

Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados

Javier Rivera de la Rosa, Antonello A. Barresi*

ABSTRACT

The combustion of chlorinated volatile organic compounds (VOCs) over the perovskites LaFeO_3 and $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ catalysts were investigated by employing a monolithic reactor. The two catalysts were individuated from a preliminary screening to test the stability and the influence of non-stoichiometry; a dip coating technique for supporting powder catalyst; was developed and the prepared catalysts were tested in a monolithic reactor. It was studied the catalytic activity of different loadings of perovskite supported on the monolith and was compared the highest loadings with a commercial catalyst, the perovskites resulted efficient catalysts for combustion of aromatic and chlorinated VOCs.

Keywords: chlorinated VOCs, perovskite catalysts, monolithic reactor.

INTRODUCCIÓN

La combustión catalítica es una tecnología de control de costos eficaz para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles y emisiones tóxicas.^{1,2} También contra las emisiones de compuestos clorados las ventajas de la combustión catalítica contra la incineración térmica incluyen un consumo de combustible más bajo (bajos costos de operación), menos emisiones de NO_x , menos CO y productos de combustión incompleta (PCI) emisiones, y menos CO_2 emitido. En todas las etapas de un ciclo de cloración de compuestos, se usan como intermediarios de los productos finales diferentes sustancias, como solventes, compuestos en el procesado de plásticos y fármacos, y por ende el reciclaje y la disposición final son acompañados por emisiones al medio ambiente, principalmente compuestos orgánicos volátiles (COVs) clorados. Aún cuando los metales nobles, particularmente platino y paladio son catalizadores activos para



Combustor catalítico para eliminar las emisiones contaminantes de la industria que usa haluros como intermediarios.

la destrucción de COVs clorados y total oxidación de hidrocarburos,² el tiempo de vida de los catalizadores del grupo de los metales del platino es afectado en varios modos en la destrucción de los COVs clorados; los sitios activos pueden ser envenenados, la dispersión de los metales del grupo del platino puede ser afectada por los haluros, estos pueden reaccionar con los metales del grupo del platino y con el soporte afectando su integridad.³ El interés por óxidos del tipo perovskítico como catalizadores fue empezado por Parravano quien notó un efecto catalítico de la magnetita de lantano y estroncio en la oxidación de CO .⁴ Los óxidos del tipo perovskítico han sido investigados extensamente en la combustión catalítica.⁵ De hecho la estructura del tipo perovskítico es térmicamente más estable en un rango amplio de presiones parciales de oxígeno y más resistente al envenenamiento que los óxidos simples. Recientemente óxidos del tipo perovskítico han sido propuestos para la destrucción catalítica de emisiones de clorados. Los estudios llevados a cabo por Schneider *et al.*,^{6,8} Sinquin

* Dipartimento di Scienze dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, Italia.
Javier Rivera: Actualmente es catedrático en la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.
E-mail: j.rivera@tiscali.it

et al.^{9,12} y Barresi *et al.*,^{13,14,15,16} han demostrado la potencialidad de estas estructuras. Schneider *et al.* investigaron la total oxidación de clorometano, 1,2-diclorometano sobre diferentes perovskitas (LaMnO₃, LaCoO₃, LaFeO₃, LaCrO₃ y La_{0.84}Sr_{0.16}Co_{0.3}O₃ fueron considerados) evidenciando que sobre la perovskita LaMnO₃ pequeñas cantidades de subproductos pueden ser formadas [6, 8]. Siquin *et al.* probaron varias perovskitas del tipo ABO₃ (A = La, Sm, Gd; B = Co, Mn, Fe, Cr.) en la destrucción de los COVs clorados. Las perovskitas del tipo ABO₃ probaron ser termodinámicamente resistentes y estables ante el agua y el bióxido de carbono incluso a alta temperatura. Aparte, la amplia variedad de las combinaciones de A y B (A²⁺B⁴⁺O₃ o A³⁺B³⁺O₃) permite la formación de muchas estructuras cristalinas que pueden mostrar diversas propiedades catalíticas (e.g.: facilidad de disposición de oxígeno). En los trabajos por Schneider *et al.*⁶ y Siquin *et al.*¹⁰ la siguiente sucesión de actividad es reportada; LaMnO₃ > LaFeO₃ > LaCrO₃, pero la actividad relativa de los diferentes catalizadores depende tanto de las condiciones de preparación y del compuesto probado. Recientes investigaciones han mostrado que el LaFeO₃ puede ser más activo que otras perovskitas como consecuencia de la alta superficie específica obtenida de la capa superior; de hecho, temperaturas de calcinación más bajas son requeridas. De Paoli y Barresi¹⁶ demostraron que este catalizador ofrece una buena actividad y una estabilidad satisfactoria a largos tiempos de uso (>200 h) en la combustión de trielina y que la presencia de humedad es favorable.

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de catalizadores perovskíticos para la destrucción de COVs clorados y no-clorados. Para este propósito se realiza una prueba de selección preliminar para probar la estabilidad y la influencia de la no-estequiometría; se aplica una técnica de revestimiento por inmersión para soportar los polvos catalíticos sobre un monolito de cordierita; y se prueba el catalizador preparado en una planta semi-piloto.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Preparación y caracterización de los catalizadores

Las perovskitas que contenían hierro y manganeso fueron consideradas, sobre la base de los resultados anteriores.^{13,14} Polvos policristalinos de perovskitas fueron preparados por descomposición térmica de nitratos, usando una variante del método de los citratos. Los precursores para las perovskitas LaFeO₃ y La_{0.9}MnO₃ fueron; La(NO₃)₃·6H₂O y Fe(NO₃)₃·9H₂O y Mn(NO₃)₃·9H₂O; (Fluka 99.9% de pureza). Los polvos de los nitratos se disuelven en agua destilada, y glicerol puro, actuando como agente reductor, y se añaden a la solución a punto de ebullición. Se calienta la mezcla hasta la primera aparición de los vapores de NO_x de color marrón, y rápidamente se vierten en un plato de acero inoxidable grande y liso previamente calentado a 200 °C. El plato se mantiene a 200 °C en aire por 30 minutos; el sólido vítreo y muy frágil se pulveriza en un mortero de ágata, después es calentado a 400 °C en un plato de porcelana por 1 hora, luego calcinado por un largo tiempo (18 a 24 horas) para obtener la estructura perovskítica a 600°C para el LaFeO₃ y 800 °C para el La_{0.9}MnO₃. Perovskitas no-estequiométricas pueden ser obtenidas alterando la relación atómica La/B; (B = Fe, Mn) en la mezcla de los precursores de nitrato. La obtención de la estructura perovskítica fue comprobada por análisis de difracción de rayos X. Más detalles de la preparación y la caracterización de los catalizadores pueden ser encontrados en trabajos anteriores.¹³⁻¹⁶

Sistema catalítico y procedimiento para la selección de los catalizadores

Un micro-reactor tubular en estado estable insertado en un horno tubular equipado con control de temperatura ha sido usado para la evaluación de la actividad de los catalizadores.¹⁶ Una selección fue llevada a cabo considerando las perovskitas de fórmula general LaBO₃, donde el metal de transición B puede ser Fe, Mn y Cr. También fueron probados compuestos

no-estequiométricos; $\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$, $\text{LaFe}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, los cuales en trabajos anteriores habían sido de los no-estequiométricos los más prometedores. Pruebas de envejecimiento fueron llevadas a cabo al mantener el catalizador en corriente de trielina en aire por 110 h. Se usó una mezcla de trielina en aire (500 ppm por volumen).

Preparación del catalizador perovskítico soportado

El catalizador fue preparado en polvo donde se tuvo control tanto de la estequiometría, como de la estructura y posteriormente los catalizadores fueron soportados sobre un monolito de cordierita. Se desarrolló una técnica por inmersión para obtener un revestimiento catalítico, fuertemente anclado sobre un monolito celular. Una suspensión de polvo catalítico y etanol se usó como mezcla de revestimiento. Se observó que partículas con 1~ 2 mm de diámetro promedio fueron depositadas y bien ancladas sobre el monolito. Se requirieron períodos de tiempo largos de contacto y algunas renovaciones de la suspensión que fue mantenida en agitación. Más detalles pueden ser encontrados en la tesis de Rivera.¹⁷ En esta investigación el objetivo fue obtener un catalizador soportado para posteriores pruebas. La optimización del procedimiento de revestimiento será el objetivo de un trabajo futuro. Monolitos con diferentes porcentajes de catalizador se prepararon; el máximo porcentaje depositado fue de 16.79% p. Un ejemplo del revestimiento obtenido se muestra en la figura 1.

Pruebas de los monolitos catalíticos

Los monolitos preparados con el revestimiento catalítico fueron probados en la oxidación de compuestos orgánicos. El objetivo fue investigar la actividad del catalizador soportado para comprobar la estabilidad química y mecánica del revestimiento catalítico. Tres compuestos fueron seleccionados para este propósito: trielina, que fue ya usada en las pruebas de selección de catalizadores, como representativo de COV alifático clorado; benceno y clorobenceno

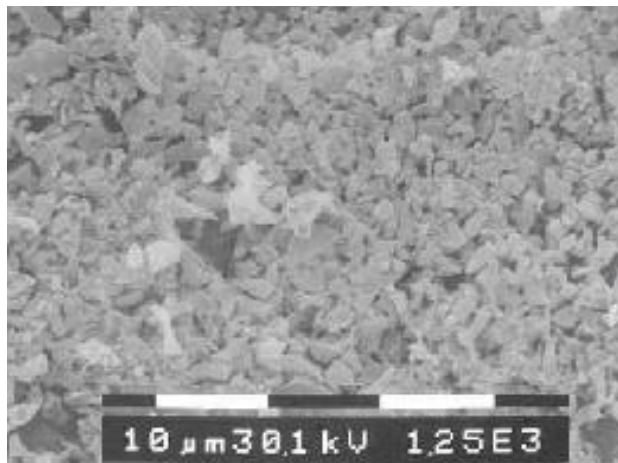


Fig. 1. Imagen de MEB del recubrimiento sobre el monolito de cordierita. La carga del catalizador $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ es de 5.84% p. Las partículas de 1-2 mm pueden ser observadas.

como representativos de COVs no-clorados y clorados respectivamente. También se realizó una comparación con un catalizador comercial (VOC-450).

Los pruebas se llevaron a cabo usando un reactor catalítico tubular en una planta semi-piloto. La figura 2 muestra el esquema del aparato experimental. Se pasa un flujo de aire comprimido a través de un siste-

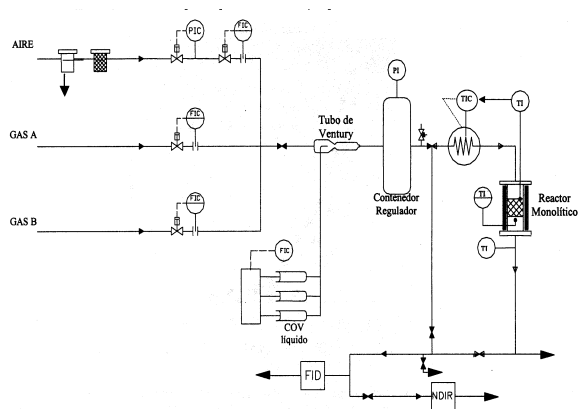


Fig. 2. Aparato experimental para las pruebas de combustión a escala semi-piloto con catalizadores soportados sobre un monolito.

ma de filtros. El regenerador que purga el gas (usando dos camas de tamiz molecular) puede quitar el CO_2 y trazas de hidrocarburos que presenta el aire fluidizado, reduciendo la concentración de CO y CO_2 por debajo de 5 ppm. Medidores de flujo máxicos fueron necesarios para suministrar una alimentación de aire estable. El flujo total se varió en el rango de 1 - 10 l/min, pero la mayoría de las pruebas fueron llevadas a cabo a 3 l/min correspondiendo a una velocidad espacial de 27 000 h^{-1} .

El rango de temperatura fue de 100 a 600 °C; los experimentos fueron llevados a cabo a presión ambiente. La mezcla del compuesto orgánico y aire fue variada alimentando el COV líquido a través de una jeringa dosificadora que bombea dentro de un tubo Ventury seguida por un contenedor regulador. La evaporación instantánea se lleva a cabo en la sección restringida del tubo de Ventury. La concentración de la mezcla se mide en la entrada del reactor por medio de válvulas de muestreo.

El catalizador monolítico se sitúa en la zona central del reactor aislado. La sección transversal útil es de 3.8 cm^2 , y monolitos de diferentes longitudes pueden ser insertados. La temperatura de gas se mide antes y después del monolito por termopares tipo K. La mezcla del gas alimentada se precalienta con una resistencia eléctrica. Se diseñó un sistema de control de cascada programada, donde la temperatura del tubo precalentado es puesta como función de la temperatura deseada del gas en el reactor; la temperatura del precalentador es regulada por un controlador PID de modulación de tiempo.

La composición de entrada y salida de los gases es analizada usando un cromatógrafo de gases de la serie Gas HP 6890 equipado con un detector de ionización de flama. La sensibilidad del análisis es de 0.1-1 ppm. El CO_2 y CO fueron medidos en línea por un fotómetro NDIR. La sensibilidad de este analizador para el CO_2 fue 2 ppm en el

rango 0 - 900 ppm, y para el CO fue de 5 ppm en el rango 0 - 2000 ppm. El cloro fue medido usando una técnica de espectrofotometría después de absorción en naranja de metilo. Las pruebas fueron llevadas a cabo usando monolitos con diferentes cargas de catalizador seleccionados usando el micro-reactor tubular; LaFeO_3 (1.01, 5.55 y 16.79 % p) y $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ (5.84 y 16.07% p).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Selección de los catalizadores

De la prueba de selección, dos perovskitas fueron elegidas como las más prometedoras: LaFeO_3 y $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$. Estos catalizadores fueron elegidos por su buen desempeño en la oxidación de trielina y por su estabilidad. LaFeO_3 fue elegido como catalizador prueba de la serie de perovskitas estequiométricas, conteniendo Fe, Mn y Cr respectivamente. La perovskita LaFeO_3 fue el catalizador más activo, como una consecuencia también de su alta área específica. El LaCrO_3 fue más activo que el LaMnO_3 , y la diferencia fue significativa especialmente por encima de 375° C.

El valor de BET para la perovskita de Cr resultó ser menor que para la perovskita de Mn como una consecuencia de la temperatura más alta de calcinación. Esto significa que la presencia de Cr en la estructura perovskítica realmente mejora el desempeño catalítico. Por consideraciones de toxicidad para compuestos que contienen Cr se sugirió descartar esta perovskita. Considerando la influencia de no estequiometría en perovskitas LaFe, el catalizador $\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$ presentó mejor desempeño que el LaFeO_3 y $\text{LaFe}_{0.9}\text{O}_3$. Sin embargo, la comparación entre los catalizadores envejecidos mostró que el compuesto estequiométrico es el más estable. La alta actividad observada en los catalizadores perovskíticos no-estequiométricos frescos es muy remarcada especialmente a bajas temperaturas, pero después 110 h de uso el catalizador no-estequiométrico fue solo ligera-

mente mejor que el estequiométrico. La gran caída en la actividad observada con el tiempo por las perovskitas no-estequiométricas sugirió escoger el catalizador estequiométrico LaFeO_3 . Las pruebas de envejecimiento del $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ de otro modo evidenciaron un buen desempeño del catalizador. Se pudo observar que $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ es un ejemplo de no-estequiometría estructural; la actividad más alta puede ser explicada con la activación del oxígeno de la red en la oxidación interfacial del ciclo redox. En caso de la no-estequiometría por defectos, como en el $\text{La}_{0.9}\text{FeO}_3$, el aumento en la actividad catalítica se relaciona principalmente con el área de superficie más grande del material. Esto deriva de la ruta de preparación, que se llevó a cabo a temperatura relativamente más baja.

Pruebas en el reactor monolítico

Las pruebas fueron llevadas a cabo usando diferentes compuestos; trielina, benceno y clorobenceno. La figura 3 muestra los resultados de la conversión como función de la temperatura en la combustión de la trielina sobre los dos catalizadores a diferentes porcentajes sobre el monolito. La curva de la combustión homogénea es mostrada para evidenciar la actividad catalítica de las perovskitas soportadas. Se observó que para 1.01 % p de LaFeO_3 solo un pequeño aumento en los valores de conversión, sugiriendo que este porcentaje depositado fue demasiado bajo para dar resultados apreciables; a porcentajes más altos se observa un buen desempeño del catalizador; así como para la trielina, también se observó que la reactividad relativa de los restantes compuestos probados (benceno y clorobenceno) fue diferente para los dos catalizadores. La figura 4 muestra la influencia del porcentaje de LaFeO_3 depositado sobre el monolito en la combustión de la trielina y clorobenceno para valores de conversión menores del 10%. El aumento de la conversión en la combustión de clorobenceno de 5.55% a 16.79% p es poca. Para la trielina el aumento de conversión es más significativa. La figura 5

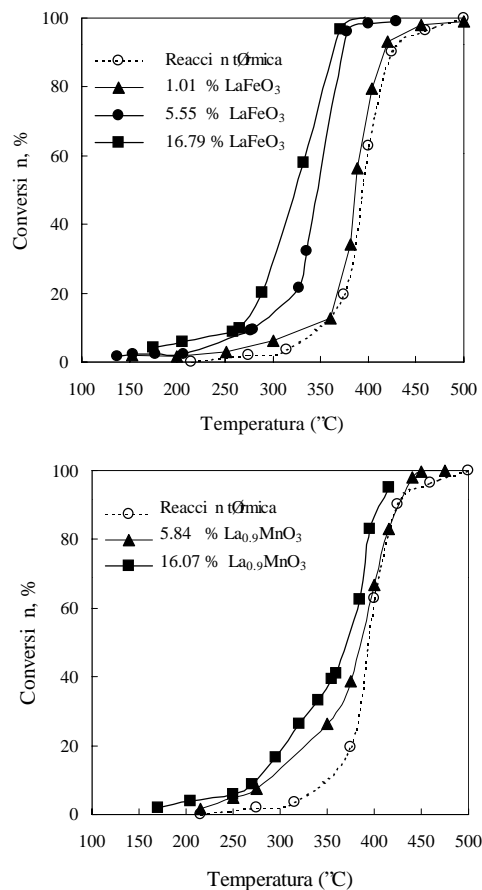


Fig. 3. Combustión catalítica de trielina sobre catalizadores perovskíticos a diferentes porcentajes depositados sobre el monolito (C_{entrada} del hidrocarburo 500 ppmV).

muestra el gráfico semi-logarítmico de la rapidez de reacción en la combustión de los tres compuestos sobre el $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ para valores de conversión menores del 10% ($\ln = 0.1$), como una función del valor inverso de la temperatura absoluta de reacción. La pendiente de la recta de la regresión lineal para los datos para benceno y clorobenceno presentan valores muy similares, para los datos de la trielina la pendiente es más alta. La influencia en la selectividad en la formación de CO_2 es mostrada en la figura 5 para trielina y clorobenceno sobre LaFeO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ y el cataliza-

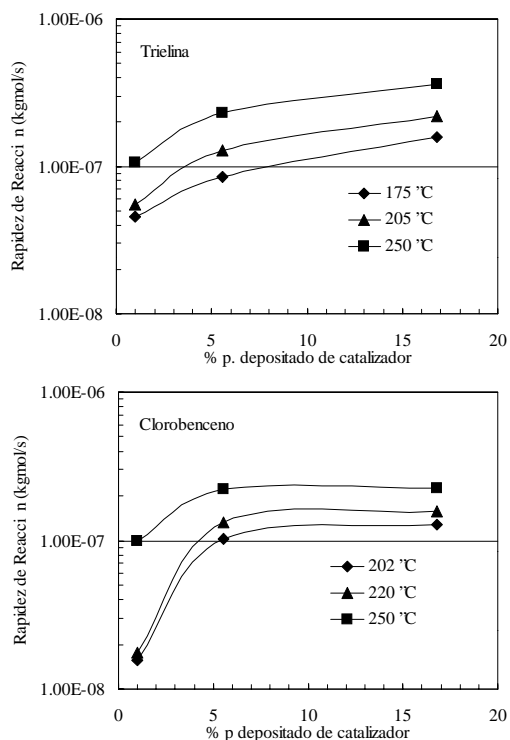


Fig. 4. Efecto del porcentaje del catalizador LaFeO₃ sobre la cinética. Combustión de trielina y clorobenceno, datos para h= 0.1.

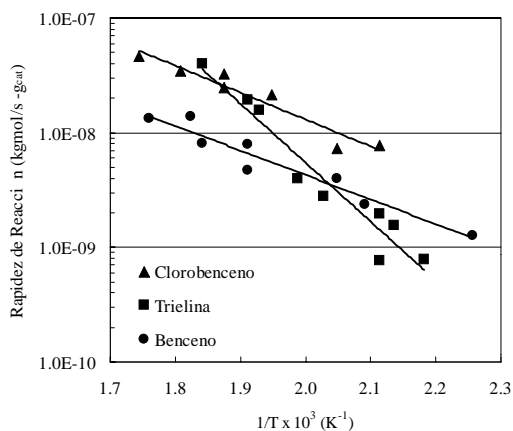


Fig. 5. Gráfico semi-logarítmico para la rapidez de reacción de la combustión de diferentes COVs sobre La_{0.9}MnO₃, datos para h= 0.1.

Es interesante observar que para combustión de la trielina sobre el LaFeO₃ al 16.79% p mejora la conversión pero decrece la selectividad en la formación de CO₂. Sin embargo, a temperaturas más altas la selectividad aumenta notablemente. Para los otros compuestos la influencia catalítica sobre la selectividad en la formación de CO₂ fue muy débil. Los productos de combustión incompleta (PCI) formados en la combustión de la trielina sobre el LaFeO₃ se muestran en la figura 7; diferencias significativas no son observadas en las pruebas con diferentes porcentajes de catalizador. PCI fueron observados durante la combustión del benceno y clorobenceno, pero sus

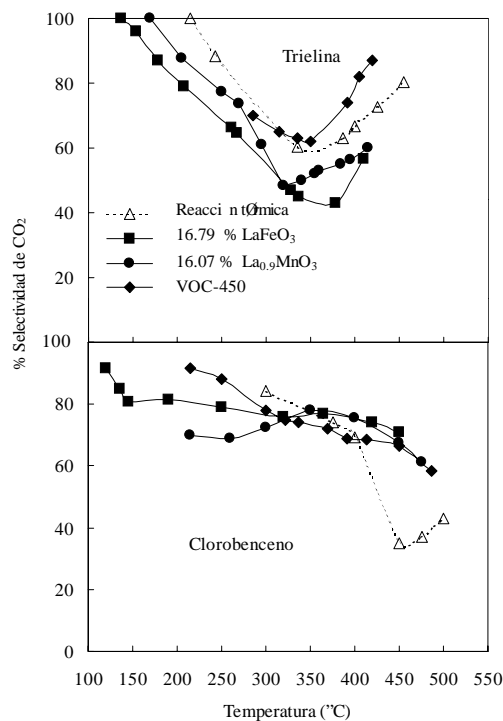


Fig. 6. Selectividad de la formación de CO₂ para la combustión catalítica de trielina y clorobenceno sobre los catalizadores perovskíticos LaFeO₃, La_{0.9}MnO₃ y el catalizador comercial. La reacción homogénea es representada por las líneas punteadas.

concentraciones fueron menores que 1 ppmV. La concentración máxima de diclorometano y tetracloroetileno observados en la combustión catalítica fue similar que en el caso de la combustión térmica, pero se observó en un rango de temperaturas más bajo. Los resultados anteriores mostraron que el catalizador LaFeO_3 puede favorecer la formación de Cl_2 .¹⁴ Así la concentración de Cl_2 en los productos se midió y la selectividad se calculó. Los resultados para 5.55% p de catalizador son mostrados en la figura 7.

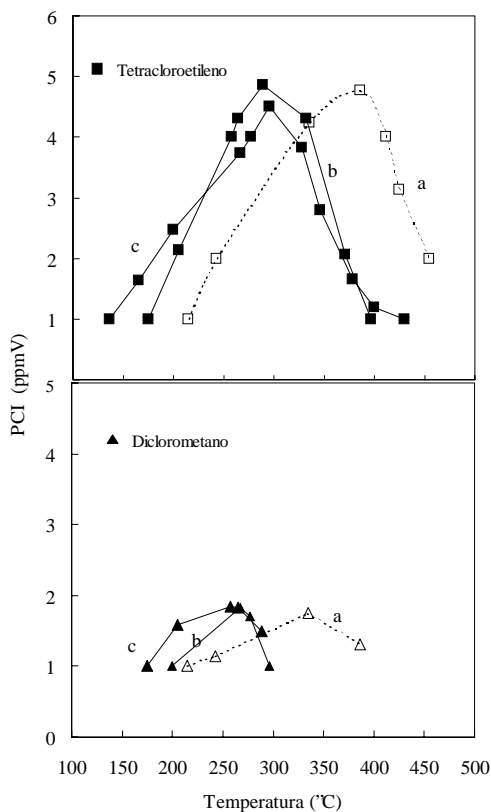


Fig. 7. Formación de PCI en la combustión de trielina sobre el catalizador monolítico LaFeO_3 a diferentes porcentajes. a) Combustión térmica, b) 5.55% LaFeO_3 , c) 16.79% LaFeO_3 .

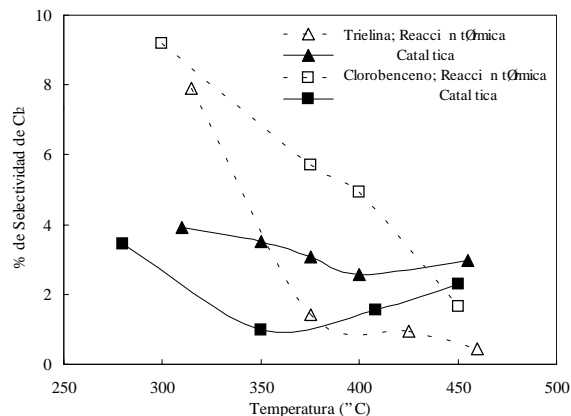


Fig. 8. Selectividad de la formación de cloro en la reacción catalítica usando el catalizador LaFeO_3 (5.55 % p) para trielina y clorobenceno. Las líneas discontinuas son los valores medidos para la reacción térmica.

La selectividad para la formación de cloro (σ_{Cl_2}) es definida como:

$$\sigma_{\text{Cl}_2} = \frac{2[\text{Cl}_2]}{n \text{COV}_{\text{Reaccionado}}}$$

donde n es el número de átomos de cloro en la fórmula química del COV. Los resultados son vistos en la figura 8; la selectividad es baja sobre el catalizador en el rango de temperatura más baja y ligeramente afectada por la temperatura.

La formación de PCI en la combustión de la trielina sobre $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ (figura 9) presenta una conducta similar a aquella observada para el catalizador anterior; para el caso del benceno y clorobenceno sus concentraciones fueron debajo de 1 ppmV como sobre LaFeO_3 . El desempeño de los catalizadores preparados se comparó con un catalizador comercial disponible. La figura 10 compara la conversión de trielina y clorobenceno usando 16.79% de LaFeO_3 , 16.07% de $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ y el catalizador comercial VOC-450. El LaFeO_3 mostró un mejor desempeño.

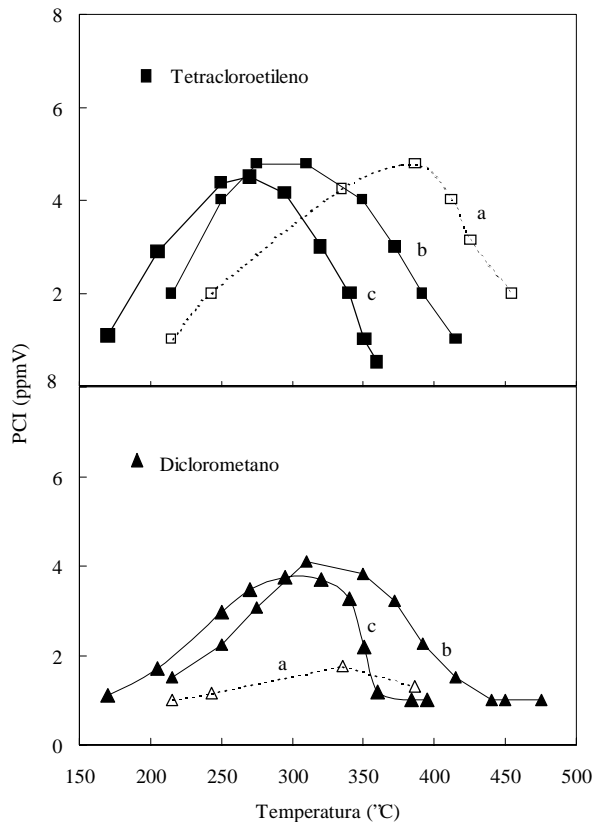


Fig. 9. Formación de PCI para la combustión de la trielina sobre el catalizador monolítico $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ a diferentes porcentajes. a) Combustión térmica, b) 5.84% $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, c) 16.07% $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$.

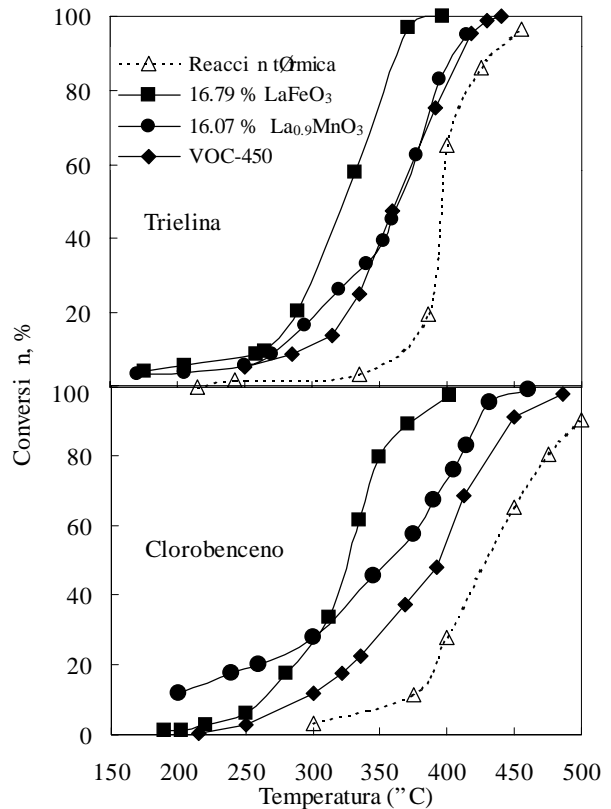


Fig. 10. Combustión catalítica de trielina y clorobenceno sobre los catalizadores perovskíticos LaFeO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ y el catalizador comercial. La reacción homogénea se representa por las líneas punteadas.

CONCLUSIONES

Los catalizadores del tipo perovskítico estequiométricos y no-estequiométricos fueron probados en la destrucción de COVs clorados. La técnica de inmersión fue desarrollada para obtener un revestimiento catalítico, fuertemente anclado sobre un monolito celular de cordierita. Este método permitió el control de los polvos catalíticos preparados. Las perovskitas LaFeO_3 y $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ resultaron ser

catalizadores eficaces para la combustión de COVs clorados. En la formación de PCI, que solo fue significativa para la combustión de la trielina; los resultados fueron comparables al caso de combustión térmica. El desempeño de los catalizadores perovskíticos fue comparable y aún mejor que un catalizador comercial probado. Se discutió la influencia de diferente porcentajes de catalizadores perovskíticos sobre un monolito.

AGRADECIMIENTOS

El soporte financiero del CNR del gobierno italiano y CONACYT de México se agradecen grandemente.

REFERENCIAS

- Freidel M. I., Frost A. C., Herbert K. J., Meyer F. J. New Catalyst Technologies for Destruction of Halogenated Hydrocarbons and Volatile Organics. *Catal. Today*, 17, pp. 367-382, (1993).
- Hermia J., Vigneron S. Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction. *Catal. Today*, 17, pp. 349-358, (1993).
- Windawi H., Wyatt M. Catalytic destruction of halogenated VOC's. *Platinum Metal Rev.*, 37 (4), pp. 186-193, (1993).
- Parravano G. Catalytic activity of Lanthanum and Strontium Manganite. *J. Am. Chem. Soc.* 75, pp. 1497-1498, (1953).
- Seiyama T. Total oxidation of hydrocarbons over perovskites oxides. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 34, pp. 291-300, (1992).
- Schneider R., Kiessling D., Kraak P., Haftendorn M., Wendt G. Totaloxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe an perowskit-Katalysatoren. *Chem. Technik* 47, pp. 199-204, (1995).
- Schneider R., Kiessling D., Herzschruch R., Wendt G. Total oxidation of Chlorinated Hydrocarbons on LaMnO_3 perovskite type catalyst. *React Kinet. Catal. Lett.*, Vol 61, 2, pp. 245-250, (1997)
- Schneider R., Kiessling D., Kraak P., Wendt G., Buckhardt W., Winterstein G. Perovskite-type oxide monolithic for combustion of chlorinated hydrocarbons. *Catal. Today*, 47, pp. 429-435, (1999).
- Sinquin G., Petit C., Hindermann J. P., Kiennemann A. Catalytic oxidation of Chlorinated VOCs on perovskite-type oxides. 3rd Odours & VOC congress, Paris, (1995)
- Sinquin G., Petit C., Hindermann J. P., Kiennemann A. Activity and Stability of perovskite type-oxides for the catalytic destruction of C_1 -chlorinated VOC's. *Spec. Pub. - R. Soc. Chem.*, 217, pp. 153-165, (1998).
- Sinquin G., Hindermann J. P., Petit C., Kiennemann A. Perovskites as polyvalent catalysts for total destruction of C_1 , C_2 and aromatic chlorinated volatile organic compounds. *Catal. Today*, 54, pp. 107-118, (1999).
- Sinquin G., Petit C., Libs S., Hindermann J. P., Kiennemann A. Catalytic destruction of chlorinated C_1 volatile organic compounds (VOCs) reactivity, oxidation and hydrolysis mechanisms. *Appl. Catal. B: Environ.*, 27, pp. 105-115, (2000).
- Barresi A. A., Delmastro A., Baldi G. Development of perovskite catalysts for destruction of waste gases containing chlorinated compounds, in: "Récents progrès en génie des procédés: Process engineering fundamentals" (G. Flamant Ed.), Vol 13, Nr. 65, pp. 263-270. Lavoisier Paris, (1999).
- Barresi A., Ronchetti S., Bengl M., Mazza D., Baldi G. Total oxidation of chlorinated volatile organic compounds over LaFeO_3 perovskite. *AIDIC Conf. Ser.* 4, pp. 1-8, (1999)
- Barresi A. A., Mazza D., Ronchetti S., Spinicci S., Vallino M., Non-stoichiometric and catalytic activity in ABO_3 perovskite: LaMnO_3 and LaFeO_3 . *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol 130 B, pp. 1223-1228. Elsevier Amsterdam, (2000).
- De Paoli A., Barresi; A. A. Deep Oxidation of Trieline over LaFeO_3 Perovskite Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 40, pp. 1460-1464, (2001).
- Rivera J. Catalytic combustion of chlorinated VOCs. Doctoral Thesis. Politecnico di Torino, February 2002.