



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE
MANGANESO. ANÁLISIS DE MODELOS
TEÓRICOS DE DESCOMPOSICIÓN
CATALÍTICA DEL OZONO SOBRE ÓXIDOS DE
Mn (IV)

MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE 2019/2020



Realizado por:

RAÚL ARENAS RODRÍGUEZ

Tutor:

JAVIER NAVARRO LABOULAIS

Directores:

ANTONIO CHICA LARA

JAVIER FRANCISCO DA COSTA SERRA

21 de septiembre 2020



Agradecimientos

En este espacio, me gustaría dedicar unas palabras a quienes me han ayudado en la elaboración de este proyecto.

Primero, a Antonio Chica y Javier Navarro, por ayudarme y guiarme en la realización de este proyecto sin perder la ilusión por la investigación, a pesar de los contratiempos.

A Javier Da Costa, por su inestimable ayuda en el laboratorio y trato amigable, aprendiendo de sus conocimientos y habilidades en el campo de la investigación científica.

Sin ellos, este proyecto no hubiera sido posible. Gracias por vuestra paciencia y perseverancia durante estos meses difíciles.

A mis compañeros y compañeras de máster, por hacer de mi estancia en Valencia una bonita y memorable experiencia. Gracias por vuestra simpatía y amabilidad.

A nivel personal, quería agradecer a mi familia y a mi pareja por su continuo apoyo y constancia durante este curso.

Por último, pero no menos importante, quería transmitir un agradecimiento especial al Programa de Ayudas del Aula Cemex Sostenibilidad a la realización de Tesis Fin de Máster en Química Sostenible por concederme apoyo económico para el desarrollo de este proyecto final de máster.



Índice

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS UTILIZADOS.....	i
1. RESUMEN.....	1
1.1. <i>Resum</i>	2
1.2. <i>Abstract</i>	3
2. INTRODUCCIÓN.....	4
2.1. <i>Ozono estratosférico y ozono troposférico</i>	7
2.1.1. <i>Ozono estratosférico</i>	7
2.1.2. <i>Ozono troposférico</i>	10
2.2. <i>Previsión actual</i>	13
2.3. <i>Mecanismos de reacción</i>	19
2.3.1. <i>Fase gaseosa</i>	20
2.3.2. <i>Fase líquida</i>	22
3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	25
3.1. <i>Objetivos</i>	26
3.1.1. <i>Objetivos didácticos</i>	26
3.1.2. <i>Objetivos científicos</i>	27
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	28
4.1. <i>Síntesis de catalizadores</i>	28
4.1.1. <i>Reactivos</i>	28
4.1.2. <i>Síntesis de óxido de manganeso (IV) soportado sobre γ-alúmina comercial ($MnO_2/\gamma-Al_2O_3-C$)</i>	28
4.1.3. <i>Síntesis de óxido de manganeso (IV) sobre γ-alúmina nanofibrada ($MnO_2/\gamma-Al_2O_3-N$)</i>	30
4.1.4. <i>Síntesis de nanopartículas de MnO_2 de elevada área superficial</i>	31
4.2. <i>Técnicas de caracterización de catalizadores</i>	35
4.2.1. <i>Análisis termogravimétrico</i>	35

4.2.2.	Difracción de rayos X.....	36
4.2.3.	Adsorción-desorción de N ₂ . Área BET.....	37
5.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
5.1.	<i>Caracterización por TG.....</i>	38
5.2.	<i>Caracterización por Rayos X y área BET.....</i>	41
6.	MODELO CINÉTICO-TEÓRICO.....	47
6.1.	<i>Catalizadores efectivos para esta reacción.....</i>	47
6.1.1.	Óxido de manganeso (IV) como catalizador	50
6.2.	<i>Descomposición catalítica del ozono</i>	51
6.2.1.	Modelos de semirreversibilidad e irreversibilidad de S. T. Oyama. Modelo empírico.....	52
6.2.2.	Ecuaciones cinéticas.....	54
7.	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.....	56
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	I

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS UTILIZADOS

AEMA	Agencia Europea de Medio Ambiente
AQ	Análisis Químico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BOE	Boletín Oficial Español
CFC	Clorofluorocarbonos
Cod. Ref.	Código de Referencia
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivative Thermogravimetric
EDARI	Estación Depuradora de Aguas Residuales Industriales
EDARU	Estación Depuradora de Aguas Residuales Urbanas
EPA	Estación Potabilizadora de Agua
HCFC	Hidroclorofluorocarbonos
ITQ	Instituto de Tecnología Química
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MW	Molecular Weight
OMS	Organización Mundial de la Salud
RD	Real Decreto
SARS-CoV-2	Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TFM	Trabajo Final de Máster
TG	Termogravimetric
TGA	Termogravimetric Analysis
TG-DSC	Termogravimetric-Differential Scanning Calorimetry
TG-DTA	Termogravimetric-Differential Thermal Analysis
TPO	Temperature-Programmed Oxidation
TPD	Temperature-Programmed Desorption
UV-B	Ultravioleta tipo B
V_p	Volumen de poro
VLA-ED	Valores Límite Ambientales - Exposición Diaria
XRD	X-Ray Diffraction

1. RESUMEN

El ozono es un agente de alto poder oxidante cuyo uso a nivel industrial ha aumentado considerablemente en los últimos años. Presenta multitud de aplicaciones como desodorizante, desinfectante (sobre todo, en aguas residuales) y blanqueante, ya que, durante su descomposición, además de oxígeno, se generan varios tipos de radicales con una alta capacidad oxidante. Por esta razón, el ozono también está siendo ampliamente investigado para su aplicación en la desinfección frente al SARS-CoV-2. Concretamente, en la desinfección de diferentes medios de transporte público como el metro, tren, autobús y avión.

A nivel estratosférico, actúa como agente protector mediante el filtrado de los rayos ultravioleta provenientes del sol. Sin embargo, a nivel troposférico, provoca daños severos tanto en el ámbito animal como en el vegetal. Además, es uno de los causantes del smog fotoquímico, contribuyendo a un calentamiento de la Tierra junto a otros agentes contaminantes.

Al tener multitud de aplicaciones, la emisión del ozono no consumido en los procesos donde se usa, aún en cantidades residuales, supone un problema de contaminación atmosférica importante. Por tanto, el objetivo del presente proyecto final de máster (TFM) consiste en desarrollar formulaciones catalíticas basadas en óxido de manganeso que permitan llevar a cabo la descomposición catalítica del ozono no consumido, evitando su emisión indiscriminada a la atmósfera.

Para ello, se sintetizarán diversos catalizadores basados en óxido de manganeso (IV) soportados y “bulk” de alta área superficial. Asimismo, se estudiarán sus propiedades fisicoquímicas más relevantes con una amplia variedad de técnicas disponibles en el ITQ (DRX, TGA y área BET, principalmente).

Finalmente, se llevará a cabo una revisión bibliográfica de los modelos cinéticos de descomposición catalítica de ozono más representativos, con el objetivo de establecer parámetros cinéticos como la velocidad de reacción.

Palabras clave: catalizadores, óxido de manganeso (IV), descomposición de ozono, modelo cinético.

1.1. Resum

L'ozó és un agent d'alt poder oxidant l'ús a nivell industrial ha augmentat considerablement en els últims anys. Presenta multitud d'aplicacions com desodoritzant, desinfectant (sobretot, en aigües residuals) i blanquejant, ja que, durant la seva descomposició, a més d'oxigen, es generen diversos tipus de radicals amb una alta capacitat oxidant. Per aquesta raó, l'ozó també està sent àmpliament investigat per la seva aplicació en la desinfecció davant de la SARS-CoV-2. Concretament, a la desinfecció de diferents medis de transport públic com el metro, tren, autobús i avió.

A nivell estratosfèric, actua com a agent protector mitjançant el filtrat dels raigs ultraviolats provinents del sol. No obstant això, a nivell troposfèric, provoca danys severos tant en l'àmbit animal com en el vegetal. A més, és un dels causants del smog fotoquímic, contribuint a un escalfament de la Terra al costat d'altres agents contaminants.

Al tindre multitud d'aplicacions, l'emissió d'ozó no consumit en els processos on s'usa, encara en quantitats residuals, suposa un problema de contaminació atmosfèrica important. Per tant, l'objectiu d'aquest projecte final de màster consisteix a desenvolupar formulacions catalítiques basades en òxid de manganès que permeteixen dur a terme la descomposició catalítica de l'ozó no consumit, evitant la seua emissió indiscriminada a l'atmosfera.

Per a això, es sintetitzaran diversos catalitzadors basats en òxid de manganès (IV) suportats i "bulk" d'alta àrea superficial. Així mateix, s'estudiaran les propietats fisicoquímiques més rellevants amb una àmplia varietat de tècniques disponibles en l'ITQ (DRX, TGA i àrea BET, principalment).

Finalment, es revisaran els models cinètics de descomposició catalítica d'ozó utilitzant com a catalitzador òxid de manganès (IV) tenint en compte la bibliografia vigent, amb l'objectiu d'establir paràmetres cinètics com la velocitat de reacció.

Paraules clau: catalitzadors, òxid de manganès (IV), descomposició d'ozó, model cinètic.

1.2. Abstract

Ozone is a highly oxidizing agent whose use at an industrial level has increased considerably in recent years. It has many applications as a deodorizer, disinfectant (especially in wastewater treatment) and bleach. During its decomposition, in addition to oxygen, several types of radicals with a high oxidizing capacity are generated. For this reason, ozone is also being widely researched for its application in disinfection against SARS-CoV-2. Specifically, its application in the disinfection of different means of public transportation such as subway, train, bus and airplane.

At a stratospheric level, it acts as a protective agent by filtering out ultraviolet rays from the sun. However, at a tropospheric level, it causes severe damage to both animal and plant environments. In addition, it is one of the causes of photochemical smog, contributing to global warming along with other contaminating agents.

As it has many applications, the emission of unconsumed ozone in the processes where it is used, in residual amounts, is a major air pollution problem. Therefore, the aim of this final project of master's degree is to develop catalytic formulations based on manganese oxide to carry out the catalytic decomposition of unconsumed ozone, avoiding its indiscriminate emission into the atmosphere.

For this purpose, several catalysts based on manganese oxide (IV) supported and high surface area "bulk" will be synthesized. Likewise, their most relevant physical-chemical properties will be studied with a wide variety of techniques available at the ITQ (mainly XRD, TGA and BET area).

Finally, a literature review of the most representative kinetic models of catalytic ozone decomposition will be carried out, with the aim of establishing kinetic parameters such as reaction rate.

Keywords: catalysts, manganese oxide (IV), ozone decomposition, kinetic model.

2. INTRODUCCIÓN

El ozono es una molécula compuesta por tres átomos de oxígeno unidos por un enlace sencillo. Es una forma alotrópica del oxígeno. Debido a la pequeña longitud del enlace O-O (0,128 nm, cercano a la del enlace del O₂ – 0,121 nm -), los enlaces entre los átomos poseen cierto comportamiento de doble enlace.¹

Al contrario que el oxígeno molecular, es una molécula angular dadas sus diversas formas resonantes, representadas en la **Figura 1**². Estas formas explican el bajo momento dipolar atendiendo al par de electrones no compartidos de los átomos apicales.

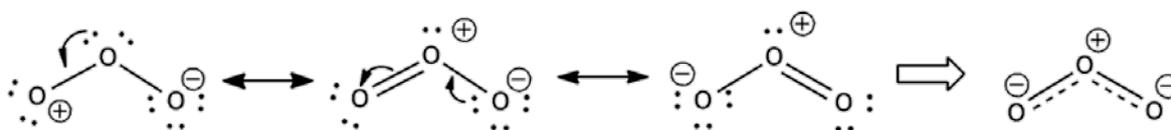


Figura 1. Formas resonantes de la molécula de ozono, adaptado de (Trambarulo, R. et al,1953)².

Dependiendo del nivel de concentración al que se encuentre en el medio, se trata de un gas incoloro (diluido) o azulado (concentrado). Generalmente, se forma a partir del oxígeno atmosférico mediante un proceso fotocatalítico llevado a cabo por la radiación ultravioleta procedente del sol, como podemos observar en las ecuaciones 1 y 2. No obstante, también se puede formar a partir de una descarga eléctrica en un medio gaseoso de la misma forma mediante el efecto corona, fenómeno electroquímico por el cual se produce una ionización de un gas que rodea a un material conductor cargado.³

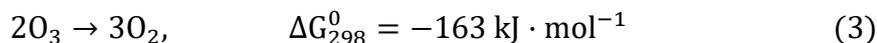


¹ Cotton, F. A. et al. The Oxygen. En: *Advanced inorganic chemistry*. 5º Ed. New York: John Wiley & Sons, **1988**, pp. 483-502.

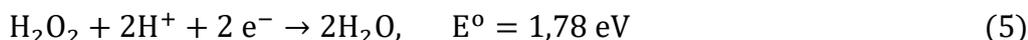
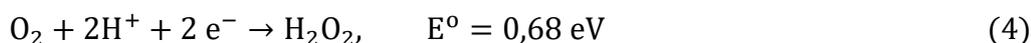
² Trambarulo, R. et al. The molecular structure, dipole moment and g factor of ozone from its microwave spectrum. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21(5), 851-855.

³ Chang, J. -S. et al. Corona discharge processes. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1991**, 19(6), 1152-1166.

Desde un punto de vista práctico, su descomposición resulta más interesante. Al ser una molécula de alta reactividad, aunque termodinámicamente inestable, se disocia a oxígeno molecular en un proceso exotérmico,⁴ como podemos observar en la ecuación (3).



Consecuentemente, este fenómeno conduce a un comportamiento oxidante más fuerte que el propio oxígeno o el peróxido de hidrógeno, tanto en un medio gaseoso como en uno acuoso,⁵ donde el potencial de oxidación es relativamente mayor como se muestra en las siguientes reacciones de oxidación 4, 5 y 6.



Además, el ozono es más soluble en el agua que el propio oxígeno molecular en unas determinadas condiciones de presión y temperatura (0 °C y a 1 atm), siendo su valor de 1,1 g/L H₂O respecto a los 8 mg/L H₂O del O₂.⁶ Gracias a esta propiedad, se utiliza como agente oxidante y desinfectante en el tratamiento terciario tanto en las estaciones de depuración de aguas residuales, tanto industriales como urbanas, como en las estaciones potabilizadoras de agua.

Asimismo, además de estas aplicaciones, el ozono sirve para la eliminación de agentes patógenos⁷ y contaminantes químicos⁸ en la industria alimentaria. En general, el ozono actúa como agente desodorizante, desinfectante y blanqueante en materiales sólidos como productos agrícolas y medicamentos y en equipos o dispositivos médicos e industriales.⁹

⁴ Knacke, O. et al. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2ª Ed. Berlín: Springer-Verlag, **1991**, Vol. 2, p. 1495.

⁵ Weast, R. C. & M. J. Astle. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 62º Ed. Florida: CRC Press, **1984**.

⁶ Kosak-Channing, L. F. & G. R. Helz. Solubility of ozone in aqueous solutions of 0-0,6 M ionic strength at 5-30 °C. *Environ. Sci. Technol.*, **1983**, 17(3), 145-149.

⁷ Khadre, M. A. et al. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. *J. Food Sci.*, **2001**, 66(9), 1242-1252.

⁸ Freitas-Silva, O. & A. Venâncio. Ozone applications to prevent and degrade mycotoxins: a review. *Drug Metab. Rev.*, **2010**, 42(4), 612-620.

⁹ Malkin, B. et al. Ozone applications for disinfection, purification and deodorization. U.S. Patent, US 6391259B1. 21 Mayo **2002**.

Sin embargo, este uso del ozono se debe controlar puesto que puede ocasionar daños severos al organismo tanto humano como animal según la concentración en la que se encuentre (VLA-ED), como podemos observar en la **Tabla 1**. En este aspecto, el ozono es un agente irritante agudo que afecta mayoritariamente al sistema respiratorio.

Tabla 1. Principales efectos del ozono en el organismo según su VLA-ED.¹⁰

VLA-ED ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ ó [ppb] ^a)	Efectos
70 [35,7]	Irritaciones leves en la conjuntiva ocular.
160-200 [81,5-101,9]	Leve disfunción pulmonar, inutilización del sistema inmunológico.
240-300 [122,3-152,9]	Aparición y frecuencia gradual de ataques de asma.
400 [203,8]	Tos, dolor torácico.
800 [407,7]	Inflamación hematológica pulmonar.
1000 [509,6]	Daños a nivel cromosómico.

^a Siendo la conversión en condiciones estándar de presión y temperatura (298 K y a 1 atm, según la IUPAC)

Hay que tener en cuenta que los efectos del ozono en los organismos y en los lugares en los que puede actuar de manera perniciosa son función de la concentración de ozono y del tiempo de exposición. Por ende, las medidas de emisión e inmisión de ozono dependerán directamente de estos factores, además del factor de la dispersión del contaminante en el medio.

Por un lado, un mayor tiempo proporciona una mayor cantidad y adversidad de los efectos de esta sustancia en el organismo. Por otro lado, por ejemplo, según el momento del día, la concentración puede variar, siendo más alta al final de la tarde en sitios donde existe menor contaminación atmosférica como en las afueras de una ciudad o en zonas rurales.¹¹ Este impacto proviene como consecuencia de una degradación del ozono más rápida en presencia de otros agentes contaminantes, los cuales hablaremos más adelante.

Según la OMS, la concentración de ozono de exposición diaria durante un promedio de ocho horas debe ser máximo de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.¹² Por este motivo, se han de controlar los posibles focos de emisión en los sectores donde se suele utilizar el ozono como el industrial,

¹⁰ Shirk, O. Las mediciones del ozono. Dräger Sicher. GmbH. Dräger Hisp. Mapf. Seg., **2000**, 77, 17-21.

¹¹ Gottschalk, C. et al. *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. 2º Ed. Berlín: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, **2010**.

¹² OMS. *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005. Resumen de evaluación de los riesgos*. Ginebra, Suiza © **2006**.

farmacéutico, EDARI/EDARU/EPA o sanitarios, entre otros. Asimismo, hay que tener en cuenta que no sólo las emisiones de ozono son antrópicas, sino también biogénicas, a partir de ciertos contaminantes primarios los cuales se explicarán más adelante.

2.1. Ozono estratosférico y ozono troposférico

No sólo hay que tener en cuenta estas emisiones de ozono según los efectos que produzcan a nivel biológico, sino también a nivel ambiental. Desde este punto de vista, podemos distinguir dos clases de ozono en la atmósfera: ozono estratosférico y ozono troposférico.



Figura 2. Situación de la capa de ozono en la atmósfera, conformando la ozonfera, tomada de (Vega, M. V., 2008).¹³

2.1.1. Ozono estratosférico

El ozono estratosférico conforma la capa de ozono, situada en la estratosfera entre 10 y 40 km sobre la superficie terrestre (**Figura 2**, tomada de (Vega, M. V., 2008)¹³), más conocida como ozonfera. El ozono en esta capa tiene propiedades benignas puesto que

¹³ Vega, M.V. S. La capa de ozono. *Biocenosis*, **2008**, 21(1-2), 65-68.

protege de la radiación ultravioleta procedente de los rayos solares; concretamente, los rayos ultravioletas tipo B (UV-B), perjudiciales para el desarrollo de la vida en el planeta.

Esta radiación específica comprende una estrecha banda de longitudes de onda (280-315 nm) de manera que puede obstaculizar el crecimiento y las funciones vitales de las plantas, así como provocar cáncer de piel en el organismo humano y en animales.¹⁴

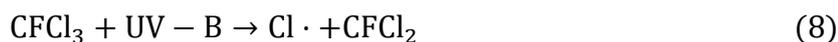
El mecanismo de protección frente a estos rayos es el mismo que el de las ecuaciones 1, 2 y 3 puesto que esta radiación actúa tanto con el oxígeno como con el ozono. Aunque, también en esta capa atmosférica, ocurre que, al descomponerse el oxígeno molecular en dos átomos de oxígeno, éstos reaccionan con la molécula de ozono para dar lugar a dos moléculas de oxígeno molecular, tal y como se desarrolla en la reacción 7.



De esta manera, la cantidad de ozono en la estratosfera es dinámica dado el equilibrio que se produce en el ciclo de reacciones de formación (1 y 2) y de destrucción (3 y 7). Sin embargo, en la estratosfera, este equilibrio se puede ver alterado en presencia de contaminantes de ciclo largo, como son los CFC y los óxidos de nitrógeno. Ambos se encuentran tanto en la troposfera como en la estratosfera. Aunque, en esta última, actúan de manera diferente.

Por una parte, los CFC, también conocidos como freones, actúan como propelentes de aerosoles y en circuitos de refrigeración. Son compuestos muy estables en la troposfera. Por tanto, son muy poco reactivos en esta capa, siendo su tiempo de vida media muy largo (en el orden de cientos de años).

Gracias a esta inercia química, pueden dispersarse por todo el planeta y llegar a niveles más altos de la atmósfera como es en la estratosfera. En la estratosfera, se descomponen debido a la acción de los rayos UV-B.¹⁵ Tomando como CFC el $CFCl_3$, la interacción de éste con la radiación ultravioleta dura se muestra en la reacción 8.

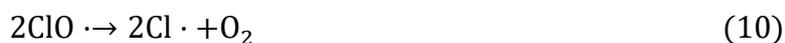


Progresivamente, todos los átomos de cloro se desprenden de la molécula de CFC. Éstos reaccionan con el ozono estratosférico para dar lugar al ciclo del cloro.¹³ Este ciclo

¹⁴ Smith, R.L. & T. M. Smith. *Ecología*. 4º Ed. Madrid: Pearson Addison Wesley, 2000.

¹⁵ Rowland, F. S. Chlorofluorocarbons and the depletion of stratospheric ozone. *Am. Sci.*, 1989, 77(1), 36-45.

consiste en una reacción de formación del radical monovalente de monóxido de cloro y oxígeno molecular (reacción 9) para, posteriormente, regenerar dos radicales monovalentes de cloro (reacción 10).



De esta forma, el cloro sirve como catalizador puesto que no se consume. Además, es un contaminante de ciclo largo por lo que, por cada átomo de cloro que se encuentre presente en la estratosfera, puede llegar a romper 100.000 moléculas de ozono.¹¹

Coherentemente, a mayor cantidad de esta sustancia química en la estratosfera, menor cantidad de ozono. Por ende, esta degradación provoca un adelgazamiento en la capa de ozono denominado “**agujero de la capa de ozono**”, ubicado mayoritariamente en las regiones polares del planeta durante la primavera, seguido de una recuperación de la capa durante el verano.¹⁶

Otros compuestos volátiles, algunos orgánicos (COV), que dañan de manera similar la capa de ozono son haloalcanos (HCFC), CCl₄ y metil-cloroformo. Actualmente, las emisiones tanto de los CFC como de estas sustancias se han ido controlando y minorizando dado el acuerdo que se estableció en el Protocolo de Montreal en 1987, remplazándose por hidrofluorocarbonos y otras sustancias menos perniciosas.¹⁷

Por otra parte, los óxidos de nitrógeno son muy reactivos, descomponiéndose mayoritariamente en la troposfera. No obstante, pueden actuar en la estratosfera mediante el óxido hiponitroso, N₂O.

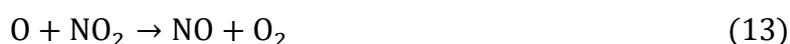
Este óxido es un contaminante de ciclo largo que puede producirse por procesos anaeróbicos a partir de abonos minerales en el suelo, por la termólisis controlada de nitrato de amonio o por la reacción de amoníaco con ácido nítrico,¹⁸ difundándose hacia arriba a través de la troposfera.

¹⁶ Nash, E. R., et al. *The Antarctic Ozone Hole Will Recover* [en línea]. NASA/GSFC, © 2015.

¹⁷ Secretaría del Ozono. *Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono*. 13^a Ed. PNUMA, 2019.

¹⁸ Thompson, R.L., et al. Acceleration of global N₂O emissions seen from two decades of atmospheric inversion. *Nat. Clim. Chang.*, 2019, 9(12), 993-998.

Al llegar a la capa estratosférica, se convierte parcialmente en el denominado “nitrógeno impar”, que conforma NO y NO₂ por un proceso de fotodisociación en la estratosfera (reacción 11).¹⁹ Después, estos óxidos reaccionan con el ozono descomponiéndolo, como se muestra en las reacciones 12 y 13²⁰. Haciendo el balance neto de las reacciones 12 y 13, llegaríamos a la reacción 7, descomponiendo la molécula de ozono en oxígeno molecular.



Actualmente, las emisiones de este gas se encuentran sometidas y controladas por el Protocolo de Kioto.²¹ Poco a poco, se están mitigando gracias a un uso correcto de fertilizantes en los cultivos, y por la captura y destrucción de las emisiones de este gas de efecto invernadero en procesos químicos tales como la fabricación de ácido nítrico y ácido adípico.^{20,22}

2.1.2. Ozono troposférico

Este tipo de ozono puede originarse de dos maneras: que se encuentre limítrofe entre la estratosfera y la troposfera; o que pueda provenir de emisiones no controladas del ozono utilizado en los procesos anteriormente descritos, aunque en su mayor parte se produce a partir de contaminantes primarios. En este caso, el ozono troposférico es un **contaminante fundamentalmente secundario**.

Generalmente, desciende de la estratosfera, procedente del oxígeno estratosférico (reacción 2) e interacciona de manera fotocatalítica con contaminantes y radicales muy

¹⁹ Bates, D. R. & P. B. Hays. Atmospheric nitrous oxide. *Planet. Space Sci.*, **1967**, 15(1), 189-197.

²⁰ Crutzen, P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart. J. R. Met. Soc.*, **1970**, 96(408), 320-325.

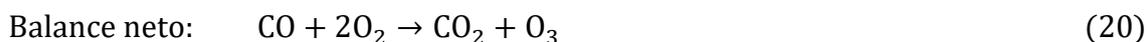
²¹ Gielen, D. & T. Kram. The role of non-CO₂ greenhouse gases in meeting Kyoto targets. En: *Economic Modelling of Climate Change, OECD Workshop Report*. **1998**, p. 17-18.

²² Metz, Bert, et al. *Climate change 2007: Mitigation of climate change*. Cambridge Univ. Press, **2007**.

con el oxígeno molecular, como se indica en las reacciones 15 y 16, siendo R y su correspondiente radical un COV cuya ruptura se ha producido fotoquímicamente.²⁴



También, este aumento se puede ver fomentado por la fotooxidación de otros contaminantes de reactividad similar a los NO_x, como el monóxido de carbono (reacción 17 y 20), metano e hidrocarburos similares, junto con los óxidos de nitrógeno²⁵:



Por otro lado, la disminución del ozono viene caracterizada por la reacción 12 por parte de los óxidos de nitrógeno, en ausencia de compuestos orgánicos volátiles. Además, también puede verse menguada por la reacción con radicales monovalentes hidroxilos cuya formación e interacción con el ozono se describe en las reacciones 21, 22, 23 y 24.²⁰



²⁴ Hecht, T. A., J. H. Seinfeld & M. C. Dodge. Generalized kinetic mechanism for photochemical smog. *Env. Sci. Tech.*, **1974**, 8(4), 327-339.

²⁵ Logan, J. A. Tropospheric Ozone: Seasonal Behaviour, trends and anthropogenic influence. *J. Geoph. Res.*, **1985**, 90(D6), 10.463-10.482.

Los radicales peróxidos provienen de la oxidación de los hidrocarburos, del monóxido de carbono y de los compuestos carbonílicos con los radicales monovalentes hidroxilos, principalmente.²²

Por tanto, reduciendo la cantidad de los contaminantes primarios en la troposfera, se mitiga la formación de este contaminante secundario, asimismo de otros como el ácido sulfúrico o el ácido nítrico, principales causantes de la lluvia ácida.

Actualmente, el control y gestión de las emisiones de estos compuestos se lleva a cabo mediante depuraciones de las corrientes gaseosas emitidas por fuentes industriales, la regulación del contenido de estos elementos en los combustibles y la disminución de tráfico rodado en centros urbanos o en grandes urbes, propulsando el uso de transporte público, entre otras medidas.²⁶

2.2. Previsión actual

Como se ha indicado, dependiendo del momento del día y del lugar en el que se difunda, la concentración de ozono varía. Asimismo, ocurre a escala planetaria según el momento del año y la localización geográfica en el que se mida esta variación.

Desde principios de la segunda mitad del siglo XX, las concentraciones de ozono en las latitudes medias y altas del hemisferio norte se ven afectadas por la producción fotoquímica de agentes contaminantes primarios (NO_x , hidrocarburos y CO) procedentes de fuentes antrópicas, principalmente refino de combustibles fósiles.²⁵ Por otro lado, las zonas tropicales también pueden verse perjudicadas por las emisiones de la quema de residuos agrícolas, aunque los datos son escasos.

En cuanto al tiempo estacional, se demuestra que en la época estival hay un aumento de la concentración del ozono troposférico respecto a la época otoñal. Este hecho puede deberse a la dispersión del ozono o de sus precursores desde latitudes más bajas a las más altas debido a las células de convección atmosféricas (**Figura 4**²⁷). Además, este fenómeno

²⁶ Schwela, D. & B. Goelzer. Control de la contaminación ambiental: gestión de la contaminación atmosférica. En: *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. INSST, 1998.

²⁷ Schlanger, V. *Circulación Atmosférica Global* [en línea]. ESPERE-ENC © 2003-2012. Budapest, Hungría [consulta: 22 junio 2020].

explica la localización geográfica donde se produce el denominado agujero de la capa de ozono.

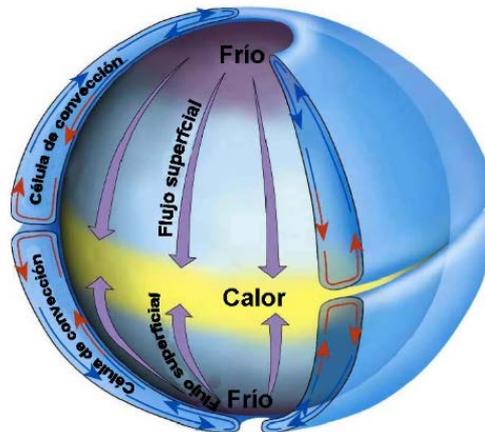


Figura 4. Representación gráfica de la circulación atmosférica global y su relación con la temperatura, tomada de (Schlanger, V., 2012).²⁷

Para comprender las tendencias históricas del ozono troposférico, es necesario realizar análisis retrospectivos de sensibilidad de los cambios en las emisiones de los precursores y, asimismo, una modelización retrospectiva de las concentraciones de ozono para cuantificar el impacto y la variabilidad de los diversos factores que influyen en los niveles de ozono.

En la **Figura 5**²⁸, se muestran las tendencias estimadas de las concentraciones de ozono troposférico en Europa durante dos períodos de tiempo, resultado de esa modelización retrospectiva:

²⁸ Air pollution by ozone and health [en línea]. EEA © 2012. [consulta: 22 junio 2020].

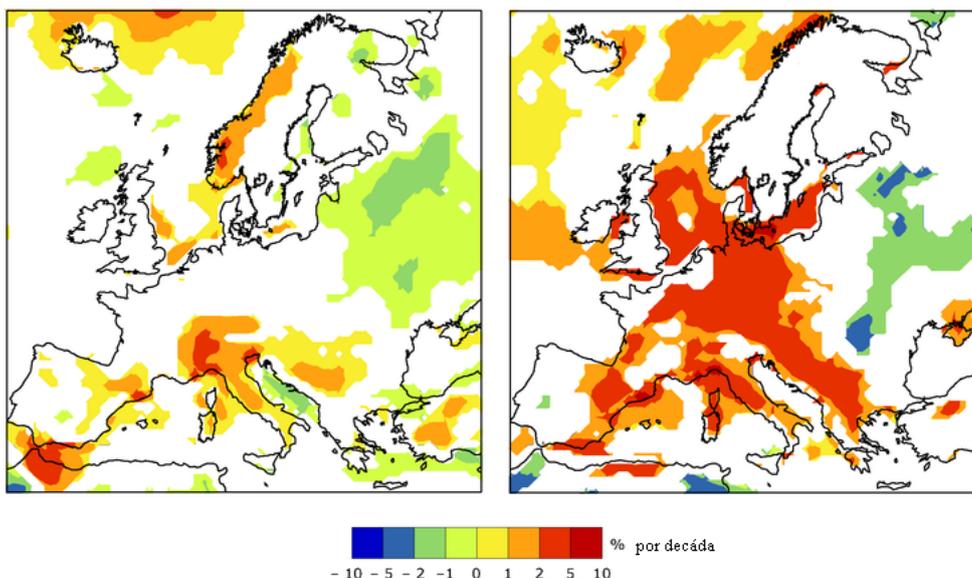


Figura 4. Variación de las concentraciones de ozono troposférico debido a la volubilidad climática y al cambio climático en la segunda mitad del siglo XX en Europa (izquierda: 1958-2001; derecha: 1979-2001), adaptada de (Air pollution by ozone and health, 2012).

Como se puede observar, se ha producido un notable aumento de las concentraciones de ozono en muchas regiones europeas entre 1978 y 2001. Sin embargo, teniendo en cuenta una perspectiva más larga, a partir de 1958, los aumentos se limitan a unas pocas regiones europeas. Por el contrario, debido a la variación meteorológica interanual, no se pueden determinar estimaciones referentes a los períodos de máxima concentración de este contaminante.²⁹

Actualmente, las diferentes emisiones de NO_x y otros precursores de ozono impulsan la producción como la pérdida de ozono superficial, aquel próximo a la superficie terrestre dentro del troposférico. Este fenómeno conduce a concentraciones de ozono que difieren según el momento del día.

Los cambios en el ciclo diurno del ozono tienen repercusiones en los parámetros utilizados para evaluar el impacto del ozono en la salud humana y la vegetación, ya que éstos son sensibles a diferentes partes del ciclo diurno del ozono.

Según (Strode, S.A. et al, 2019)³⁰, el ciclo diurno del O_3 superficial está aumentando en las regiones con incremento en las emisiones de NO_x , como el sur y el este de Asia, y disminuyendo en las regiones, como el este de Norteamérica y Europa, con una notable

²⁹ Ozono troposférico [en línea]. AEMA, © 2008. Copenhague, Dinamarca [consulta: 22 junio 2020].

³⁰ Strode, S. A. et al. Global changes in the diurnal cycle of surface ozone. *Atmos. Env.*, **2019**, 199, 323-333.

reducción en las emisiones de NO_x. También muestra cambios en el ciclo diurno en los distintos estratos del ozono troposférico (superficial, altitud media y la capa límite con la estratosfera), aunque éste tiene menos tendencias estadísticamente significativas.

En general, estos cambios sugieren que el ozono medio diario responde menos que el ozono de mediodía, es decir, que las variaciones diarias de ozono respecto a aquellas con mayor tiempo de radiación solar no suponen una gran incidencia.

En cuanto a Europa, según (*Wilson, R. C. et al, 2011*)³¹, a pesar de la reducción de contaminantes, los niveles promedio de ozono han aumentado en la primera década del siglo XXI. Además, un informe de la AEMA de 2013 informa sobre que la mayoría de la población urbana europea se encuentra sujeta a concentraciones de contaminantes atmosféricos perjudiciales para la salud, siendo los más perniciosos las partículas en suspensión y el ozono troposférico.³²

En el marco europeo, atendiendo a (*Orru, H. et al, 2019*)³³, se espera que el cambio climático aumente hasta alcanzar temperaturas extremas y provoque una formación más intensa del ozono superficial. Como las temperaturas elevadas pueden causar estrés por calor y el ozono es un contaminante altamente oxidante, puede llevarse a cabo un aumento de la incidencia de las enfermedades cardiorrespiratorias en la población europea.

Utilizando como parámetros la emisión de gases de efecto invernadero y precursores del ozono, modelos de clima, transporte de productos químicos a nivel mundial y regional, datos epidemiológicos y proyecciones demográficas, se ha podido comparar dos períodos: el clima y las emisiones actuales con el clima y las emisiones ulteriores de 2046-2055, teniendo en cuenta un aumento de 2 °C en las temperaturas globales para ese momento. Esta comparación está indicada en la **Figura 6**.³³

³¹ Wilson, R. C. et al. Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996-2005. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, 12(1), 437-454.

³² EEA. *Air quality in Europe – 2013 report*. EEA Report No. 9. © **2013**, Luxemburgo.

³³ Orru, H. et al. Ozone and heat-related mortality in Europe in 2050 significantly affected by changes in climate, population and greenhouse gas emission. *Env. Res. Lett.*, **2019**, 14(7), 074013.

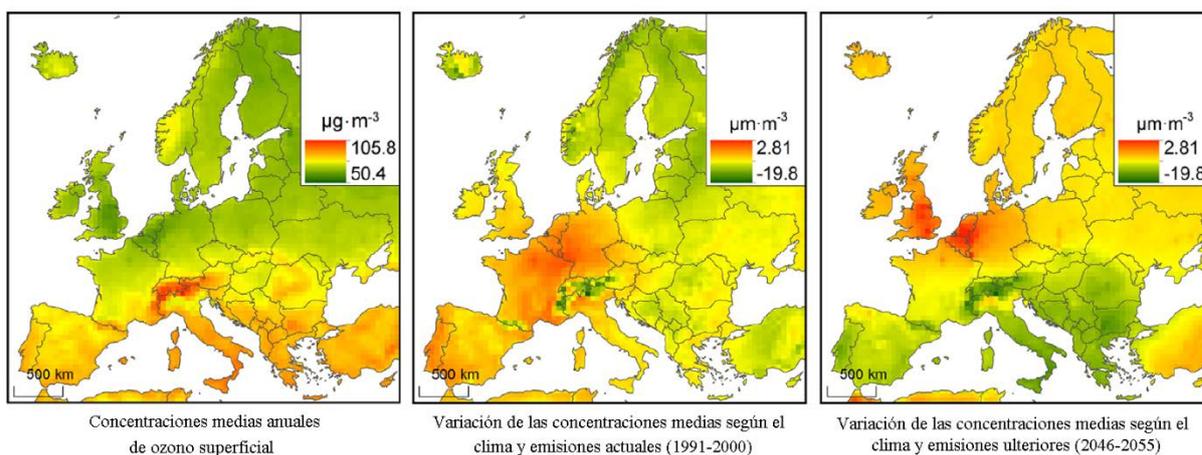


Figura 5. Estimación gráfica del mapa de Europa según la concentración del ozono superficial, atendiendo a sus emisiones y a la diversa climatología europea, adaptada de (Orru, H. et al, 2019).³³

Se prevé que las concentraciones de ozono ulteriores aumenten debido al cambio climático en Europa meridional y central y, por el contrario, disminuyan en Europa septentrional. Teniendo en cuenta la disminución de las emisiones de precursores, se pronostica que los niveles de ozono superficiales sean algo menores en el futuro en comparación con sus niveles actuales.

Como resultado, sugiere que el cambio climático podría tener un mayor efecto en los valores más excesivos de ozono que se asocian en gran medida con el aumento de las temperaturas en Europa. Este efecto se prevé incidir en mayor grado en el sur de Europa, mientras que Europa oriental se incrementa levemente.

El ozono causa actualmente 55.000 muertes prematuras anuales en Europa debido a la exposición a largo plazo, incluida una proporción de las 26.000 muertes anuales estimadas debido a exposiciones a corto plazo.³⁴ Si sólo se tiene en cuenta el impacto de un clima variable, se prevé un aumento de hasta el 11 % de la mortalidad asociada al ozono en algunos países de Europa central y meridional en 2050.

Sin embargo, por otro lado, se prevé que la disminución prevista de las emisiones de precursores del ozono se traduzca en una disminución de la mortalidad relacionada con el ozono (-30 % como promedio de la Unión Europea). Debido al envejecimiento y a la

³⁴ Doherty, R. M., M. R. Heal & F. M. O'Connor. Climate change impacts on human health over Europe through its effect on air quality. *Env. Health*, 2017, 16(1), 33-44.

creciente susceptibilidad de las poblaciones, la disminución en 2050 sería menor, de hasta -24 %.

Durante los meses de verano, los riesgos del ozono podrían combinarse con el aumento de las temperaturas, especialmente durante los períodos más calurosos y en las zonas urbanas densamente pobladas. Aunque la carga de calor es actualmente del mismo orden de magnitud que el ozono, debido al aumento de las temperaturas y a la disminución de las emisiones de precursores de ozono, la mortalidad relacionada con el calor podría ser dos veces mayor que la mortalidad relacionada con el ozono en 2050.

En el ámbito estatal, en el período de los años 2000 y 2012 aproximadamente, se constató que gran parte del territorio nacional superaba el límite legal establecido para la protección de la salud humana, denominado Valor Objetivo (VO: 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ más de 25 días al año), según se muestra en la **Figura 7**.³⁵ A partir de este mapa, podemos declarar que las zonas más rurales o aquellas donde es más difícil la dispersión del ozono tras su emisión superan este valor, teniendo en cuenta la variabilidad y el cambio climático.



Figura 7. Mapa de España que muestra la evaluación de las diferentes regiones según el valor objetivo establecido, tomado de (SGCAMAI, 2014).³⁵

³⁵ SGCAMAI. Ozono. En: *Análisis de la calidad de aire en España: evolución 2001-2012*. MAAMA, Madrid © 2014, p. 142-159.

Consecuentemente, es necesario un cambio fundamental en las acciones a corto y medio plazo, los mecanismos para afrontar la contaminación del ozono troposférico y las políticas sobre calidad del aire, en general, tanto en el ámbito europeo como estatal.

En este contexto, se deben incluir los valores límites propuestos por la OMS, basados en las evidencias científicas actuales. Un ejemplo es el valor objetivo de protección de la salud diario (octohorario, es decir, de 8 horas) de ozono, que la OMS lo reduce a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, frente a los $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que marca la ley.

Asimismo, se debe elaborar planes de mejora de la calidad del aire cuando, en determinadas zonas o aglomeraciones, los niveles de contaminantes en el ambiente superen cualquier límite o valor objetivo. Es el caso del ozono troposférico, con el fin de reducir la contaminación a los niveles de ese valor objetivo.³⁶ El desarrollo de estos planes de mejora debe coordinarse con el Plan Nacional de Calidad del Aire³⁷ en el que se debe realizar un mayor control y reducción de las emisiones del tráfico rodado y las actividades industriales.

Por una parte, las emisiones de los precursores del ozono troposférico o contaminantes primarios provienen mayoritariamente desde un punto de vista antrópico. Por otra parte, el ozono, además de fuentes biogénicas, también puede proceder de fuentes antrópicas, como se ha explicado anteriormente.

Por tanto, los sectores que las producen se encuentran regidos por legislación a partir de acuerdos internacionales como el protocolo de Kioto o el de Montreal y por organismos internacionales como la OMS, donde se persigue limitar y reducir la cantidad de estas emisiones en un determinado porcentaje teniendo como fecha límite un año ulterior concreto, para así poder preservar el medio ambiente y la capa de ozono, entre otros fines.

2.3. *Mecanismos de reacción*

No sólo hay que tener en cuenta el mecanismo de reacción del ozono por si solo como agente oxidante secundario, es decir, producto del efecto de la radiación solar sobre agentes

³⁶ Artículo 24 y Anexo XV del Real Decreto 102/2011. Artículos 16 y 17 de la Ley 34/2007 de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

³⁷ *Plan Nacional de Calidad del Aire 2017-2019 (Plan Aire II)* [en línea]. MAPAMA, Madrid © 2019.

contaminantes como los óxidos de nitrógeno (NO_x),³⁸ sino también como se descompone según el medio en el que se encuentre: fase gaseosa, fase líquida y medio fotoquímico.

2.3.1. Fase gaseosa

Tomando como referencia *Zaslowsky, J. A., et al (1960)*³⁹, el mecanismo de descomposición de ozono en fase gaseosa se describe como:



Definiendo M como una mezcla de gases en el medio que no intervienen en la reacción. Aplicando la aproximación del estado estacionario, la ecuación de velocidad de descomposición del ozono será:

$$v = \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{O}_3]^2 \cdot [\text{M}]}{k_{-1} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}] + k_2 \cdot [\text{O}_3]} \quad (26)$$

A priori, no se puede conocer el orden de reacción. No obstante, dependiendo del momento de la reacción en el que nos encontremos, podemos estimar el orden. Siguiendo esta premisa, hay dos casos particulares:

1. Al principio de la reacción existe mayor concentración de ozono, es decir, la primera etapa es la reacción determinante de la velocidad. Por tanto, en la suma del denominador (ecuación 26) se puede despreciar el primer miembro al haber en mucha menor proporción oxígeno molecular ($k_{-1} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}] \ll k_2 \cdot [\text{O}_3]$), simplificándose la ecuación de la velocidad a la siguiente expresión:

$$v = k_1 \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{M}] \quad (27)$$

Sumando los exponentes de los términos de las concentraciones, el orden de reacción es 2. Por ende, al principio, la descomposición se desarrolla como una reacción bimolecular.

³⁸ Calderón-Guzmán, D., et al. El ozono como molécula reactiva. Concepto actual. *Perinatol Reprod. Hum.*, 2000, 14(2), 115-123.

³⁹ Zaslowsky, J. A., et al. The kinetics of the homogeneous gas phase thermal decomposition of ozone. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82(11), 2682-2686.

2. Suponiendo que la segunda etapa es la etapa determinante de la velocidad, sucede de manera inversa al primer caso. El segundo miembro de la suma del denominador es mucho mayor respecto al segundo, despreciándose este último ($k_{-1} \cdot [O_2] \cdot [M] \gg k_2 \cdot [O_3]$). De esta manera, se procede a la siguiente ecuación:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [O_3]^2}{k_{-1} \cdot [O_2]} \quad (28)$$

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (29)$$

$$v = K_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[O_3]^2}{[O_2]} \quad (30)$$

De forma similar al caso anterior, restando los exponentes de los términos de las concentraciones obtenemos un orden de reacción de 1, desarrollándose la descomposición como una reacción unimolecular.

Asimismo, estos resultados coinciden de la misma manera si se aplica la aproximación de la etapa determinante de la velocidad o aproximación de equilibrio. Esta estimación considera en equilibrio aquellas etapas reversibles previas a la etapa determinante.⁴⁰

Atendiendo a este último caso, el tiempo de vida medio del ozono se define en la ecuación 31.

$$t_{\frac{1}{2}}^{O_3} = \frac{\ln 2}{k_1 \cdot [M]} \quad (31)$$

De esta forma, se puede conocer su valor teniendo en cuenta la temperatura a presión atmosférica: 160 h (25 °C), 210 s (100 °C) y 0,03 s (250 °C).⁴¹ Por ende, se evidencia la inestabilidad térmica característica de esta molécula.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el ozono se forma de manera natural en la atmósfera (medio gaseoso) a partir de la acción fotoquímica de la radiación solar. A partir de la absorción de la radiación ultravioleta de los rayos solares, se produce una ruptura del oxígeno molecular que conduce al ozono, como se expresa en las reacciones 1 y 2.

⁴⁰ Dpto. Química Física UCLM. QFIV. Tema 4. Cinética de las reacciones complejas [consulta: 8 julio 2020].

⁴¹ Oyama, S. T. Chemical and catalytic properties of ozone. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **2000**, 42(3), 279-322.



Generalmente, la mayoría de los átomos de oxígeno generados por esta radiación se encuentran en su estado fundamental ^3P , mientras que algunos se encuentran en el estado excitado ^1D .⁴² Estos últimos son los responsables de interactuar con otras moléculas de oxígeno para dar lugar al ozono.

Por otra parte, el ozono atmosférico también puede absorber esta radiación lo que conduce a su posterior descomposición. Como consecuencia, esta absorción de la radiación UV-B se convierte en energía térmica. Todo este proceso fotoquímico ocurre a unos valores relativamente bajos de longitud de onda (300-340 nm).

A estos valores de longitud de onda, se consiguen formar átomos excitados de oxígeno ^1D y moléculas de oxígeno excitadas en estado singlete $^1\Delta_g$.⁴³ Los átomos excitados vuelven a su estado fundamental mediante colisiones con las moléculas excitadas generando moléculas de oxígeno de tipo sigma singlete ($^1\Sigma_g^+$). De esta forma, además de la propia radiación ultravioleta, estas moléculas electrónicamente excitadas continúan descomponiendo el ozono. La interacción de estas moléculas con el ozono se demuestra en la reacción 38.



2.3.2. Fase líquida

En fase líquida, hay que tener en cuenta la interacción de éste con el agua, dando lugar a multitud de iones radicales y de tipo hidroxilo. Basándonos en *Staehelin, J. & J. Hoigne (1982)*⁴⁴, podemos definir un complejo mecanismo en cadena de radicales sobre la descomposición del ozono, iniciándose por la acción de un anión hidroxilo:

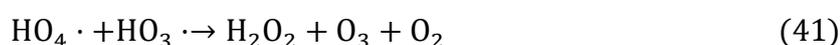
⁴² Horváth, M., et al. Ozone. En: *Topics in inorganic and general chemistry, Vol. 20*. Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier, **1985**.

⁴³ Castellano, E. & H. J. Schumacher. Cinétique de la décomposition photochimique de l'ozone dans la lumière de longueur d'onde 313 mμ. *Z. Phys. Chem.*, **1971**, 76(5-6), 258-264.

⁴⁴ Staehelin, J. & J. Hoigne. Decomposition of ozone in water: ratio of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol*, **1982**, 16(10), 676-681.



El mecanismo de propagación involucra iones radicalarios, como el anión óxido (O_2^-), y radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$). Asimismo, como balance neto, se estima de manera teórica que se destruyen dos moléculas de ozono por cada vuelta del ciclo. En las reacciones de terminación, se involucran radicales peróxidos para dar lugar al peróxido de hidrógeno, oxígeno y el propio ozono:



Como resultado, se crea un ambiente muy oxidante en el medio acuoso. Por este motivo, el ozono sirve como un excelente agente desinfectante en aguas residuales en el proceso denominado como ozonización u ozonación. En cuanto al tiempo de vida en un medio acuoso, el ozono dura en torno a 7 min.⁵

En este aspecto, un factor importante a tener en cuenta es el pH del medio, puesto que, cuanto mayor sea la alcalinidad del medio, mayor será la descomposición del ozono.⁴⁵ Además, esta descomposición también puede iniciarse por la presencia de iones metálicos o ser acelerada por la presencia de peróxidos de hidrógeno en el medio líquido.

⁴⁵ Forni, L. et al. Mechanism of the hydroxide ion-initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86(2), 255-259.

No obstante, este efecto se puede inhibir mediante la acción de agentes neutralizadores de radicales HO· como las bases conjugadas del ácido carbónico (HCO_3^- y CO_3^{2-}) o las del ácido fosfórico (HPO_4^{2-}).⁴⁶

⁴⁶ Yurteri, C. & M. D. Gurol. Ozone consumption in natural waters: effects of background organic matter, pH and carbonate species. *Ozone Sci. Eng.*, **1988**, 10(3), 277-290.

3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Como se ha descrito anteriormente, el ozono se puede formar a partir de ciertos contaminantes ambientales, aunque su generación a partir de fuentes naturales resulta más cuantiosa.⁴⁷ No obstante, las emisiones antrópicas de ozono presentan mayor peligrosidad puesto que se generan en la troposfera suponiendo un riesgo más evidente y directo sobre los seres vivos. Por esta razón, se hace necesario el desarrollo de técnicas de control de emisiones que eviten la liberación del ozono residual procedente de los sectores donde es utilizado, mayoritariamente la industria.

Asimismo, si se generaliza el uso del ozono como agente viricida en la limpieza de superficies, como así apuntan algunos estudios realizados durante la pandemia mundial del virus SARS-CoV-2, el volumen de ozono que podría ser liberado indiscriminadamente a la atmósfera supondría un importante problema.

Teniendo en cuenta este panorama, resultaría de gran interés el desarrollo de catalizadores y procesos que permitan la descomposición del ozono, evitando así su liberación a la atmósfera. Es dentro de esta temática donde se encuadra el presente TFM. Concretamente, pretende estudiar el desarrollo de catalizadores para su uso en los focos emisores de ozono que permitan su descomposición y, por ende, su emisión a la atmósfera.

Por otro lado, utilizar esta descomposición con el fin de acoplarla a la oxidación de contaminantes como los COVs o fármacos presentes en aguas residuales también puede ser de gran interés, ya que permitiría llevar a cabo la reducción de contaminantes causantes de fenómenos perjudiciales para el medio ambiente, en general, y los humanos, en particular.

Actualmente, durante estos últimos meses, se ha producido un incremento importante del uso del ozono como desinfectante. Gracias a sus propiedades viricidas, se ha utilizado recientemente para las tareas de limpieza y desinfección del SARS-CoV-2. Aunque todavía no se hayan publicado estudios sobre su eficacia en la inactivación de este patógeno viral,

⁴⁷ Zare, A. et al. Quantifying the contributions of natural emissions to ozone and total fine PM concentrations in the Northern Hemisphere. *Atmos. Chem. Phys.*, **2014**, *14*, 2735-2756.

otras investigaciones previas^{48,49,50} pronostican una alta efectividad en su eliminación debido a la eficacia mostrada con virus similares. No obstante, como ya se ha comentado, dependiendo de su concentración y la duración a su exposición, el ozono es una sustancia tóxica. Por tanto, en el espacio en el que se utilice, se ha de priorizar la protección frente a este agente desinfectante evitando su emisión a la atmósfera.

Por último, me gustaría mencionar que el presente TFM tenía como objetivo inicial el estudio experimental de la descomposición catalítica del ozono en diferentes catalizadores basados en óxido de manganeso (IV) soportado y no soportado [óxido de manganeso (IV) de alta área superficial]. Sin embargo, debido a la situación de alarma y posterior confinamiento por el SARS-CoV-2, dicho objetivo tuvo que ser modificado. Por tanto, en el presente TFM, el objetivo se centra en la preparación y caracterización de los catalizadores de manganeso ya mencionados y la revisión y discusión de los modelos cinéticos de descomposición de ozono actualmente descritos en bibliografía para catalizadores heterogéneos.

3.1. *Objetivos*

El presente TFM presenta dos objetivos principales:

- 1) Síntesis y caracterización de catalizadores de óxido de manganeso (IV) soportados y no soportados.
- 2) Revisión bibliográfica de los modelos cinéticos más significativos descritos hasta el momento en la descomposición catalítica de ozono usando catalizadores heterogéneos.

3.1.1. Objetivos didácticos

- Efectuar una búsqueda bibliográfica en diferentes fuentes tales como bases de datos, libros, artículos o presentaciones sobre un contenido científico específico.

⁴⁸ Zhang, J. M. et al. Examination of the efficacy of ozone solution disinfectant in inactivating SARS virus [J]. *Chin. J. Disin.*, **2004**, *1*.

⁴⁹ Hudson, J. B., M. Sharma & S. Vimalanathan. Development of a practical method for using ozone gas as a virus decontaminating agent. *Ozone: Sci. Eng.*, **2009**, *31*(3), 216-223.

⁵⁰ Wolf, C. et al. Proxies to monitor the inactivation of viruses by ozone in surface water and wastewater effluent. *Wat. Res.*, **2019**, *166*, 115088.

- Adaptar y redactar la información recogida de dichas fuentes en una memoria escrita.
- Presentar el tema de la memoria escrita mediante una exposición oral del trabajo realizado y debatir sobre los conocimientos adquiridos.

3.1.2. Objetivos científicos

- Sintetizar diferentes tipos de catalizadores basados en óxido de manganeso (IV).
- Caracterizar estos catalizadores mediante técnicas analíticas disponibles como TGA, DRX y área BET.
- Revisar los diferentes modelos cinéticos sobre la descomposición catalítica del ozono descritos en la bibliografía vigente.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se presenta una descripción detallada de los métodos experimentales utilizados en la síntesis y caracterización de los diferentes catalizadores que han sido estudiados en este TFM.

4.1. Síntesis de catalizadores.

4.1.1. Reactivos.

Todos los reactivos utilizados en las síntesis proceden de marcas comerciales: cloruro de manganeso (II) tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$; alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) nanopolvo Sigma-Aldrich, < 50 nm tamaño de partícula (TEM); isopropilo de aluminio [$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$] Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$; isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$; ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) Sigma-Aldrich, 99% ; permanganato potásico (KMnO_4) Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$; sulfato de manganeso (II) monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Sigma-Aldrich, 98% ; urea [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] Sigma-Aldrich, 98% ; nitrato de manganeso (II) tetrahidratado [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] Fluka, $\geq 97\%$; ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) Sigma-Aldrich, 98% ; y disolución de amoníaco (NH_3), 25% wt in H_2O . El agua utilizada en estas síntesis se empleó de calidad ultrapura mediante un sistema de purificación de agua Milli-Q[®] Tipo I para laboratorio de Merck Millipore.

4.1.2. Síntesis de óxido de manganeso (IV) soportado sobre γ -alúmina comercial ($\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$)

Se parte de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MW = 197,91 g/mol) como sal precursora de manganeso. Se procede a calcular la cantidad teórica de manganeso que se necesitará para preparar 1 g de catalizador en el que se utilizará un soporte consistente en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MW = 101,96 g/mol) en el que se incorporará un 10% en peso de manganeso (MW = 54,938 g/mol). El cálculo

de la masa de sal de manganeso necesaria para preparar 1 g de catalizador soportado se ha llevado a cabo siguiendo la metodología de (Uscategui, A., 2019):⁵¹

$$0,1 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol Mn}}{54,938 \text{ g}} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ moles Mn}$$

$$1,82 \cdot 10^{-3} \text{ moles Mn} \cdot \frac{197,91 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0,36 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

La incorporación del manganeso se llevó a cabo por impregnación húmeda a volumen de poro. Inicialmente, determinamos el volumen de poro del soporte mediante impregnación manual en un crisol ($V_p = 1,6 \text{ mL/g}$). A continuación, teniendo como base 5 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calculamos la masa de la sal de manganeso que tendremos que disolver:

$$\frac{5 \text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,4 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 2 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$2 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{197,91 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0,01 \text{ moles MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Como el precursor de manganeso se encuentra hidratado, al volumen de agua calculado hay que restarle la cantidad que se incorpora con el precursor (por cada mol de precursor hay 4 moles de agua):

$$0,01 \text{ moles MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4 = 0,04 \text{ moles H}_2\text{O}$$

$$0,04 \text{ moles H}_2\text{O} \cdot 18 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}} = 0,72 \text{ g H}_2\text{O} \cdot 1 \frac{\text{mL}}{\text{g}} \text{H}_2\text{O} = 0,72 \text{ mL H}_2\text{O}$$

Teniendo en cuenta ese volumen de agua, el volumen de poro y la cantidad de soporte, podemos cuantificar la cantidad de agua a adicionar a la sal precursora de Mn:

$$1,6 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 5 \text{ g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 8 \text{ mL} - 0,72 \text{ mL} = 7,28 \text{ mL} - 0,5 \text{ mL} = 6,78 \text{ mL}$$

El volumen final será ligeramente menor dado que tenemos en cuenta un pequeño volumen como margen de error por posibles causas de pérdida que puedan suceder en el tratamiento.

⁵¹ Uscategui Linares, A. *Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso mesoporosos y su aplicación en la descomposición catalítica de ozono*. TFM, Máster en Química Sostenible. UPV, Valencia, 2019.

Teniendo en cuenta estos cálculos, podemos llevar a cabo la síntesis comercial del óxido de manganeso (IV) soportado sobre alúmina mediante impregnación a volumen de poro.

Por una parte, en un vaso de precipitados de 100 mL se prepara la disolución acuosa del precursor (2 g en 6,78 mL de H₂O ultrapura) cuya tonalidad es rosácea. Por otra parte, en un crisol, se depositan 5 g aproximadamente de soporte. Con ayuda de una pipeta Pasteur, se va adicionando poco a poco la disolución del precursor de Mn sobre el soporte. A medida que se adiciona y con una espátula, se va apelmazando la masa viscosa resultante para que no queden restos de soporte secos.

Como resultado, obtenemos una masa viscosa blanca rosácea. La dejamos secar durante 24 horas a temperatura ambiente. Una vez seca, se reduce la muestra a polvo con un mortero, obteniendo 7,439 g de catalizador 10MnO₂/γ-Al₂O₃. Esta muestra sólida se denominará como 10MnO₂/γ-Al₂O₃-C.

4.1.3. Síntesis de óxido de manganeso (IV) sobre γ-alúmina nanofibrada (MnO₂/γ-Al₂O₃-N)

En la preparación de este catalizador se utilizará como soporte alúmina nanofibrada que se preparará como se indica a continuación:

- Mezcla A donde se mezclan 20 g de isopropóxido de aluminio, 112 g de isopropanol (142,765 mL sabiendo que su densidad es de 0,785 g/mL) y 7 g de agua ultrapura.
- Mezcla B donde se mezclan 0,114 g de ácido acético (0,1086 mL sabiendo que su densidad es de 1,05 g/mL) y 7 g de agua ultrapura.

En un matraz de fondo redondo de 250 mL, añadimos la mezcla A. En una placa calefactora con baño de silicona, agitamos esta mezcla a 80 °C a 1400 r.p.m unos minutos a reflujo. Posteriormente, adicionamos la mezcla B y dejamos durante 20 horas a 80 °C a reflujo.

A continuación, dejamos enfriar para, posteriormente, filtrar con un embudo Buchner y matraz Kitasato la masa blanca viscosa que se ha formado, utilizando un poco de isopropanol para arrastrar posibles restos residuales que se hayan quedado en el matraz de fondo redondo.

Durante 12 horas, se deja secar a 80 °C utilizando la misma placa calefactora con baño de silicona. No es necesario poner el sistema a vacío. Si se observa que no se ha secado del todo (al depositarlo sobre un crisol, con una espátula se debe observar si se deshace fácilmente cuando está completamente seco), se lleva a una estufa a 100 °C durante 10 minutos. Si aun así el sólido no se encuentra deshidratado, se procede a dejarlo en un crisol a temperatura ambiente durante un intervalo de 8 horas, aproximadamente.

También, se puede identificar fácilmente que la alúmina nanofibrada no está seca si tiene un olor característico al isopropanol, además de que el sólido no sea completamente blanco.

Una vez formado y seco el soporte, se guarda en un recipiente de plástico obteniendo una cantidad de 8,57 g. De esta cantidad, se escoge 1 g para calcular el volumen de poro manualmente. En un crisol, depositamos tal cantidad y, con una pipeta Pasteur de 3 mL de capacidad, añadimos gota a gota agua ultrapura. A medida que adicionamos el agua, se va formando una masa rígida conforme vamos mezclándola y apelmazándola con ayuda de una espátula.

Tras este procedimiento, obtenemos 2,25 mL/g de volumen de poro. A continuación, procedemos a realizar el mismo método de impregnación a volumen de poro anteriormente explicado con la excepción del cálculo de agua para disolver los 2 g de la sal precursora inorgánica para obtener el óxido de manganeso (IV):

$$2,25 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 5 \text{ g } \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ nanofibrada} = 11,25 \text{ mL} - 0,72 \text{ mL} = 11,25 \text{ mL H}_2\text{O}$$

$$11,25 \text{ mL} - 0,72 \text{ mL} = 10,53 \text{ mL} - 0,5 \text{ mL de margen de error} = 10,03 \text{ mL} \sim 10 \text{ mL}$$

Una vez obtenido, se deja secar durante 24 horas observando un material sólido blanco rosáceo. Esta muestra se denominó como MnO₂/Al₂O₃-N.

4.1.4. Síntesis de nanopartículas de MnO₂ de elevada área superficial

En este caso, sintetizaremos MnO₂ nanoparticulado. Se pretende sintetizar MnO₂ de elevada área BET siguiendo diferentes metodologías experimentales descritas en bibliografía:

- Nanopartículas de MnO₂ de 407 m²/g. Siguiendo la metodología descrita por Wang, X. *et al*, 2017⁵² se han utilizado como sales precursoras del óxido de manganeso (IV): KMnO₄ (MW = 158,03 g/mol) y MnSO₄·H₂O (MW = 169,02 g/mol). También, se utiliza CO(NH₂)₂ (MW = 60,06 g/mol) que actuará como agente formador de una interfase acuosa donde ocurre la síntesis del catalizador de forma metaestable.

Las cantidades a adicionar de cada compuesto las calculamos a partir de la cantidad de sustancia que se nos indica en el artículo³:

$$\text{Cantidad masa adicionar (CO(NH}_2)_2) = 0,246 \text{ mol} \cdot 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 14,77476 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad masa adicionar (MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O)} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,3042 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad masa adicionar (KMnO}_4) = 0,2 \text{ M} \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 158,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,1896 \text{ g}$$

En un vaso de precipitados de 50 mL, adicionamos las cantidades calculadas de urea y de sulfato de manganeso (IV) monohidratado. Las mezclamos con 15 mL de agua ultrapura. La disolución resultante tiene una tonalidad blanca. Se adiciona gota a gota un volumen de 6 mL de la disolución de permanganato potásico 0,2 M ya preparada.

Una vez mezclado todos los reactivos, se observa una disolución marrón. Se deja durante 24 horas a temperatura ambiente y sin agitación, obteniendo un precipitado negro y una disolución transparente. Posteriormente, en un vial de centrifugadora, se lleva a centrifugación durante aproximadamente 15 minutos a una velocidad de 2000 r.p.m. Si el equipo no está disponible, se deposita el vial en un vaso pequeño de precipitados y se deja reposar el precipitado durante aproximadamente 20 días.

Se observa en el vial dos fases: una fase líquida y una fase sólida negra (**Figura 9a**). Esta última se filtra y se lava con agua ultrapura y etanol 3 veces alternativamente (**Figura 9b**). Una vez lavada, se lleva a un crisol donde se procederá a su secado en una estufa a 60 °C durante 20 horas. Finalmente, una vez seco, se lleva a molienda con ayuda de un mortero, obteniendo un polvo negro de 0,271 g de MnO₂. A esta muestra de MnO₂ preparada de esta manera se le ha denominado MnO₂-407.

⁵² Wang, X. *et al*. Synthesis of high surface area mesoporous MnO₂ via a “metastable” aqueous interfacial reaction. *J. Coll. Int. Sci.* **2017**, 503, 76-85.

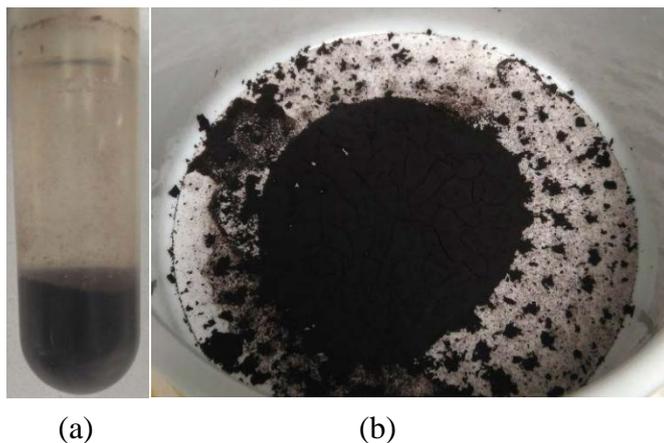


Figura 8. (a) Sistema bifásico en vial de centrifugadora; (b) catalizador de MnO_2 de tonalidad negra después del lavado con agua y etanol.

- Nanopartículas de MnO_2 de $525 \text{ m}^2/\text{g}$. Teniendo como ejemplo la metodología de Frey, K. et al, 2012⁵³, preparamos dos disoluciones:

- o Mezcla A. En un vaso de precipitados de plástico de 1000 mL, disolvemos 3,143 g de nitrato de manganeso (II) tetrahidratado (MW = 251,01 g/mol) en 250 mL de agua ultrapura.
- o Mezcla B. En un vaso de precipitados de pyrex de 500 mL, disolvemos 1,350 g de ácido oxálico (MW = 90,03 g/mol) en 250 mL de agua ultrapura.

A continuación, las conjuntamos en el recipiente de la mezcla A mediante agitación vigorosa a temperatura ambiente. Posteriormente, ajustamos a pH neutro con amoníaco (MW = 17,03 g/mol) con ayuda de un pHmetro. Para esta neutralización, se utilizó 1,2 mL de NH_3 aproximadamente.

A continuación, con ayuda de una placa calefactora que contiene un agitador magnético, se deja precipitar mediante una agitación suave (600 r.p.m aproximadamente) durante 40 minutos, sabiendo que el tiempo de inducción es de entre 3 y 5 minutos. Se filtra con embudo Buchner y matraz Kitasato con sistema a vacío y se lava con agua ultrapura 3 veces. Obtenemos un material sólido húmedo de color marrón claro.

⁵³ Frey, K. et al. Nanostructured MnO_x as highly active catalyst for CO oxidation. *J. Catal.*, **2012**, 287, 30-36.

Se seca en una estufa a 70 °C durante un período comprendido entre 8 y 12 horas. Posteriormente, se deja a temperatura ambiente durante 48 horas. Una vez seco, el oxalato de manganeso (MnC_2O_4) se lleva a un sistema de calcinación en flujo.

Los parámetros a establecer para realizar correctamente esta técnica son los siguientes:

- Velocidad de calentamiento: 3 K/min.
- Valor límite de temperatura: 633 K.
- Caudal de flujo: 50 mL/min.
- Flujo: 10 % de O_2 en gas inerte (Ar).

Una vez que se alcanza el valor de temperatura máxima, se mantiene la muestra a esa temperatura durante 20 minutos más en el horno de calcinación en flujo. Finalmente, cuando se encuentre calcinada, se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente, pero manteniendo un flujo constante de N_2 de 50 mL/min. Con estos datos, determinamos una rampa de calentamiento y, en consecuencia, la duración del experimento (**Figura 10**) a partir de los siguientes cálculos:

$$\Delta T = 633 \text{ K} - 298 \text{ K} = 335 \text{ K}$$

$$\Delta T = v_c \cdot t$$

$$t = \frac{\Delta T}{v_c} = \frac{335 \text{ K}}{3 \text{ K/min}} = 111,67 \text{ min} + 20 \text{ min} = 131,67 \text{ min} \sim 2\text{h } 12 \text{ min}$$

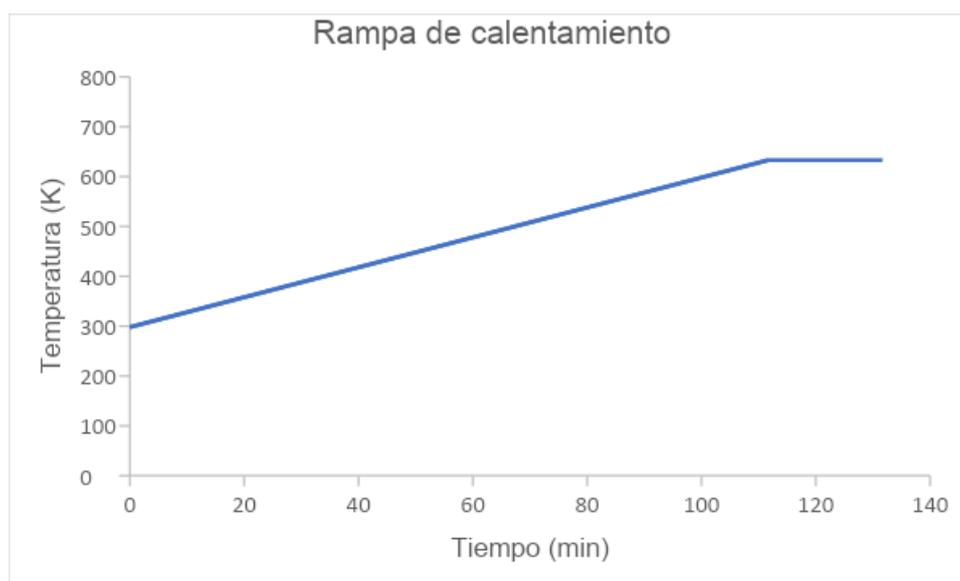


Figura 9. Representación gráfica de la rampa de calentamiento, teniendo como base literatura bibliográfica.⁵³

A la muestra de MnO_2 así preparada se le ha mencionado como MnO_2 -525.

4.2. *Técnicas de caracterización de catalizadores*

Como se mencionó anteriormente en el resumen, para el análisis de las propiedades de los catalizadores sintetizados en el laboratorio utilizaremos diferentes técnicas. Aquellas que nos proporcionan información sobre el estado del catalizador, estructura cristalina y área superficial específica son principalmente TGA, XRD y BET.

4.2.1. Análisis termogravimétrico

El análisis gravimétrico es una modalidad del análisis térmico por el que se estudia la pérdida de masa de la muestra sólida conforme aumenta la temperatura. Frecuentemente, se suele realizar cooperativamente junto con DTA y DSC.

De esta manera, proporciona información sobre las transformaciones que se han producido, como las transiciones vítreas, la cristalización, la fusión o la sublimación. El área de un pico representa el cambio en la entalpía del proceso y no se ve afectada por la capacidad calorífica de la muestra.

Por otro lado, DSC mide los cambios calorimétricos en los procesos de pérdida de masa de la muestra sólida. Nos proporciona información sobre el carácter exotérmico o endotérmico de cada uno de los procesos donde se produce la pérdida de masa y, por tanto, información termodinámica de las transformaciones.

Este análisis se realizó en aquellos catalizadores sintetizados que no fueron previamente calcinados por lo que no se hicieron termogramas de las nanopartículas de MnO_2 de gran área superficial, puesto que se estimó que, tras calcinarlos, se obtiene óxido de manganeso (IV), respectivamente.

Por consiguiente, sólo se estudiaron por TGA los catalizadores soportados con 10 % en peso de manganeso (tanto comercial como nanofibrada).

El procedimiento de preparación de muestras para TGA consiste en pesar entre 50-100 mg de catalizador en un tubo Eppendorf de 2 mL de capacidad máxima. Mediante una solicitud al técnico encargado de manejar y manipular el equipo de análisis térmico, se

realiza este análisis atendiendo a las condiciones que se imponen tales como la temperatura máxima límite y de gas, siendo en este caso 900 °C, para permitir la formación de la fase γ -Al₂O₃ del soporte dado que no funde a este valor de temperatura; y al contenido de elementos químicos metálicos como el Ni, Co, Be y Cu en la muestra.

Posteriormente, el termograma fue diseñado a partir del equipo de análisis térmico simultáneo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 mediante el tránsito de un caudal térmico de 10 K/min, iniciándose desde temperatura ambiente (25 °C) hasta la temperatura límite (900 °C), sobre el catalizador soportado. Se estableció un tiempo de duración alrededor de 90 min en una atmósfera relativamente oxidante (O₂, N₂). Además, los soportes de muestras son fácilmente intercambiables para poder adaptar el sistema a distintas aplicaciones, con el fin de emplearlo en medidas de TG, TG-DTA y TG-DSC. Los termogramas resultantes serán comentados posteriormente.

4.2.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X estudia la estructura cristalina de la muestra sólida mediante la incidencia de una radiación de rayos X sobre la superficie del material, midiendo la radiación difractada.

Gracias al software informático de X'Pert HighScore Plus, podemos distinguir los picos que corresponden a cada compuesto presente en nuestra muestra gracias a los patrones de referencia de la base de datos del programa.

La difracción de rayos X se efectuó mediante un difractómetro PANalytical CUBIX con radiación monocromática de CuK α , disponible en el centro de investigación del ITQ y que trabaja a temperatura ambiente. Por otra parte, los difractogramas se anotaron en un intervalo angular entre $0^\circ < 2\theta < 90^\circ$ con el método “ZZfastRietveld” el cual disminuye la influencia de la fluorescencia intrínseca del manganeso en el análisis. Esta difracción aplicada a muestras en polvo nos permite identificar la muestra sólida, además de su grado de pureza y cristalinidad. El procedimiento seguido fue el siguiente: en un portamuestras cilíndrico fino, se añade una pequeña cantidad de la muestra sólida pulverizada y seca de tal manera que no rebose la pequeña cavidad cilíndrica ubicada en el centro del portamuestras. Con ayuda de un portaobjetos, la muestra es compactada en dicho hueco.

Una vez compactada, los posibles restos de muestra sólida que sobresalgan se limpian con el objetivo de evitar posibles daños al equipo difractor.

Finalmente, se establecen los parámetros informáticos de la medida para que, de forma automatizada, se analice la muestra sólida. Los espectros resultantes serán comentados posteriormente.

4.2.3. Adsorción-desorción de N₂. Área BET.

Las propiedades texturales del catalizador, como el área superficial o el volumen de poro, se determinan mediante isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno molecular a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2000 disponible en el ITQ.

El área superficial es un parámetro que permite conocer la superficie activa del material, aquella que se pone en contacto con el reactivo y dónde se hallan los centros activos en los que ocurrirá la reacción. En este caso, el método empleado para determinar el área superficial es el método BET.

Esta técnica consiste en un proceso de adsorción/desorción de nitrógeno molecular, sobre la superficie del catalizador. Se hace pasar un caudal de flujo de N₂ a través del material sólido y se mide la variación de presión resultante en condiciones isotérmicas. Como resultado, se obtiene la cantidad de gas que ha sido adsorbido por el material sólido. A partir de estos resultados, se diseña una curva característica de las isothermas de adsorción, representando el volumen adsorbido por el catalizador frente al cambio de presión en la fase gas. De esta manera, se puede determinar la distribución de radios del adsorbente, hallando así el tamaño y el volumen de los poros de nuestro material.

5. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. Caracterización por TG

En la Figura 11 se muestran los resultados de TG obtenidos con las muestras $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ y $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$.

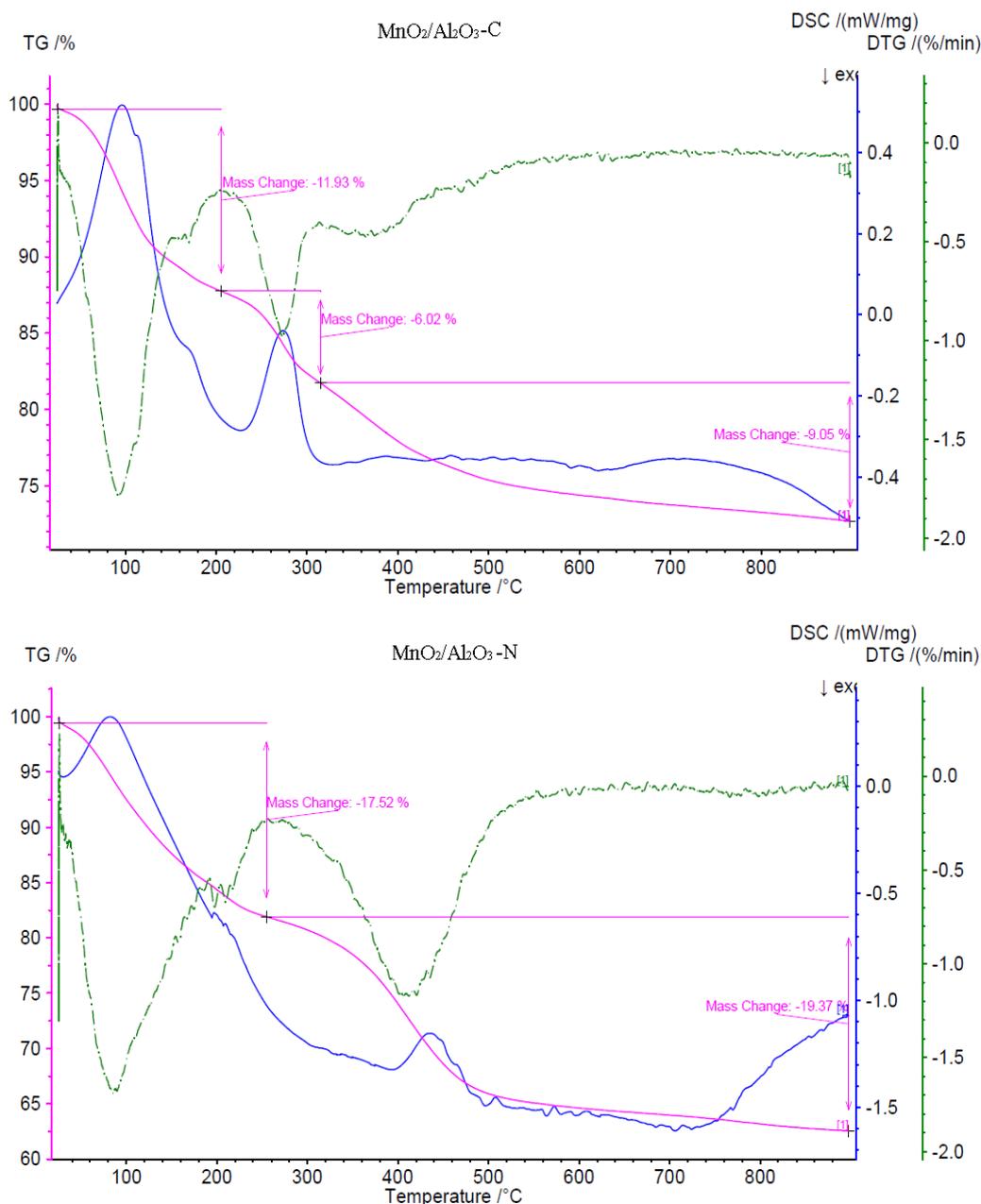


Figura 10. Termogramas de los catalizadores soportados de óxido de manganeso (IV), detallando el análisis de TG con el porcentaje de masa perdido (rosa) y los análisis de DSC (azul) y DTG (verde).

Como se puede ver ambas muestras presentan perfiles de pérdida de masa parecidos, indicando que los procesos fisicoquímicos que ocurren durante el calentamiento son similares en ambos catalizadores.

Las diferencias observadas en la intensidad de los picos asociados a la de pérdida de masa entre ambas muestras se explica por la diferente cantidad de masa utilizada para el TGA, pues para el catalizador basado en alúmina comercial ($\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) se utilizaron 28,0980 mg, mientras que, para el soporte basado en alúmina nanofibrada ($\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N}$), se emplearon 15,7054 mg. En la **Tabla 2**, se resumen tanto los porcentajes de pérdida de masa como la temperatura a la que aparecen el máximo de los picos asociados a dicha pérdida de masa.

Tabla 2. Comparación de los datos termogravimétricos, procedentes del TG, de cada catalizador soportado obtenidos a partir de los termogramas.

Máximo del pico $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (°C)	Porcentajes de pérdida de masa (%)		Máximo del pico $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N}$ (°C)
	$\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	$\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N}$	
100	11,93	17,52	100
280-350	15,07 (6,02+9,05)	19,37	420

Resultados de TG para el catalizador $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$

El TG del catalizador $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ muestra una primera pérdida de masa de 3,35 mg en el intervalo de temperaturas de 0 °C a 200 °C, el cual se asocia a la pérdida de agua presente en el catalizador. La segunda pérdida de 1,69 mg, en el rango de temperaturas entre 200-310 °C se asocia a la descomposición del precursor de manganeso utilizado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).⁵⁴ Por tanto, estaría relacionada con la salida de cloro y la formación del óxido de manganeso (IV) correspondiente.

⁵⁴ Zendejdel, M. et al. Dispersion and solid-state ion exchange of VCl_3 , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ onto the surface of NaY zeolite using microwave irradiation. *J. Por. Mat.*, **2005**, 12(2), 143-149.

Por último, aparece una pequeña pérdida de 2,54 mg, en el rango de temperaturas de 300 °C a 500 °C, que también se relaciona con la descomposición del precursor del manganeso probablemente con diferente interacción con la alúmina.

Atendiendo al DTG entre 0 °C y 200 °C, el pico del catalizador soportado sobre la alúmina comercial se puede ver que presenta un perfil más estrecho y agudo que el presentado por el catalizador basado en alúmina nanofibrada. Este resultado parece indicar que las moléculas de agua presentes en este catalizador se encuentran más débilmente adsorbidas.⁵⁵ Este hecho también podría indicar que las moléculas de agua adsorbidas en el catalizador preparado con alúmina comercial presentan un menor impedimento para su evaporación, lo que podría estar relacionado, además, con la diferente morfología que presenta el soporte de alúmina (nanofibras).

Resultado de TG para el catalizador MnO₂/γ-Al₂O₃-N

El TG del catalizador MnO₂/γ-Al₂O₃-N muestra dos pérdidas de masa principales:

- 1) La primera pérdida de 2,75 mg aparece en el intervalo de temperaturas de 0 °C a 250 °C, el cual se asocia a la pérdida de agua presente en el catalizador.
- 2) La segunda pérdida de 3,04 mg, en el rango de temperaturas entre 250-900 °C se asocia a la descomposición del precursor de manganeso.

Atendiendo al DTG de la primera pérdida de masa, el pico endotérmico indica la evaporación del agua del catalizador soportado. La anchura del pico es mayor que la presentada por la muestra de alúmina comercial, lo que podría explicarse, como ya se ha indicado antes, por la diferente morfología que presenta ambas alúminas. Concretamente, las nanofibras parecen retener más el agua que la morfología granular de la alúmina comercial.

Las principales conclusiones que se pueden extraer de los resultados termogravimétricos son:

- 1) Ambas muestras presentan perfiles de pérdida de masa similares, indicando que los procesos fisicoquímicos que tienen lugar durante el calentamiento son similares.

⁵⁵ Ghaemi, M. et al. Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO₂ as supercapacitor electrode: Effects of physisorbed water and proton conduction. *Electro. Acta*, **2008**, 53(14), 4607-4614.

2) La descomposición del precursor $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ parece tener lugar a temperaturas más bajas en el catalizador preparado con alúmina comercial (máximos a 280 y 320 °C, frente a 420 °C para la alúmina nanofibrada). Este resultado sugiere que la morfología del soporte parece tener cierta influencia sobre los procesos que llevan a la liberación del cloro durante el proceso de calentamiento. Estas diferencias podrían traducirse en un comportamiento catalítico diferente de las muestras aquí estudiadas durante la reacción de descomposición de ozono.

5.2. Caracterización por Rayos X y área BET.

En las **Figura 11** y **12**, se presentan los difractogramas de rayos X de los catalizadores de óxido de manganeso (IV) soportado sobre alúmina comercial y alúmina nanofibrada. En la **Figura 11**, se muestran las fases correspondientes del MnO_2 (20,17°, 28,680°, 42,82°, 46,11°, 59,39°, 63,39°, 72,41°, 83,21°; Cod. Ref: 01-071-0071). En esta Figura 11 también se presenta el difractograma de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, con el fin de comparar y diferenciar los picos de difracción correspondientes al soporte de los correspondientes al catalizador soportado.

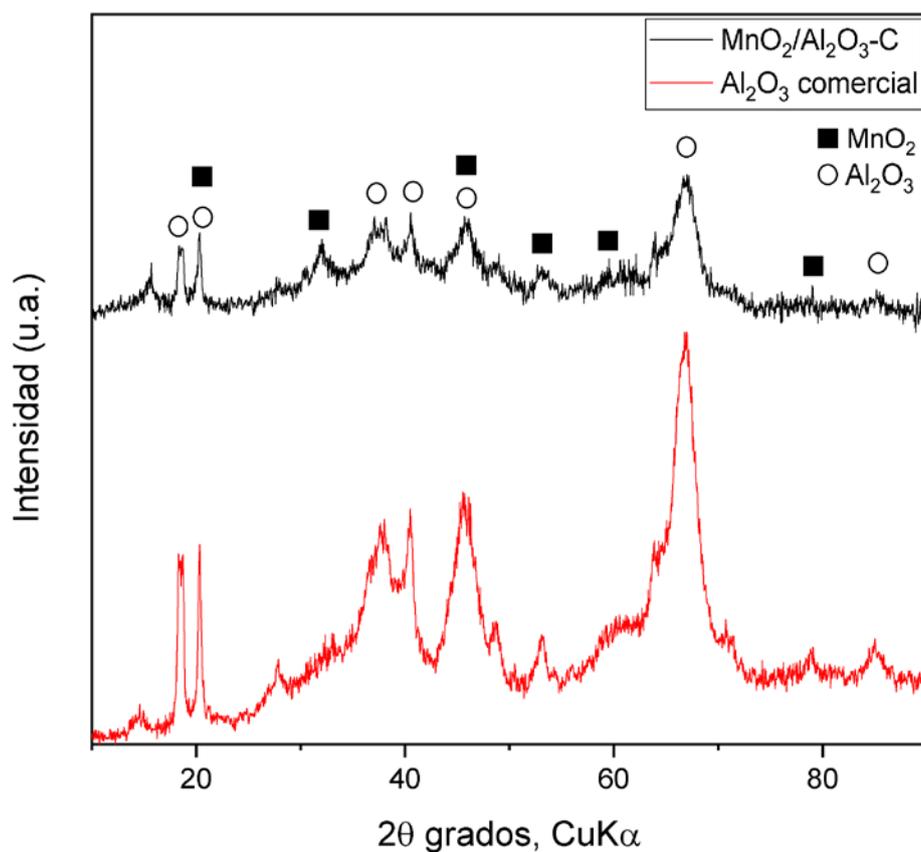


Figura 11. *Difractograma de la muestra sólida $MnO_2/\gamma-Al_2O_3-C$.*

Asimismo, en la **Figura 12** se señalan las fases correspondientes al MnO_2 (28,64°, 37, 31°, 42,76°, 56,59°, 59,30°, 72,19°, 72,30°; Cod. Ref: 01-081-2261) y de la $\gamma-Al_2O_3$ nanofibrada que, al igual que en la anterior figura, pretende comparar y diferenciar el catalizador del soporte.

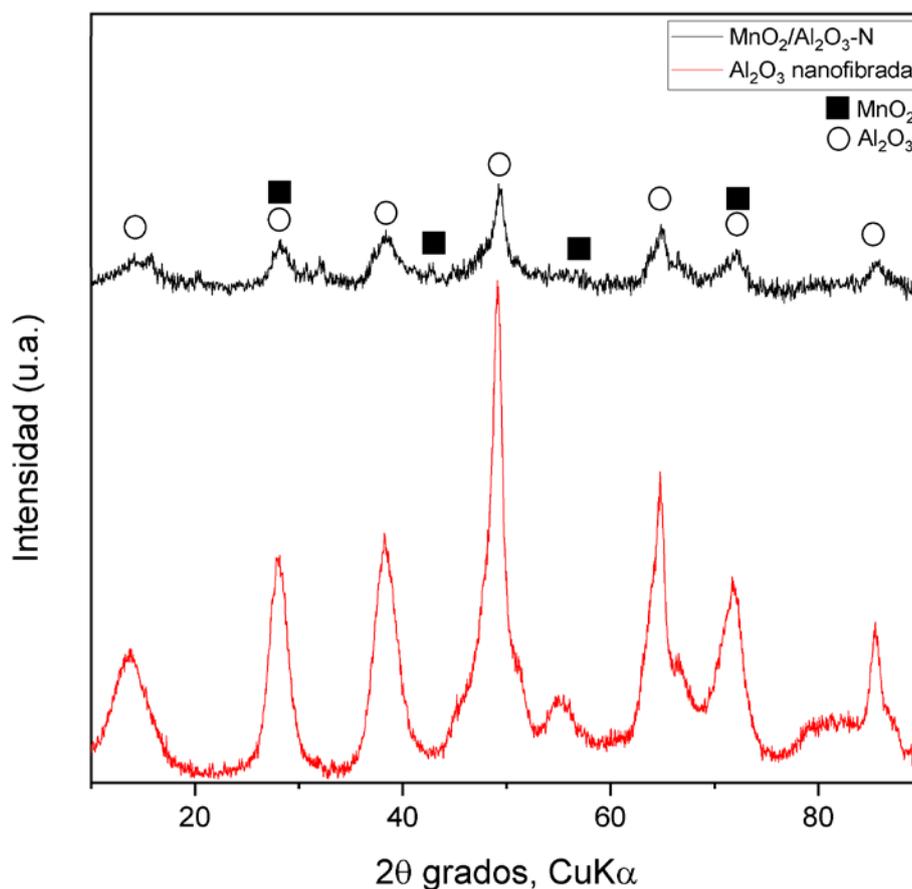


Figura 12. *Difractograma de la muestra sólida MnO_2/Al_2O_3-N .*

Como se ha mencionado, en los difractogramas representados, se muestran los picos característicos del MnO_2 (círculos) y del soporte basado en $\gamma-Al_2O_3$ (cuadrados). Como se puede ver, no resulta fácil distinguir los picos de óxido de manganeso debido a la naturaleza amorfa del soporte y a que varios de los picos de difracción más representativos del MnO_2 coinciden con los del soporte. No obstante, la comparación de dichos difractogramas con el patrón proporcionado por la base de los datos del X'Pert Highscore Plus indica claramente la presencia de dicho óxido. Por tanto, según el resultado de esta técnica, se puede confirmar que los catalizadores están compuestos por una mezcla de MnO_2 y $\gamma-Al_2O_3$, tal y como se esperaba.

En cuanto a los óxidos de manganeso nanoparticulados, sus espectros de DRX se presentan en la **Figuras 13 y 14**.

En la Figura 13 se muestra el DRX de la muestra MnO_2-407 (Figura 13b) y su correspondiente patrón (Figura 13a).

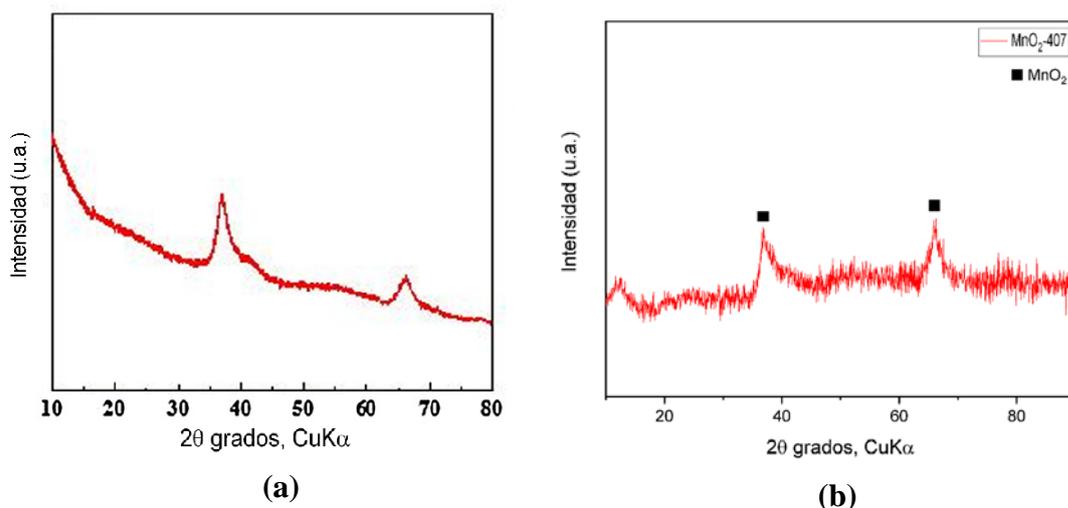


Figura 13. Comparación entre difractogramas basados en el catalizador de óxido de manganeso (IV): (a) adaptado de (Wang, X., 2017)⁵²; y (b) procedente de la muestra sólida MnO₂-407.

Comparando el difractograma patrón (tomado de Wang *et al*⁵²) con el obtenido para la muestra MnO₂-407, podemos concluir que el óxido de manganeso (IV) ha sido correctamente sintetizado.

El área BET de la muestra MnO₂-407 también ha sido determinada. El resultado obtenido de 111,25 m²/g, sugiere que, aunque la muestra corresponda a MnO₂, el tamaño de las nanopartículas probablemente sea mayor de lo deseado, ya que se aleja bastante del valor teórico esperado (407 m²/g).

En la Figura 14 se muestra el DRX patrón (Figura 14a) y el obtenido para la muestra MnO₂-525 (Figura 14b).

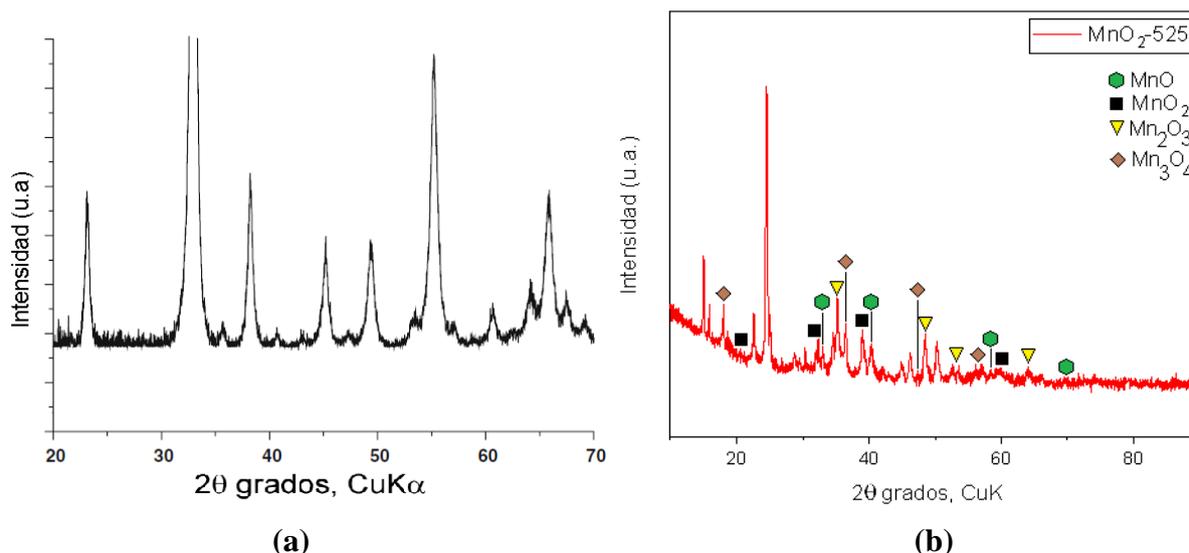


Figura 14. Comparación entre difractogramas basados en el catalizador de óxido de manganeso (IV): (a) adaptado de (Frey, K. et al, 2012)⁵³; y (b) procedente de la muestra sólida MnO₂-525.

En este caso, aparecen multitud de picos de difracción correspondientes a fases cristalinas relacionadas con diferentes óxidos de manganeso (MnO_x). Comparando el difractograma de la Figura 14b con el patrón (Figura 14a, tomado de Frey *et al.*⁵³), podemos concluir que en este caso el material no ha sido correctamente sintetizado.

Con la ayuda de la base de datos del X'Pert Highscore Plus, se ha podido detectar la presencia de varios tipos de óxidos de manganeso como: **MnO** (34,65°, 40,23°, 58,20°, 69,54°, 73,11°, 86,91°; Cod. Ref.: 01-072-1533), **Mn₂O₃** (23,71°, 32,29°, 35,60°, 40,61°, 53,21°, 64,18°; Cod. Ref.: 00-033-0900), **Mn₃O₄** (18,09°, 31,89°, 36,27°, 38,32°, 39,24°, 47,81°, 49,18°, 84,29°, 90,04°; Cod. Ref.: 00-016-0350) y **MnO₂** (19,11°, 21,87°, 35,21°, 38,84°, 46,18°, 48,65°; Cod. Ref: 00-011-0055).

Asimismo, el valor de área BET determinado para esta muestra es de 27,63 m²/g, muy por debajo de lo esperado (525 m²/g). Por tanto, queda claro que la muestra preparada siguiendo la metodología descrita por (Frey *et al.*, 2012)⁵³ no ha sido correctamente sintetizada

Las conclusiones que se derivan de la caracterización por DRX son las siguientes:

- 1) La síntesis de los catalizadores soportados se ha realizado correctamente, como lo demuestra la presencia de los picos de difracción correspondientes a la fase de MnO₂.
- 2) La síntesis de la muestra MnO₂-407 parece haberse realizado correctamente, como lo demuestra la comparación del DRX de la muestra sintetizada con el DRX de su

correspondiente patrón. Sin embargo, su síntesis debe ser revisada, ya que el área BET que presenta esta muestra (111,25 m²/g) se encuentra todavía muy alejada del valor esperado (404 m²/g).

3) La síntesis de la muestra MnO₂-525 debe ser revisada ya que tanto el DRX como el área BET nos indican que este material no ha sido correctamente sintetizado.

6. MODELO CINÉTICO-TEÓRICO

Desafortunadamente, debido a la situación de alarma provocada por el SARS-CoV-2, no fue posible continuar con la caracterización prevista (SEM, TEM, AQ, etc) y los estudios de reacción en la descomposición de ozono. Del mismo modo, tampoco se pudo llevar a cabo el estudio mecanístico previsto sobre el catalizador que resultase más ventajoso. Por lo tanto, y teniendo en cuenta la situación excepcional, se decidió llevar a cabo una revisión bibliográfica sobre los mecanismos de reacción descritos hasta el momento en la descomposición catalítica del ozono.

En general, la relación entre los datos cinéticos de una reacción y su modelo mecanístico es unívoco.⁵⁶ Teniendo como modelo el mecanismo, se puede derivar una expresión o ecuación de la velocidad de reacción, junto con los datos cinéticos obtenidos experimentalmente, proporcionando información suficiente para establecerla.

Aunque la reacción global de descomposición del ozono es general para cualquier proceso, el mecanismo de reacción catalítico puede diferir según determinadas características a tener en cuenta durante el desarrollo de la reacción. Por este motivo, tener como base un modelo mecanístico teórico nos permite exponer el modo en que ocurre. Sin embargo, sería necesario un estudio experimental para poder optimizar dicho modelo.

6.1. *Catalizadores efectivos para esta reacción*

Desde un punto de vista tecnológico, el problema de la descomposición del ozono es importante. Este inconveniente radica mayoritariamente en la generación antrópica procedente de multitud de equipos, aunque también la generación natural de ozono conlleva sus riesgos. Por ejemplo, en las cabinas de los aviones, el aire exterior debe ser purgado de ozono antes de que pueda circular por el interior de la aeronave, dada la altura elevada a la que se encuentran durante el vuelo.⁵⁷

⁵⁶ Dumesic, J. A. et al. *The microkinetics of heterogeneous catalysis*. Washington D.C.: ACS Prof. Refer. Book, **1993**.

⁵⁷ Heck, R. M. et al. Commercial development and experience with catalytic ozone abatement in jet aircraft. *Catal. Today*, **1992**, 13(1), 43-58.

En ambientes de oficina, el aire de refrigeración de las fotocopiadoras e impresoras láser transporta grandes cantidades de ozono generado por los procesos de descarga eléctrica mediante el efecto corona,⁵⁸ y debe ser tratado antes de su emisión. Del mismo modo, aquellos equipos de esterilización, desodorización y tratamiento de aguas residuales también deben reducir sus niveles de ozono.⁵⁹

Asimismo, debido a la situación a escala mundial producida por el virus SARS-CoV-2, el ozono se está utilizando como agente desinfectante, incrementando consecuentemente sus emisiones. Eventualmente, esta situación puede comprender efectos muy negativos si se extiende su uso y no se controla su emisión de manera indiscriminada.

Siguiendo esta línea, se ha investigado varios materiales que permiten acelerar su descomposición. Uno de los primeros estudios se centró en la captura del ozono en la superficie de estos materiales para después tratarlo correctamente. En este ámbito, el carbono activo y las zeolitas se han empleado como filtros de adsorción, pero la necesidad de sustituirlos asiduamente atrajo el interés por otro tipo de filtros que, junto a la adsorción, llevaban a cabo la descomposición catalítica del ozono.⁶⁰

Debido a la necesidad del tratamiento del aire para la ventilación, los filtros deben funcionar a temperatura y presión ambiente, en presencia de vapor de agua y a altas valores de flujo. El diseño de los sistemas catalíticos comerciales se ha regido por estos parámetros prácticos.

Otro de los motivos es el coste económico relativamente alto del ozono por lo que, una de sus aplicaciones se orienta para la producción de productos químicos o sustancias de alto valor añadido. Entre sus aplicaciones, la más prometedora es el tratamiento de corrientes gaseosas o de aire contaminadas que contienen COV. La concentración de contaminantes es generalmente baja, por lo que sólo se necesitan pequeñas cantidades de ozono.

En general, la reacción de descomposición catalítica del ozono puede clasificarse como homogénea o heterogénea dependiendo de si implica especies reactivas en un medio fluido o sustancias sólidas separadas en fase del fluido. En algunos casos, puede funcionar un

⁵⁸ Tipayarom, A. & D. Tipayarom. Ozone level emitted from photocopiers and its exposure. *Int. Conf. Environ. Comput. Sci.*, **2011**, 19, 42-47.

⁵⁹ Weber Jr, W. J. & F. E. Bernardin Jr. *Control of organic substances in water and wastewater*. EPA-600/8-83-011, ORD, USEPA, Washington D.C., **1983**.

⁶⁰ Dhandapani, B. & S. T. Oyama. Gas phase ozone decomposition catalysts. *App. Catal. B: Environ.*, **1997**, 11(2), 129-166.

mecanismo híbrido que combine elementos de ambos. Por ejemplo, un material sólido utilizado en solución puede estar en equilibrio con un componente disuelto, o una reacción de superficie puede dar lugar a radicales en fase gaseosa que reaccionan mediante mecanismos en cadena.

Es importante destacar que la reactividad del ozono es muy alta, por lo que la oxidación puede producirse cerca de la temperatura ambiente tanto para las corrientes líquidas como para las gaseosas. Como resultado, se obtiene un ahorro esencial de energía, ya que estas corrientes no necesitan ser calentadas para, posteriormente, ser enfriadas.

En la destrucción de COV con ozono, la selectividad puede no parecer importante, ya que la reacción deseada es la oxidación completa de los compuestos. No obstante, en muchos casos en que no se utilizan catalizadores, la oxidación no es total por lo que se forman productos que no están completamente mineralizados. Por ejemplo, los ácidos oxálico, glioxílico y acético en solución y el acetaldehído en la fase gaseosa no pueden oxidarse completamente sólo con el ozono.

Cuando la oxidación de compuestos orgánicos no es completa, se produce CO. Si las concentraciones de COV en las corrientes contaminadas son bajas, es posible la producción de CO, pero a concentraciones por debajo de los niveles regulados. De lo contrario, es necesario diseñar catalizadores para una mayor oxidación de CO a CO₂.

Una cuestión que debe considerarse en el uso del ozono es que se trata de una sustancia tóxica, y debe evitarse cualquier emisión. Un sistema catalítico para la eliminación del ozono debe tener la capacidad de descomponer la porción no utilizada o no convertida del ozono. Esto puede lograrse colocando otro catalizador al final del lecho donde se deposita el catalizador principal o reaccionando el ozono con carbono activo.⁶¹

Por último, se ha investigado multitud de materiales en la reacción de descomposición del ozono como el carbono activo,⁶² el gel de sílice, la alúmina, el cloruro de sodio, la calcita y el óxido de manganeso (IV),⁶³ entre otros. No obstante, los estudios llevados a cabo por

⁶¹ Stephens, S., M. J. Rossi & D. M. Golden. The heterogeneous reaction of ozone on carbonaceous surfaces. *Inter. J. Chem. Kinet.*, **1986**, 18(10), 1133-1149.

⁶² Rakitskaya, T. L. et al. Kinetics of ozone decomposition on activated carbons. *Kin. catal*, **1994**, 35(1), 90-92.

⁶³ Dhandapani, B. & S. T. Oyama. Kinetics and mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. *Chem. Lett.*, **1995**, 413-414.

(Imamura, et al, 1991)⁶⁴, demuestran que los óxidos semiconductores tipo p son los materiales más activos para la descomposición catalítica del ozono, como se detalla en la **Figura 8**.⁵⁰ Entre estos óxidos, el que presenta mayor actividad y selectividad es el óxido de manganeso (IV).

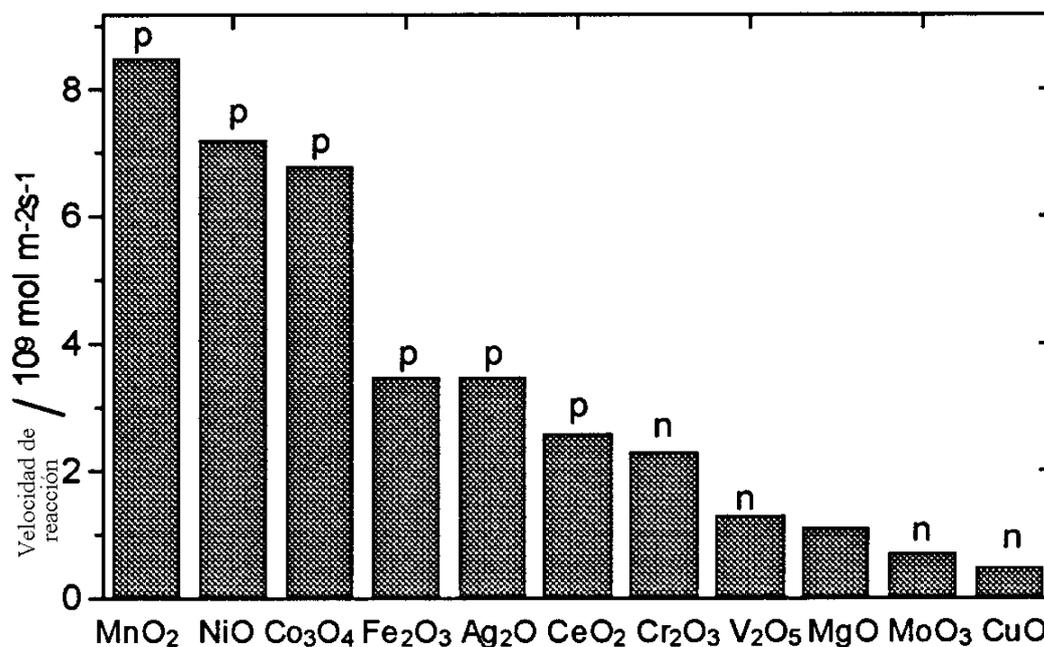


Figura 65. Correlación entre actividad catalítica y conductividad eléctrica de óxidos metálicos tipo p y n mediante mediciones del efecto Hall, adaptada de (Dhandapani, B. & S. T. Oyama, 1997).⁵⁰

6.1.1. Óxido de manganeso (IV) como catalizador

A partir de estos estudios, se empezó a investigar con metales que diesen un alto rendimiento y mantuviesen una buena actividad catalítica, además de evitar problemas de difusión y que permitiesen una correcta adsorción del ozono.

Al principio, varios estudios emplearon metales nobles de transición como el platino, el paladio, el rodio o el cerio.⁶⁵ Sin embargo, debido al elevado coste económico que conlleva su uso, se optó por sintetizar compuestos más asequibles, los óxidos metálicos, como aquellos de Mn, Ni, Co, Zn, Ag, Ni, Fe y Cu. También se estudió el soporte para estos

⁶⁴ Imamura, S. et al. Decomposition of ozone on a silver catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30(1), 217-221.

⁶⁵ Muroi, T. Role of precious metal catalysts. En: *Noble Metals*. Rijeka, Croacia: InTech, **2011**, pp. 301-335.

óxidos, eligiéndose aquellos que proporcionasen un valor elevado de área superficial específica, como γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ y ZrO₂.

Gracias al estudio llevado a cabo por *Dhandapani, B. & S. T. Oyama (1995)*⁶³, se postuló que el óxido de manganeso soportado sobre alúmina en fase sólida tipo γ proporcionaba relativamente buena conversión, selectividad y rendimiento. Un estudio posterior, según *Radhakrishnan, R. et al (2001)*⁶⁶, evidenció estos resultados.

En este artículo, se demuestra una gran dispersión del óxido metálico gracias a los soportes utilizados (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ y ZrO₂). Además, se comparan estos soportes, destacándose la alúmina como el soporte más adecuado dado que permite mayor índice de coordinación del centro metálico con los átomos de oxígeno y una mayor transferencia electrónica entre las especies adsorbidas con el centro activo, permitiendo un mayor grado de adsorción del ozono.

Por último, otros estudios han constatado que este óxido metálico se utiliza como catalizador para su aplicación en diversas reacciones químicas, entre ellas la descomposición del óxido nitroso⁶⁷ y del isopropanol; la oxidación del metanol, etanol, benceno, CO⁶⁸ y propano, así como para la reducción del óxido nítrico y el nitrobeneno.

Desde el punto de vista tecnológico para el control de la contaminación atmosférica, los óxidos de manganeso se utilizan tanto en la descomposición del ozono residual como en la degradación de los compuestos orgánicos volátiles a sustancias relativamente benignas como el dióxido de carbono y el agua.

6.2. Descomposición catalítica del ozono

Se ha descrito en el apartado de mecanismos de reacción los diferentes mecanismos de reacción de descomposición del ozono según el medio en el que se encuentre (gaseoso y líquido). Este apartado se enfocará en el medio gaseoso, pues es el entorno más habitual de emisión de esta molécula.

⁶⁶ Radhakrishnan, R. et al. Electron transfer effects in ozone decomposition on supported manganese oxide. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105(19), 4245-4253.

⁶⁷ Yamashita, T. & A. Vannice. N₂O decomposition over manganese oxides. *J. Catal.*, **1996**, 161(1), 254-262.

⁶⁸ Ma, J., et al. Catalysis by manganese oxide monolayers. Part 1: Alumina and magnesia supports. *Berich. Buns. Phys. Chem.*, **1995**, 99(2), 184-195.

6.2.1. Modelos de semirreversibilidad e irreversibilidad de S. T. Oyama. Modelo empírico

A partir de literatura bibliográfica⁶⁹ y teniendo en cuenta (Oyama, S. T., 2000)⁴¹, podemos describir el mecanismo de reacción de descomposición del ozono en la superficie del catalizador de manera irreversible, tal y como se expresa a continuación. Siendo *, los centros catalíticos activos; O*, los centros ocupados por átomos de oxígeno; y O₂*, aquellos ocupados por las especies peróxidas:



Gracias a la sustitución isotópica realizada en el estudio de (Li, W. et al, 1998)⁶⁹, se detalló que esta reacción comienza con una adsorción disociativa del ozono para formar oxígeno molecular y las especies monoatómicas de oxígeno (reacción 43), continúa con la interacción de las especies monoatómicas adsorbidas con el ozono cercano a la superficie catalítica, se forman especies peróxidas adsorbidas y oxígeno molecular desorbido (reacción 44) para, finalmente, descomponerse estas especies en oxígeno molecular y desorberse posteriormente (reacción 45). Desde un punto de vista detallado, los átomos de oxígeno adsorbidos se convierten en especies tipo superóxidos, según Setvín, M. et al (2013)⁷⁰, dadas las interacciones electrónicas entre el catalizador y el adsorbato.

Cuando el catalizador entra en contacto con el ozono, su superficie se cubre rápidamente con especies monoatómicas de oxígeno mediante la adsorción disociativa del ozono, y se produce un mecanismo de adsorción tipo Rideal-Eley para formar una especie peróxida adsorbida y una molécula de oxígeno gaseoso.

⁶⁹ Li, W., et al. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst 1. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120(35), 9041-9046.

⁷⁰ Setvín, M. et al. Reaction of O₂ with subsurface oxygen vacancies on TiO₂ anatase (101). *Science*, **2013**, 341(6149), 988-990.

Atendiendo a los posibles estados estacionarios y transitorios de este mecanismo en (Li, W. & S. T. Oyama, 1998)⁷¹, los experimentos de desorción y de TPD llevados a cabo han permitido conocer el motivo de la irreversibilidad de cada una de las etapas de reacción:

- En la reacción 43, la ausencia de ozono después de su adsorción. Además, se detectó solamente el oxígeno molecular mediante espectrometría de masas.
- En la reacción 44, aparte del mismo efecto que en la reacción 39, no se detectó la presión parcial del oxígeno durante la descomposición y tampoco se detectó la especie peróxida cuando la molécula de oxígeno se encontraba en desorción.
- En la reacción 45, si se produjese la adsorción de O₂ para formar el correspondiente peróxido, el incremento de su presión parcial sería un indicio de un alto grado de recubrimiento superficial (θ) en el catalizador, ralentizando la adsorción del ozono y, por tanto, la velocidad.

Siguiendo este estudio, la etapa limitante es la desorción de O₂ (reacción 45) puesto que la reacción 43, por sí misma, es mucho más rápida. Asimismo, no implica la especie peróxida. Por tanto, el mecanismo se puede simplificar en una secuencia de dos etapas, siendo la última la más lenta. Por otra parte, en la reacción 44, el grado de recubrimiento del catalizador por parte de las especies peróxidas es muy elevado, considerándose este paso como una adsorción del ozono en centros catalíticamente activos cubiertos de átomos de oxígeno.

Por tanto, la adsorción de ozono en la superficie del catalizador y la desorción del oxígeno molecular son las etapas cinéticamente significativas (modelo de semirreversibilidad), cambiando así el modelo anterior de irreversibilidad por el que se muestra, a continuación, en las reacciones 46, 47 y 48.



⁷¹ Li, W. & S. T. Oyama. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady-state and transient kinetic studies. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120(35), 9047-9052.

Al final, estos dos modelos, tanto el de irreversibilidad como el de semirreversibilidad, dan lugar al modelo empírico de descomposición del ozono, cuya reacción se ha mostrado en anteriores apartados:



6.2.2. Ecuaciones cinéticas

Teniendo en cuenta estudios anteriores relacionados con el estudio cinético de la descomposición catalítica del ozono,^{72,73} en la **Tabla 3**, se resumen las expresiones matemáticas de las velocidades de reacción para cada tipo de modelo explicado anteriormente (irreversibilidad, semirreversibilidad y empírico).

Tabla 3. Ecuaciones de velocidad según el modelo cinético supuesto, teniendo en cuenta literatura bibliográfica.

Modelo cinético	Expresión matemática de la velocidad de reacción	Referencia bibliográfica
Irreversibilidad	$-r''_{\text{irrev}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) = \frac{2 \cdot k_1 \cdot P_{\text{O}_3}}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3} \cdot P_{\text{O}_3}}$	72,73
Semirreversibilidad	$-r''_{\text{rev}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) = \frac{K_1 \cdot k_2 \cdot P_{\text{O}_3}^2}{P_{\text{O}_3} + K_1 \cdot P_{\text{O}_3} + K_2 \cdot P_{\text{O}_2}^2}$	72,73
Empírico	$-r'' \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) = \frac{k \cdot P_{\text{O}_3}^2}{(1 + K_{\text{O}_3} \cdot P_{\text{O}_3} + K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2})^2}$	73

Para el modelo de irreversibilidad, al considerarse cada etapa irreversible, la ecuación de velocidad dependerá de las constantes de reacción de cada etapa, además de la presión

⁷² Roca Sánchez, A. *Estudio cinético de la descomposición catalítica de ozono*. TFM, Máster en Química Sostenible. UPV, Valencia, **2015**.

⁷³ Zamora Soler, M. *Estudio cinético de la descomposición catalítica de ozono en fase gas*. TFG, Grado en Ingeniería Química, ETSII. UPV, Valencia, **2017**.

parcial del ozono, puesto que, al aplicar la aproximación del estado estacionario para las especies adsorbidas que ocupan un centro activo, no influyen en la expresión final. Esta deducción es corroborada por (*Dhandapani, B. & S. T. Oyama, 1995*)⁶³, donde explica que el ozono está en equilibrio con tres átomos de oxígeno equivalentes adsorbidos, éstos se recombinan en la etapa determinante de la velocidad para formar oxígeno molecular.

Para el modelo de semirreversibilidad, la velocidad dependerá de las constantes de equilibrio de la etapa de adsorción (K_1), desorción (K_{O_2}) y de la constante cinética de la etapa limitante de velocidad (k_2). La adsorción de ozono posee un valor de energía de activación bajo, mientras que la desorción de oxígeno molecular tiene un valor de energía de activación alto, permitiendo liberar centros activos en la superficie del catalizador. Por tanto, la velocidad global de la reacción viene dada por un equilibrio entre la velocidad de adsorción del ozono y la velocidad de desorción de oxígeno molecular. Este fenómeno es demostrado por (*Li, W. et al, 1998*)⁶⁹, donde explica los diferentes pasos de reacción aplicando la aproximación del estado estacionario al igual que en el modelo de irreversibilidad.

Para el modelo empírico, k es un coeficiente cinético genérico; K_{O_2} , la constante del proceso de adsorción-desorción del oxígeno; y K_{O_3} , la constante del proceso de adsorción-desorción del ozono. Para este modelo, al ser más experimental, existe multitud de formas de expresar las ecuaciones de velocidad. Sin embargo, se busca aquellas que tengan un sentido físico. Por tanto, las ecuaciones de velocidad de este modelo se simulan mediante un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que dan lugar a expresiones variantes de la mostrada en la **Tabla 3**.⁷³

Finalmente, hay que destacar los estudios realizados sobre la descomposición fotocatalítica del ozono, puesto que se ha aplicado con éxito para la eliminación de una amplia variedad de compuestos. Según (*Wang, X. et al, 2014*)⁷⁴, el TiO_2 es el fotocatalizador más empleado para la descomposición del ozono, ya sea dopado o soportado con diferentes materiales. Como modelo mecanístico para esta reacción, se postuló el modelo de Langmuir-Hinshelwood puesto que describe de manera óptima la descomposición fotocatalítica del ozono.

⁷⁴ Wang, X., X. Tan & T. Yu. Kinetic study of ozone photocatalytic decomposition using a thin film of TiO_2 coated on a glass plate and the CFD modeling approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(19), 7902-7909.

7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.

Aunque algunos de los objetivos del presente TFM se tuvieron que reorientar, se han podido alcanzar interesantes conclusiones a partir de los estudios realizados en la síntesis de los catalizadores y de la revisión bibliográfica realizada.

Primero, las principales conclusiones que se extraen de la síntesis de catalizadores y su posterior caracterización se muestran a continuación. Empezando por el análisis de TG:

1) Ambas muestras sólidas de los catalizadores soportados sintetizados presentan perfiles de pérdida de masa similares, indicando que los procesos fisicoquímicos que tienen lugar durante el calentamiento son similares.

2) La descomposición del precursor $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de estas muestras sólidas parece tener lugar a temperaturas más bajas en el catalizador preparado con alúmina comercial (máximo entre 280 y 320 °C frente a los 420 °C para la alúmina nanofibrada). Este resultado sugiere que la morfología del soporte parece tener cierta influencia sobre los procesos que llevan a la liberación del cloro durante el proceso de calentamiento. Estas diferencias podrían traducirse en un comportamiento catalítico diferente de las muestras aquí estudiadas durante la reacción de descomposición de ozono.

De análisis por DRX y del área BET podemos constatar:

1) La síntesis de los catalizadores soportados se ha realizado correctamente, como lo demuestra la presencia de los picos de difracción correspondientes a la fase de MnO_2 .

2) La síntesis de la muestra MnO_2 -407 parece haberse realizado correctamente, como lo demuestra la comparación del DRX de la muestra sintetizada con el DRX de su correspondiente patrón. Sin embargo, su síntesis debe ser revisada, ya que el área BET que presenta esta muestra (111,25 m^2/g) se encuentra todavía muy alejada del valor esperado (404 m^2/g).

3) La síntesis de la muestra MnO_2 -525 debe ser revisada ya que tanto el DRX como el área BET nos indican que este material no ha sido correctamente sintetizado.

Segundo, la revisión bibliográfica sobre los estudios cinéticos de la descomposición catalítica del ozono nos permite concluir:

1. La existencia de tres tipos de modelos cinéticos (irreversibilidad, semirreversibilidad y empírico) teniendo en cuenta, sobre todo, los procesos de difusión,

externa como interna dentro del catalizador, tanto del ozono como del oxígeno molecular.

2. Las respectivas ecuaciones de velocidad, mostradas en la **Tabla 3**, de cada modelo nos indican los principales parámetros a tener en cuenta a la hora de llevar a cabo la reacción: presión parcial del ozono, presión parcial del oxígeno molecular, temperatura, presión y energía de activación de los reactivos, principalmente.

3. Teniendo como base los estudios de investigación sobre esta temática, sería necesario profundizar en el modo de adsorción del ozono (disociativa, competitiva o asociativa) y de desorción del oxígeno (desorción total de la molécula o ruptura quedando átomos de oxígeno adsorbidos). De esta manera, nos acercaríamos más al modelo cinético correcto.

Finalmente, resultaría interesante llevar a cabo el objetivo principal en el que se basó este TFM mediante la obtención de la información de los resultados obtenidos de más técnicas de caracterización aparte de las ya realizadas, como el análisis químico o las microscopías TEM y SEM, con el objetivo de definir la superficie de cada catalizador y conocer los elementos químicos presentes en esta superficie.

Además, los ensayos experimentales con un generador de ozono, para estudiar el comportamiento de estos catalizadores basados en óxido de manganeso (IV) en la descomposición catalítica de ozono, sería uno de los objetivos futuros a emprender.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cotton, F. A., G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann & R. Grimes. The Oxygen. En: *Advanced inorganic chemistry*. 5^o Edición. New York: John Wiley & Sons, **1988**, pp. 483-502. ISBN 0-471-02775-8.
2. Trambarulo, R., S. N. Ghosh, C. A. Burrus, Jr. & W. Gordy. The molecular structure, dipole moment, and g factor of ozone from its microwave spectrum. *Journal of Chemical Physics*, **1953**, 21(5), 851-855.
3. Chang, J. -S., P. A. Lawless & T. Yamamoto. Corona discharge processes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **1991**, 19(6), 1152-1166.
4. Knacke, O., O. Kubaschewski & K. Hesselmann. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2^a Edición. Berlín: Springer-Verlag Berlín Heidelberg, **1991**. ISBN 978-3-662-02293-1.
5. Weast, R. C. & M. J. Astle. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 69^o Edición. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., **1988**. ISBN 0-8493-0369-5.
6. Kosak-Channing, L. F. & G. R. Helz. Solubility of ozone in aqueous solutions of 0-0,6 M ionic strength at 5-30 °C. *Environmental Science & Technology*, **1983**, 17(3), 145-149.
7. Khadre, M. A., A. E. Yousef & J. -G. Kim. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. *Journal of Food Science*, **2001**, 66(9), 1242-1252.
8. Freitas-Silva, O. & A. Venâncio. Ozone applications to prevent and degrade mycotoxins: a review. *Drug Metabolism Review*, **2010**, 42(4), 612-620.
9. Malkin, B., G. Perlov & S. Yannai. Ozone applications for disinfection, purification and deodorization. U.S. Patent, US 6391259B1. 21 Mayo 2002. [acceso: 7 de junio de 2020]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US6391259B1/en>
10. Shirk, O. Las mediciones del ozono. *Dräger Sicherheitstechnik GmbH. Dräger Hispania Mapfre Seguridad*, **2000**, 77, 17-21.

11. Gottschalk, C., J. A. Libra & A. Saupe. *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. 2º Edición. Berlín: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**. ISBN 978-3-527-31962-6.
12. OMS. *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005. Resumen de evaluación de los riesgos* [en línea]. Ginebra, Suiza © **2006** [consulta: 10 junio 2020]. Disponible en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69478/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf?sequence=1
13. Vega, M.V. S. La capa de ozono. *Biocenosis*, **2008**, 21(1-2), 65-68.
14. Smith, R.L. & T. M. Smith. *Ecología*. 4º Edición. Madrid: Pearson Addison Wesley, **2000**. ISBN 84-7829-084-2.
15. Rowland, F. Sherwood. Chlorofluorocarbons and the depletion of stratospheric ozone. *American Scientist*, **1989**, 77(1), 36-45.
16. Nash, E. R, A. Moran, P. Newman, S. Strahan, L. Oman & H. Hanson. *The Antarctic Ozone Hole Will Recover* [en línea]. NASA's Goddard Space Flight Center, © **2015** [consulta: 13 junio 2020]. Disponible en: <https://svs.gsfc.nasa.gov/30602>
17. Secretaría del Ozono. *Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono*. 13ª Edición. Nairobi, Kenia: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, **2019**. ISBN 978-9966-076-61-8.
18. Thompson, R.L., L. Lassaletta, P. K. Patra, C. Wilson, K. C. Wells, A. Gressent, E. N. Koffi, M. P. Chipperfield, W. Winiwarter, E. A. Davidson, H. Tian & J. G. Canadell. Acceleration of global N₂O emissions seen from two decades of atmospheric inversion. *Nature Climate Change*, **2019**, 9(12), 993-998.
19. Bates, D. R. & P. B. Hays. Atmospheric nitrous oxide. *Planetary and Space Science*, **1967**, 15(1), 189-197.
20. Crutzen, P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **1970**, 96(408), 320-325.

21. Gielen, D. & T. Kram. The role of non-CO₂ greenhouse gases in meeting Kyoto targets. En: *Economic Modelling of Climate Change, OECD Workshop Report*. **1998**, p. 17-18.
22. Metz, B., O. Davidson, P. Bosch, R. Dave & L. Meyer. *Climate change 2007: mitigation of climate change: contribution of Working Grupo II to the Fourth Assesment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, EEUU: Cambridge University Press, **2007**. ISBN 978-0-521-70598-1.
23. Jacob, D. J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environmental*, **2000**, 34(12-14), 2131-2159.
24. Hecht, T. A., J. H. Seinfeld & M. C. Dodge. Generalized kinetic mechanism for photochemical smog. *Environmental Science & Technology*, **1974**, 8(4), 327-339.
25. Logan, J. A. Tropospheric Ozone: Seasonal Behaviour, trends and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research*, **1985**, 90(D6), 10.463-10.482.
26. Schwela, D. & B. Goelzer. Control de la contaminación ambiental: gestión de la contaminación atmosférica. En: *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, **1998**. ISBN: 84-7434-987-7.
27. Schlanger, V. *Circulación Atmosférica Global* [en línea]. Environmental Science Published for Everybody Round the Earth – Educational Network on Climate © **2003-2012**. Budapest, Hungría [consulta: 22 junio 2020]. Disponible en: <https://web.archive.org/web/20120511053432/http://www.atmosphere.mpg.de/eni/d/3bg.html>
28. *Air pollution by ozone and health* [en línea]. European Environment Agency © **2012**. [consulta: 22 junio 2020]. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/air-pollution-by-ozone-1/assessment>
29. *Ozono troposférico* [en línea]. Agencia Europea del Medio Ambiente, © **2008**. Copenhagen, Dinamarca. [consulta: 22 junio 2020]. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/es/publications/92-828-3351-8/page005.html>

30. Strode, S. A., J. R. Ziemke, L. D. Oman, L. N. Lamsal, M. A. Olsen & J. Liu. Global changes in the diurnal cycle of surface ozone. *Atmospheric Environmental*, **2019**, *199*, 323-333.
31. Wilson, R. C., Z. L. Fleming, P. S. Monks, G. Clain, S. Henne, I. B. Konovalov, S. Szopa & L. Menut. Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996-2005. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2012**, *12*(1), 437-454.
32. EEA. *Air quality in Europe – 2013 report*. EEA Report No. 9. © **2013**, Luxemburgo. ISBN 978-92-9213-406-8.
33. Orru, H., C. Åström, C. Andersson, T. Tamm, K. L. Ebi & B. Forsberg. Ozone and heat-related mortality in Europe in 2050 significantly affected by changes in climate, population and greenhouse gas emission. *Environmental Research Letters*, **2019**, *14*(7), 074013.
34. Doherty, R. M., M. R. Heal & F. M. O'Connor. Climate change impacts on human health over Europe through its effect on air quality. *Environmental Health*, **2017**, *16*(1), 33-44.
35. Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. Ozono. En: *Análisis de la calidad de aire en España: evolución 2001-2012*. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Madrid © **2014**, p. 142-159. ISBN 978-84-491-1385-7.
36. Artículo 24 y Anexo XV del Real Decreto 102/2011. Artículos 16 y 17 de la Ley 34/2007 de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
37. *Plan Nacional de Calidad del Aire 2017-2019 (Plan Aire II)* [en línea]. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Madrid © **2019** [consulta: 24 junio 2020]. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/planaire2017-2019_tcm30-436347.pdf
38. Calderón-Guzmán, D., J. L. Hernández-Islas; L. Castilla-Serna, E. Hernández-García, G. Barragán-Mejía, R.A. Rodríguez-Pérez & G. Villegas-Osnaya. El ozono como molécula reactiva. Concepto actual. *Perinatología y Reproducción Humana*, **2000**, *14*(2), 115-123.

39. Zaslowsky, J. A., H. B. Urbach, F. Leighton, R. J. Wnuk & J. A. Wojtowicz. The kinetics of the homogeneous gas phase thermal decomposition of ozone. *Journal of American Chemistry Society*, **1960**, 82(11), 2682-2686.
40. Departamento de Química Física de la Universidad de Castilla-La Mancha. Química Física IV. Tema 4. Cinética de las reacciones complejas [consulta: 8 julio 2020].
41. Oyama, S. T. Chemical and catalytic properties of ozone. *Catalysis Review: Science & Engineering*, **2000**, 42(3), 279-322.
42. Horváth, M., L. Bilitzky & J. Hüttner. Ozone. En: *Topics in inorganic and general Chemistry, Vol. 20*. Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier, **1985**. ISSN 0082-495X
43. Castellano, E. & H. J. Schumacher. Cinétique de la décomposition photochimique de l'ozone dans la lumière de longueur d'onde 313 m μ . *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1971**, 76(5-6), 258-264.
44. Staehelin, J. & J. Hoigne. Decomposition of ozone in water: ratio of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, **1982**, 16(10), 676-681.
45. Forni, L., D. Bahnemann & E. J. Hart. Mechanism of the hydroxide ion-initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, **1982**, 86(2), 255-259.
46. Yurteri, C. & M. D. Gurol. Ozone consumption in natural waters: effects of background organic matter, pH and carbonate species. *Ozone Science & Engineering*, **1988**, 10(3), 277-290.
47. Zare, A., J. H. Christensen, A. Gross, P. Irannejad, M. Glasius & J. Brandt. Quantifying the contributions of natural emissions to ozone and total fine PM concentrations in the Northern Hemisphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2014**, 14, 2735-2756.
48. Zhang, J. M., C. Y. Zheng, G. F. Xiao, Y. Zhou & R. Gao. Examination of the efficacy of ozone solution disinfectant in inactivating SARS virus [J]. *Chinese Journal of Disinfection*, **2004**, 1.

49. Hudson, J. B., M. Sharma & S. Vimalanathan. Development of a practical method for using ozone gas as a virus decontaminating agent. *Ozone: Science & Engineering*, **2009**, 31(3), 216-223.
50. Wolf, C., A. Pavese, U. von Gunten & T. Kohn. Proxies to monitor the inactivation of viruses by ozone in surface water and wastewater effluent. *Water Research*, **2019**, 166, 115088.
51. Uscategui Linares, Andrés. *Síntesis y caracterización de óxidos de manganeso mesoporosos y su aplicación en la descomposición catalítica de ozono*. Trabajo Fin de Máster, Máster en Química Sostenible. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, **2019**.
52. Wang, X., S. Huo, R. Wang, W. Wang, D.J.L. Brett & S. Ji. Synthesis of high surface area mesoporous MnO₂ via a “metastable” aqueous interfacial reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, 503, 76-85.
53. Frey, K., V. Iablokov, G. Sáfrán, J. Osán, L. Sajó, R. Szukiewicz, S. Chenakin & N. Kruse. Nanostructured MnO_x as highly active catalyst for CO oxidation. *Journal of Catalysis*, **2012**, 287, 30-36.
54. Zendejdel, M., M. Kooti & M. M. Amini. Dispersion and solid-state ion exchange of VCl₃, CrCl₃·6H₂O, MnCl₂·4H₂O and CoCl₂·6H₂O onto the surface of NaY zeolite using microwave irradiation. *Journal of Porous Materials*, **2005**, 12(2), 143-149.
55. Ghaemi, M., F. Ataherian, A. Zolfaghari & S. M. Jafari. Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO₂ as supercapacitor electrode: Effects of physisorbed water and proton conduction. *Electrochimica Acta*, **2008**, 53(14), 4607-4614.
56. Dumesic, J. A., D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Trevino. *The microkinetics of heterogeneous catalysis*. Washington D.C.: American Chemical Society Professional Reference Book, **1993**. ISBN 978-08-412-2214-4.
57. Heck, R. M., R. J. Farrauto & H. C. Lee. Commercial development and experience with catalytic ozone abatement in jet aircraft. *Catalysis Today*, **1992**, 13(1), 43-58.

58. Tipayarom, A. & D. Tipayarom. Ozone level emitted from photocopiers and its exposure. *International Conference on Environmental and Computer Science*, **2011**, *19*, 42-47.
59. Weber Jr, W. J. & F. E. Bernardin Jr. *Control of organic substances in water and wastewater*. EPA-600/8-83-011, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. Washington D.C., **1983**.
60. Dhandapani, B. & S. T. Oyama. Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, *11*(2), 129-166.
61. Stephens, S., M. J. Rossi & D. M. Golden. The heterogeneous reaction of ozone on carbonaceous surfaces. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1986**, *18*(10), 1133-1149.
62. Rakitskaya, T. L., E. K. Vasil'eva, A. Bandurko & V. Paina. Kinetics of ozone decomposition on activated carbons. *Kinetics and catalysis*, **1994**, *35*(1): 90-92.
63. Dhandapani, B. & S. T. Oyama. Kinetics and mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. *Chemistry Letters*, **1995**, 413-414.
64. Imamura, S., M. Ikebata, T. Ito & T. Ogita. Decomposition of ozone on a silver catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1991**, *30*(1), 217-221.
65. Muroi, Takashiro. Role of precious metal catalysts. En: *Noble Metals*. Rijeka, Croacia: InTech, **2011**, pp. 301-335. ISBN 978-953-307-898-4.
66. Radhakrishnan, R., S. T. Oyama, J. G. Chen & K. Asakura. Electron transfer effects in ozone decomposition on supported manganese oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*(19), 4245-4253.
67. Yamashita, T. & A. Vannice. N₂O decomposition over manganese oxides. *Journal of Catalysis*, **1996**, *161*(1), 254-262.
68. Ma J., G. K. Chuah, S. Jaenicke, R. Gopalakrishnan, K. L. Tan. Catalysis by manganese oxide monolayers. Part 1: Alumina and magnesia supports. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **1995**, *99*(2), 184-195.
69. Li, W., G. V. Gibbs & S. T. Oyama. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst 1. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular



- orbital calculations. *Journal of the American Chemistry Society*, **1998**, *120*(35), 9041-9046.
70. Setvín, M., U. Aschauer, P. Scheiber, Y. -F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni & U. Diebold. Reaction of O₂ with subsurface oxygen vacancies on TiO₂ anatase (101). *Science*, **2013**, *341*(6149), 988-990.
71. Li, W. & S. T. Oyama. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady-state and transient kinetic studies. *Journal of American Chemistry Society*, **1998**, *120*(35), 9047-9052.
72. Roca Sánchez, Anna. *Estudio cinético de la descomposición catalítica de ozono*. Trabajo Fin de Máster, Máster en Química Sostenible. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, **2015**.
73. Zamora Soler, Marta. *Estudio cinético de la descomposición catalítica de ozono en fase gas*. Trabajo Fin de Grado, Grado en Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, **2017**.
74. Wang, X., X. Tan & T. Yu. Kinetic study of ozone photocatalytic decomposition using a thin film of TiO₂ coated on a glass plate and the CFD modeling approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, *53*(19), 7902-7909.