+/2+</sup> o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> incorporado dentro la fase espinela Mg-Al (17).

La Tabla 1 incluye el valor del parámetro **a** para el óxido mixto de cobalto, calculado a partir del ángulo 36.8° 2θ correspondiente al plano (311) y para el sólido ACMgAl, se calcula a partir del plano (200). El valor de **a** obtenido es cercano al reportado para las espinelas de Co, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y/o Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> (0.8083 y 0.8086nm respectivamente) (18). El tamaño de partícula estimado para el sólido ACCo empleando la ecuación de Scherrer fue de 13nm.

En la Tabla 1 se resumen igualmente los resultados de las caracterizaciones del óxido mixto de cobalto. Se observa que las relaciones **M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>** y **Mn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>** corresponden a las establecidas en las síntesis, por lo que se puede aseverar la incorporación satisfactoria de las especies a través de dicha metodología.

El área superficial de los sólidos sin y con Co, ACMgAl y ACCo, son presentados igualmente en la Tabla 1. Los óxidos mixtos revelan isoterma tipo IV (IUPAC) correspondiente a materiales principalmente mesoporosos con histéresis de tipo H3 que corresponde a aglomerados de poros en forma de hendidura con tamaños y formas no uniformes.

En ambos casos el área es mayoritariamente externa, lo que puede atribuirse a la generación de gases como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O que producen un “efecto plantilla” y conducen a la obtención de materiales con gran porosidad (19,20).

Con el fin de evaluar la morfología del catalizador de cobalto un análisis SEM fue realizado. El ACCo (Figura 2) exhibe una morfología tipo espuma, con presencia de huecos de diversos tamaños, características atribuidas a la gran cantidad de gases generados durante el proceso de combustión.

Es reconocido que la oxidación catalítica de compuestos orgánicos sobre óxidos metálicos procede a través de un mecanismo Mars Van Krevelen, en donde la molécula orgánica es oxidada por el oxígeno de red del óxido, el cual es posteriormente reoxidado por el oxígeno en fase gaseosa presente. Para que este mecanismo se lleve a cabo es importante que el metal posea parejas redox en diferentes estados de oxidación que faciliten los procesos de oxidación y reducción durante la eliminación de los COVs (21). Teniendo en cuenta el mecanismo requerido para llevar a cabo las reacciones de oxidación, es necesario evaluar las propiedades óxido reductoras del material con el fin de correlacionar estas propiedades con su desempeño catalítico.

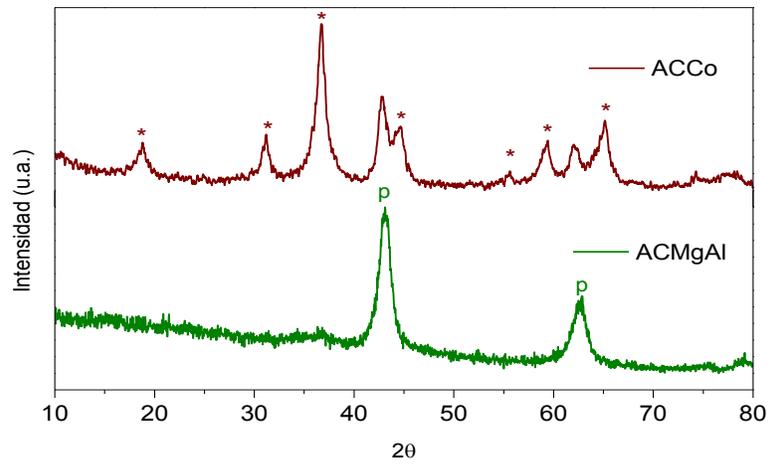


Figura 1. DRX de los óxidos mixtos (p) periclase, (\*)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Tabla 1. Caracterización de óxidos mixtos

Sólido	$(\text{Co}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{Al}^3$	$\text{Co}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	a (nm)	d (nm)	S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
ACCo	3.3	1.4	0.810	7	47
ACMgAl	2.9	---	0.420	13	197

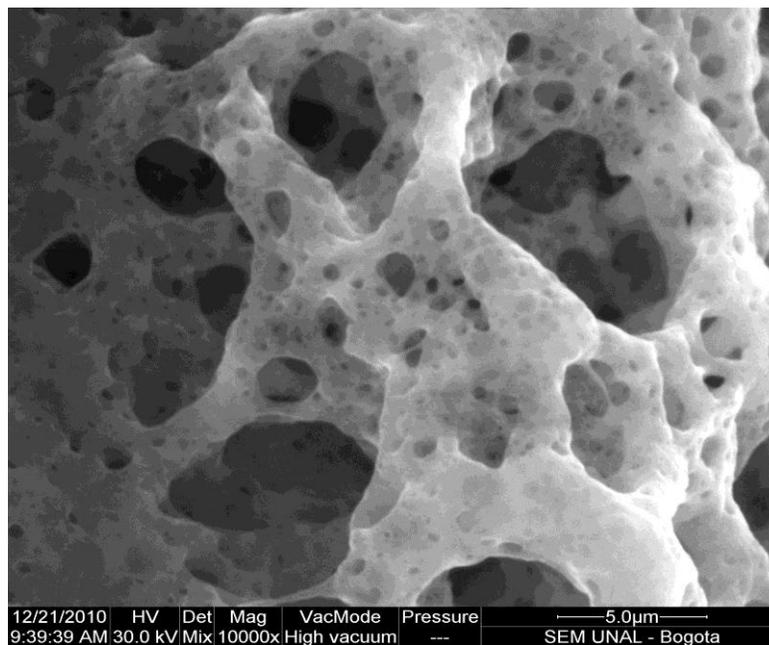


Figura 2. Micrografía SEM de ACCo.

Los perfiles de TPR-H<sub>2</sub> son presentados en la Figura 3. Para el sólido ACMgAl no se verifica un consumo significativo de H<sub>2</sub> ya que los óxidos de magnesio y aluminio no se reducen en el intervalo de temperatura evaluado. El perfil de TPR-H<sub>2</sub> de ACCo revela dos zonas de reducción principales. En la primera zona a bajas temperaturas se llevan a cabo los procesos reductivos del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hasta cobalto metálico ( $\leq 350^{\circ}\text{C}$ ) y los procesos de reducción de las especies Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> del Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> y/o CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (350-500°C) (22).

En la segunda zona a altas temperaturas (> 500°C) se verifica la reducción del Co en interacción con soluciones sólidas de aluminio (23, 24). El consumo de H<sub>2</sub> calculado teniendo en cuenta la cantidad de Co presente en el óxido mixto es superior al encontrado experimentalmente (Tabla 2), lo que evidencia la reducción incompleta de la especie de cobalto debido a la formación de la solución sólida Co-Al.

De acuerdo con los resultados de este trabajo y a algunos reportes de la literatura para óxidos mixtos de Co obtenidos por coprecipitación y con características

parecidas al óxido ACCo (22,23), se evidenció que el empleo de la autocombustión como método de síntesis favorece la reducción de las especies de cobalto a menores temperaturas, probablemente por una mejora en la dispersión y/o distribución de la fase activa, promovida por la generación de gases durante la reacción de combustión.

La actividad catalítica en la oxidación individual de tolueno (Figura 4) y de 2-propanol (Figura 5) del ACCo fue evaluada. Es evidente que la oxidación de tolueno se lleva a cabo a temperaturas superiores a la oxidación del 2-propanol debido fundamentalmente a la naturaleza y reactividad propia de las moléculas, ya que como se ha reportado, los alcoholes son compuestos más fáciles de degradar seguido por los aldehídos, los aromáticos, cetonas, acetatos y finalmente los alcanos (25).

Como se observa en la Figura 4, la oxidación completa de tolueno se lleva a cabo a temperaturas alrededor de 360°C donde el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O fueron los únicos productos detectados cuando el tolueno alcanza el 100% de conversión. La actividad de los óxidos de cobalto es

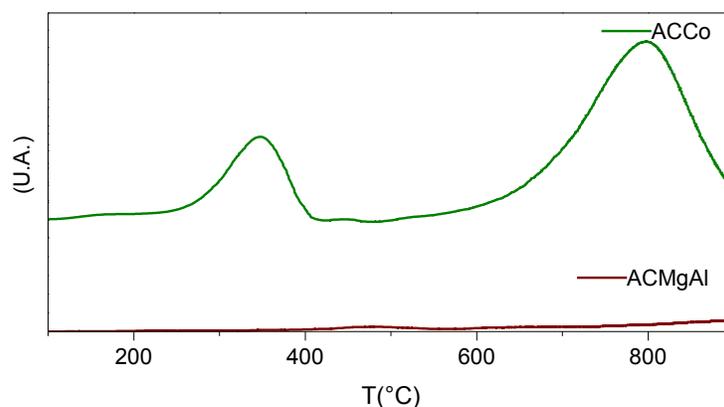


Figura 3. Perfiles de TPR-H<sub>2</sub>

Tabla 2. Propiedades redox de ACCo

Sólido	Temperatura Máxima Reducción (°C)	Consumo H <sub>2</sub> (mmol/g)		
		<500°C	Total observado	Total calculado
ACCo	256, 345, 787	1.3	6.4	8.3

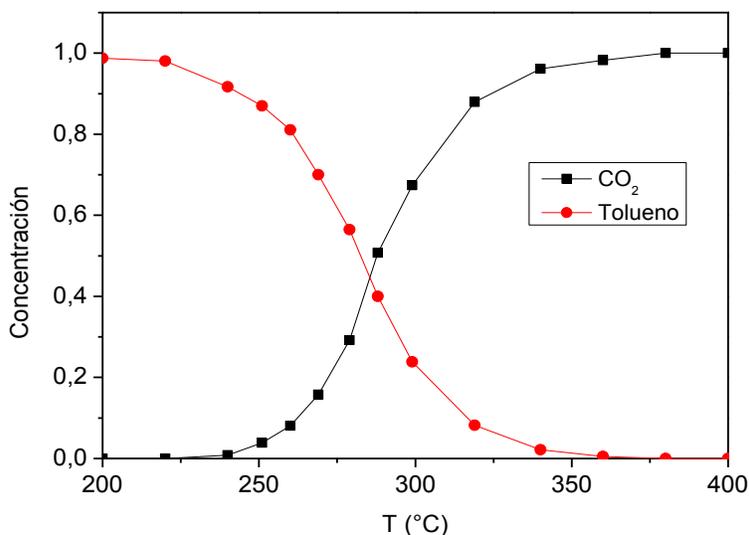


Figura 4. Oxidación de tolueno sobre ACCo

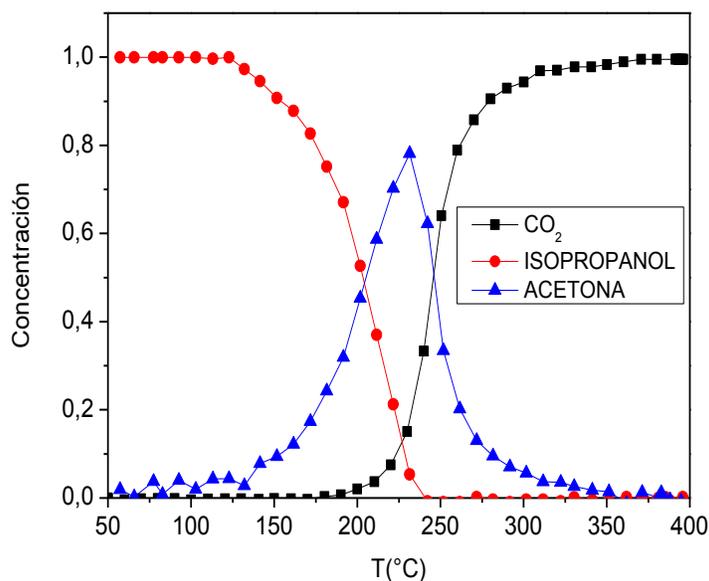


Figura 5. Oxidación de 2-propanol sobre ACCo

atribuida a la presencia de oxígeno móvil en la estructura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y a la débil fortaleza del enlace Co-O, que permite una fácil interacción del oxígeno de red con los reactantes. En catalizadores basados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , es aceptado que los oxígenos coordinados octaédricamente alrededor de los iones  $\text{Co}^{3+}$  son las especies activas en la oxidación (26,29).

Los resultados demuestran que el catalizador ACCo es activo en la oxidación de tolueno, lo que se correlaciona con los resultados de TPR- $\text{H}_2$  ya que este material presenta buenas propiedades redox bajo las condiciones de reacción (< 400°C) (26).

La Tabla 3 muestra las temperaturas a las cuales se obtiene el 50 y 90% de conversión de tolueno ( $T_{50}$  y  $T_{90}$  respectivamente). El desempeño catalítico de ACCo supera la actividad de catalizadores de Mn y Cu reportados en la literatura (30), e iguala a la del óxido de cobalto con la misma composición química pero obtenido por coprecipitación en trabajos previos, cuyos valores de  $T_{50}$  y  $T_{90}$  en la conversión de tolueno son 290° y 312°C respectivamente (14).

El comportamiento catalítico de ACCo en la oxidación de 2-propanol se resume en la Tabla 3. La oxidación de 2-propanol inicia en 122°C alcanzando una conversión

**Tabla 3.** Desempeño catalítico del óxido mixto

COV	Conversión de COV		Selectividad a CO <sub>2</sub>		T <sub>max subproducto</sub>
	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	
<b>Tolueno</b>	282	314	286	322	-----
<b>2-propanol</b>	200	228	246	274	230 (acetona)

total hacia CO<sub>2</sub> en 360°C, siendo el CO<sub>2</sub>, el H<sub>2</sub>O y la acetona los únicos productos obtenidos en la reacción. De acuerdo a la literatura, la acetona es un producto intermediario en la combustión de 2-propanol (31). La formación máxima de acetona (44%) se lleva a cabo a bajas temperaturas (~230°C) y luego se oxida completa y rápidamente hasta CO<sub>2</sub> a 360 °C.

Esta bien establecido que la oxidación de 2-propanol inicia con la adsorción en fase gaseosa del alcohol como 2-propóxido y posteriormente, la descomposición de dicha especie a través de dos reacciones paralelas, la deshidrogenación hasta acetona donde se requieren sitios redox y sitios básicos fuertes, y la deshidratación hasta propeno en donde los sitios ácidos fuertes y sitios básicos débiles pueden estar involucrados (32,33). De los resultados obtenidos en la oxidación catalítica de 2-propanol puede concluirse que el empleo de este tipo de óxidos mixtos (Mg<sup>2+</sup>/ Al<sup>3+</sup>=3) es favorable para la oxidación de COVs, debido a la presencia de sitios básicos fuertes (O<sup>2-</sup>) proporcionados por la fase MgO que promueven la reacción de deshidrogenación, y evitan la formación de propeno (34).

Las emisiones industriales generalmente contienen mezclas de COVs, por lo que es difícil predecir el comportamiento del catalizador frente a una mezcla debido a las diversas interacciones que pueden darse entre los reactantes y el catalizador. Por tal razón, es importante evaluar el desempeño catalítico del óxido mixto ACCo frente a una mezcla de tolueno y 2-propanol para lo cual, se mantuvo la misma concentración (250ppm) de los dos COVs.

Como puede verificarse en la Figura 6, el 2-propanol no parece afectar la oxidación del tolueno ya que prácticamente el 80% del 2-propanol se oxida antes de que la oxidación del tolueno inicie. Por el contrario, se observa un efecto inhibitorio del tolueno sobre el 2-propanol que puede ser atribuido a las diferencias de adsorción de las especies sobre los sitios activos del catalizador. El tolueno tiene gran afinidad por la superficie del cata-

lizador siendo adsorbido más fuertemente que el 2-propanol y el efecto inhibitorio resulta por la competencia de ambos compuestos por los sitios activos (35).

Con respecto a la formación de productos, se observa que la presencia de tolueno disminuye la producción de acetona en la mezcla y promueve la formación de propeno como producto de la deshidratación de 2 propanol, lo que pone en evidencia el fuerte efecto inhibitorio que ejerce el compuesto aromático sobre el alcohol. Adicionalmente, se observa que la temperatura a la cual la mezcla de COVs alcanza una conversión total a CO<sub>2</sub> depende del compuesto más difícil de oxidar que en este caso, resulta ser el propeno. Sólo hasta que este compuesto se oxida completamente, la conversión es del 100%.

Las temperaturas en donde se alcanza el 50% y el 90% de conversión (T<sub>50</sub> y T<sub>90</sub> respectivamente) del tolueno y el 2-propanol individual y en la mezcla, se indican en la Tabla 4. Los resultados revelan que la presencia de tolueno en la mezcla retarda la oxidación del 2-propanol aumentando las temperaturas de oxidación, en comparación con la oxidación individual del mismo. Este resultado puede ser explicado considerando la alta afinidad del tolueno por la superficie del catalizador, debido a la presencia del grupo metilo en la estructura del tolueno que incrementa la densidad electrónica del anillo aromático haciendo más fuerte la interacción entre la molécula y la superficie del sólido (36). La temperatura para que el 2-propanol solo alcance 100% de conversión es de 215°C y aumenta a 286°C cuando se oxida en la mezcla con tolueno. Por el contrario, la oxidación completa de tolueno no sufre mayores cambios cuando se encuentra mezclado con el 2-propanol (100% de conversión a 325°C solo y 340°C en la mezcla). A partir de los resultados obtenidos es evidente que el óxido mixto ACCo es apropiado para tratar emisiones con mezclas de COVs en donde la temperatura de conversión total, dependerá fundamentalmente del compuesto más difícil de oxidar.

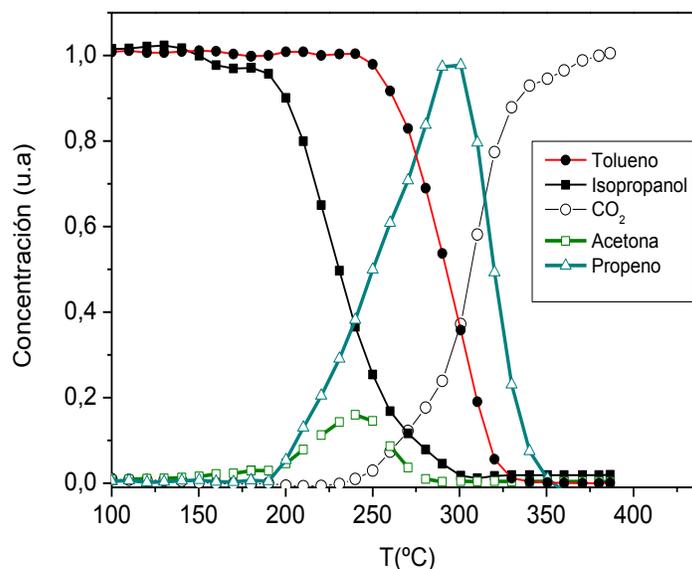


Figura 6. Conversión de la mezcla de COVs en función de la temperatura

Tabla 4. Temperaturas de conversión de los COVs puros y de la mezcla

CATALIZADOR	CONVERSIÓN DE ISOPROPANOL				CONVERSIÓN DE TOLUENO			
	Mezcla		Individual		Mezcla		Individual	
	T <sub>90</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	T <sub>50</sub>
ACCo	300	240	210	186	316	290	290	278

### CONCLUSIONES

El método de autcoombustión permite obtener óxidos mixtos en cortos tiempos de síntesis con buenas propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

El óxido mixto de Co-Mg-Al, ACCo, es un catalizador activo y selectivo en la oxidación de tolueno, 2-propanol y la mezcla de los mismos.

El tolueno afecta la oxidación del 2-propanol desplazando 70°C la temperatura a la cual se alcanza el 100% de conversión.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto DIB-UN código Hermes 14785, por la financiación parcial de este trabajo y al profesor Mario Montes de la Universidad del país Vasco (España), por su soporte en la realización de los ensayos catalíticos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Gtaretto, T y Montes, M. Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción. Madrid: CYTED. 2008.
2. Gennequin, C., Kouassi, S., Tidahy, Cousin, L. R., Lamonier, J.-F., Garçon, G., Shirali, P., Cazier, F., Aboukaïs, A. y Siffert, S. "Co-Mg-Al oxides issued of hydrotalcite precursors for total oxidation of volatile organic compounds. Identification and toxicological impact of the by-products". *Comptes Rendus Chimie*, 2010; (13), 494-501.
3. Liotta, L.F. "Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010; (100), 403-412.
4. Spivey, J.J. "Complete catalytic oxidation of volatile organics". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1987; (26), 2165-2180.
5. Khan, F.I., Ghoshal, A. Kr., "Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air". *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000; (13), 527-545.
6. Matějová, L., Topka, P., Jiráková, K. y Šolcová, O. "Total oxidation of model volatile organic compounds over some commercial catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 2012; (443-444), 40-49.
7. Scirè, S. y Liotta, L.F. "Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012; (125), 222-246.
8. Bastos, S.S.T., Carabineiro, S.A.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Delgado, J.J. y Figueiredo, J.L. "Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold". *Catalysis Today*, 2012; (180), 148-154.
9. Okumura, K., Kobayashi, T., Tanaka, H. y Niwa, M. "Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003; (44), 325-331.
10. Pérez, A., Montes, M., Molina, R. y Moreno, S. "Cooperative effect of Ce and Pr in the catalytic combustion of ethanol in mixed Cu/CoMgAl oxides obtained from hydrotalcites". *Applied Catalysis A: General*, 2011; (408) 96-104.
11. Vaccari, A. "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catalysis Today*, 1998; (41), 53-71.
12. Forano, C., Costantino, U., Prévot, V. y Gueho, C.T. "Layered Double Hydroxides (LDH)". *Developments in Clay Science*, 2013; 745-782.
13. Daza, C.E., Moreno, S. y Molina, R. "Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011; (36), 3886-3894.
14. Castaño, M.H., Molina, R. y Moreno, S. "Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013; (370), 167-174.
15. Avgouropoulos, G., Ioannides, T. y Matralis, H. "Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005; (56), 87-93.
16. Mukasyan, A. Dinka, P. "Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials". *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2007; (16) 23-35.
17. He, L., Berntsen, H., Ochoa-Fernández, E., Walmsley, J., Blekkan, E. Chen, D. "Co-Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming". *Topics in Catalysis*, 2009; (52), 206-217.
18. Gennequin, C., Siffert, S., Cousin, R., Aboukaïs, A. "Co-Mg-Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds". *Topics in Catalysis*, 2009; (52), 482-491.
19. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Adsorption, surface area and porosity. Londres: Academic Press. Ed. 1982.
20. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., "Surface area and pore texture of catalysts". *Catalysis Today*, 1998; (41), 207-219.
21. Fierro, J.L.G. (2006). *Metal Oxides, Chemistry and Applications*. New York: CRC Press.
22. Muñoz, M., Moreno, S. y Molina, R. "Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012; (37) 18827-18842.

23. Pérez, A., Lamonier, J.F., Giraudon, J.G., Molina, R., Moreno, S. "Catalytic activity of Co-Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis". *Catalysis Today*, 2011; (176), 286-291.
24. Coq, B., Tichit, D., Ribet, S. "Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile". *Journal of Catalysis*, 2000; (189), 117-128.
25. Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X.J. "Evaluation of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst". *Journal of Catalysis*, 1998; (178), 214-225.
26. Liotta, L. F., Ousmane, M., Di Carlo, G., Pantaleo, G., Deganello, G., Boreave, A., Giroir-Fendler, A. "Catalytic Removal of Toluene over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Catalysis Letters*, 2009; (127) 270-276.
27. de Rivas, B., López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., Gutiérrez-Ortiz, J. I. "Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for gas-phase chlorinated VOC abatement". *Journal of Catalysis*, 2011; ( 281) 88-97.
28. Konova, P., Stoyanova, M., Naydenov, A., Christoskova, St, Mehandjiev, D. P. "Catalytic oxidation of VOCs and CO by ozone over alumina supported cobalt oxide". *Applied Catalysis A: General*, 2006; (298), 109-114.
29. García, T., Agouram, S., Sánchez-Royo, J., Murillo, R., Mastral, A., Aranda, A., Vázquez, I., Dejoz, A., Solsona, B. "Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route". *Applied Catalysis A: General*, 2010; ( 386), 16-27.
30. Aguilera, D.A., Pérez, A., Montes, M., Molina, R. y Moreno, S. "Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011; (104), 144-150.
31. Scirè, S., Minicò, S., Crisafulli, C., Satriano, C., Pistone, A. "Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003; (40), 43-49.
32. Liu, S., Yang, S. "Complete oxidation of 2-propanol over gold-based catalysts supported on metal oxides" *Applied Catalysis A: General*, 2008; ( 334), 92-99.
33. Manríquez, M. E., López, T., Gómez, R., Navarrete, J. "Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid-basic properties". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004; (220), 229-237.
34. Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E., Apesteguía, C. R. "Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides". *Journal of Catalysis*, 1998; (178), 499-510.
35. Santos, V. P., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M., Figueiredo, J. L. "Mixture effects during the oxidation of toluene, ethyl acetate and ethanol over a cryptomelane catalyst". *Journal of Hazardous Materials*, 2011; (185), 1236-1240.
36. Ordóñez, S., Bello, L., Sastre, H., Rosal, R., Díez, F. V. "Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on  $\gamma$ -alumina catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002; ( 38) 139-149.