



# UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

---

---

## TESIS

### NANOPARTÍCULAS DE Pd SOPORTADAS EN SBA-15 EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DEL FENOL

Presenta

**L.F. Serafín García Hernández**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES

Directores Internos

**Dra. Hermicenda Pérez Vidal**

**Dra. María Antonia Lunagómez Rocha**

Director Externo

**Dr. Trino A. Zepeda Partida (CNyN-UNAM)**

Cunduacán, Tabasco

febrero 2023



## RESUMEN

Los avances científicos y tecnológicos han ido incrementando en los últimos años y con ello, también las problemáticas de contaminación ambiental de uno de los recursos no renovables de vital importancia para los seres vivos, las fuentes de agua. Una de tantas problemáticas son las descargas de aguas residuales provenientes de los procesos industriales en los efluentes de agua. Las aguas residuales contienen elementos químicos orgánicos e inorgánicos, entre los cuales se encuentra el fenol, uno de los contaminantes que no se pueden degradar tan fácilmente por tratamientos de procesos biológicos. Por lo que el área de la catálisis se ha enfocado en investigar y desarrollar tratamientos que permitan que las aguas residuales vuelvan a ser agua de consumo. Uno de estos procesos es la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) ya que permite degradar fácilmente contaminantes en altas concentraciones, como el fenol, el cual es difícil de degradar o eliminar por medio de otros tratamientos convencionales. En este trabajo de investigación, uno de los objetivos principales fue sintetizar catalizadores de  $Pd_x/SBA - 15$  variando sus concentraciones en peso (0.5 %, 1.5 %, 3 %), obteniendo el soporte SBA-15 por el método sol-gel y el Pd por impregnación húmeda a volumen de poro.

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se analizaron por medio de técnicas de caracterización. Por Fisisorción de Nitrógeno ( $N_2$ ) se confirmó que se obtuvieron áreas superficiales específicas muy altas propias de los materiales mesoporosos, las isothermas de adsorción-desorción se evaluaron por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) y el diámetro de poro por el método BJH (Barret, Joyner y Halenda).

La estructura cristalina de los materiales se analizó por Difracción de Rayos X (DRX's) a bajo y alto ángulo, identificando la presencia del *PdO* en los catalizadores, así como también se observó que la estructura se mantuvo aun después de los tratamientos hidrotérmicos. Por la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con EDS y la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (por sus siglas en inglés, HR-TEM) se estudió la morfología en los catalizadores, así como también los porcentajes de concentración del Pd.

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) del fenol. Los resultados muestran textura, estructura y morfología propias de los materiales mesoporosos acorde a lo reportado en la literatura; el catalizador que obtuvo un mejor resultado en la actividad catalítica fue el *Pd<sub>0.5</sub>/SBA – 15*.

# Contenido

## RESUMEN

<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
1.1. Material mesoporoso tipo SBA-15	6
1.2. Nanopartículas de Pd	9
1.3. Fenol: propiedades físicas y químicas	10
1.4. Contaminantes de aguas residuales y tratamientos	12
1.5. Oxidación catalítica vía húmeda	16
<b>CAPÍTULO II. ANTECEDENTES</b>	<b>20</b>
2.1. Estudios basados en la oxidación del fenol	20
2.2. Justificación	22
2.3. Objetivos	24
2.3.1. Objetivo general	24
2.3.2. Objetivo específico	24
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA</b>	<b>25</b>
3.1. Síntesis del soporte SBA-15	25
3.2. Síntesis de los catalizadores ( <i>PdxSBA – 15</i> )	25
3.3. Técnicas de caracterizaciones fisicoquímicas	26
3.3.1. Fisisorción de nitrógeno	26
3.3.2. Difracción de rayos X	27
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	29
3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés, HR-TEM)	29
3.4. Evaluación catalítica	30
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS</b>	<b>32</b>
4.1. Fisisorción de nitrógeno	32
4.2. Difracción de rayos X	33
4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	37
4.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés)	42
4.5. Evaluación catalítica	44
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES</b>	<b>47</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>49</b>

## **CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN**

En la actualidad, las investigaciones que se han desarrollado en el área ambiental han dado importancia a la eliminación de componentes orgánicos tóxicos, los cuales están presentes en los diferentes efluentes líquidos tanto domésticos como industriales, algunos de los compuestos que se encuentran están los compuestos nitrogenados, fenólicos y clorofenólicos, y los ácidos carboxílicos, los cuales no se alcanzan a degradar por métodos convencionales y por la biodegradación resultan resistentes. Están desarrollándose catalizadores con el propósito de utilizarlos en los tratamientos de los efluentes líquidos para lograr degradar en su totalidad los compuestos orgánicos, como lo es el fenol, con el objetivo de disminuir los costos elevados de operación, y que no formen subproductos perjudiciales para el ser humano. Una de las técnicas con mayor impacto en el tratamiento de efluentes es la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH), por lo que el reto es la obtención de catalizadores resistentes a la desactivación y a la lixiviación en efluentes industriales.

### **1.1. Material mesoporoso tipo SBA-15**

El descubrimiento de los materiales que poseen tamaños de poros bien definidos y altas áreas superficiales ha promovido un novedoso impulso con grandes posibilidades para la industria farmacéutica o la química fina, relacionando los estudios con la catálisis y la adsorción. De acuerdo con la IUPAC, los materiales porosos se dividen en tres categorías: los microporos tienen un ancho de poro inferior a 2 nm; los mesoporos tienen un ancho de poro entre 2-50 nm; y los macroporos tienen un ancho de poro mayor a 50 nm (Wang and Yang, 2004).

Las sílices mesoestructuradas han representado una excelente opción como soportes de catalizadores homogéneos, debido a su alta área superficial ( $> 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y estabilidad hidrotérmica. Estos materiales al estar constituido principalmente de oxígeno y silicio no presentan ningún tipo de actividad química, por lo que la impregnación vía húmeda es una efectiva opción para proveer a los

sólidos de esta actividad. Por medio de esta técnica se realiza la incorporación sobre la superficie tanto interna como externa de los mesoporos las especies activas.

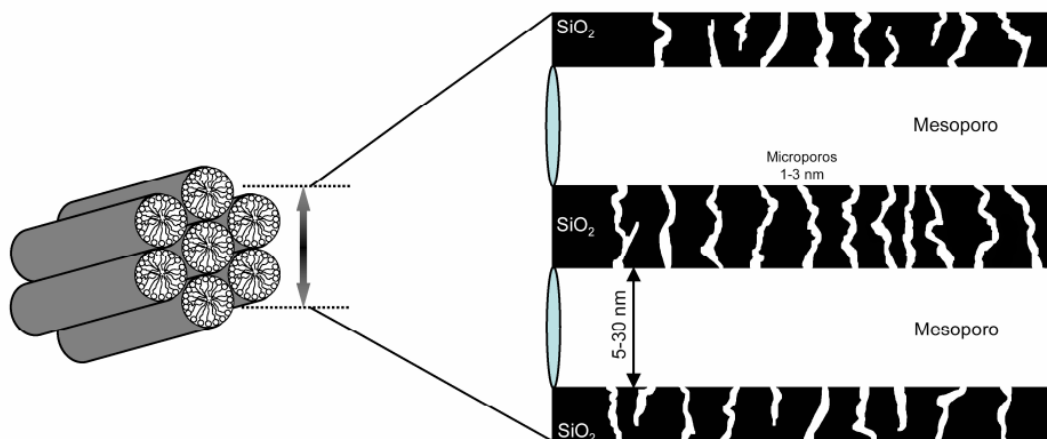
La familia de los materiales mesoporosos SBA (siglas denominadas de la universidad de procedencia, *Santa Bárbara Amorphous*) utiliza copolímeros como agentes directores de estructura bajo condiciones fuertemente ácidas. La sílice SBA-15 (*p6mm*) comparte un arreglo equivalente a la MCM-41, presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme. Durante la síntesis de los soportes SBA-15 se utiliza un copolímero tribloque como principal director de estructura en un ambiente fuertemente ácido, por lo tanto, se obtienen materiales cuyos tamaños de poros son superiores en comparación a los M41S, además de poseer estabilidades hidrotérmicas y térmicas mayores con respecto a la MCM-41, esto se debe a que poseen un mayor espesor de pared del poro (Beck *et al.*, 1992; Ryoo *et al.*, 1996; Yang *et al.*, 1998; Zhao, Huo, *et al.*, 1998; Evans and Tissot, 2003; Tüysüz and Schüth, 2012).

Uno de los problemas existentes en los materiales SBA, está relacionado con los ambientes fuertemente ácidos que se requieren para un proceso de síntesis, dificultando que los heteroátomos se incorporen en la estructura mesoporosa de la sílice. En las condiciones fuertemente ácidas, los metales presentes están en forma catiónica en parte de la proporcionada especie oxigenada, esto provoca que no pueda introducirse en las paredes mesoporosas los heteroátomos en cantidades suficientes a través del proceso de condensación con especie de silicio.

Chaudary et al, publicaron una visión general de las características generales de los materiales SBA-15, entre los que destacan su elevada superficie específica, el grosor de sus paredes en la estructura y los poros de forma cilíndrica en todo el arreglo de la sílice mesoporoso (Zhao *et al.*, 2000; Chaudhary and Sharma, 2017). El SBA-15 se obtiene mediante un proceso de síntesis en el cual el módulo cooperativo de autoensamblaje el cual participa el copolímero tribloque no iónico estable en componentes de óxido de etileno y óxido de propileno ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) que actúa como el agente director de estructura, comercialmente popular como *Pluronic 123* y como fuente de sílice el *TEOS* (Trong On *et al.*, 2003; Fuertes, 2004; Ulrich *et al.*, 2010).

Durante el proceso de sintetizado se utiliza el *Pluronic 123* como un director en la ordenación, se forman microporos perpendiculares al canal hexagonal, que incorporan en las paredes de silicato mediante el proceso de síntesis. Aunque el SBA-15 es semejante en estructura al MCM-41, se diferencian algunas características transcendentales entre las dos familias:

- El SBA-15 posee una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica otorgada por el grosor de la pared que es superior que el MCM-41.
- La dimensión de los poros puede incrementarse hasta los 30 nm, siendo muy superior a los materiales MCM-41.
- La diferencia importante en este par de materiales estructurados reside en la formación de microporos que relacionan los canales mesoporosos en ambos de forma arbitraria en el silicato SBA-15.



**Figura 1.** Esquema de distribución de los microporos y mesoporos en un material estructurado tipo SBA-15 (Mata, 2007).

Las dimensiones de los microporos y mesoporos son variadas, depende del manejo de la temperatura con la cual se trabaje en la síntesis. Los microporos en las paredes de los mesoporos del silicato se forman a partir de la cadena más hidrofílica



del EO del copolímero, se abre trayectoria en la pared del SBA-15 durante el proceso de síntesis y esto provoca la porosidad en el proceso de calcinamiento (Fan *et al.*, 2001, 2005; Galarneau *et al.*, 2003; Benamor *et al.*, 2012). Y es este sistema de porosidad dual lo que le permite al material SBA-15 ser una perfecta elección para formar parte de los soportes de los catalizadores en las aplicaciones de adsorción y en la catálisis.

## **1.2. Nanopartículas de Pd**

Las nanopartículas (NP's) han despertado un gran interés científico debido a sus propiedades químicas y físicas que presentan al encontrarse en dimensiones nanométricas, y sus diversos campos de aplicación. Estas propiedades pueden depender del tamaño y del tipo de estructura cristalina.

Un importante campo de aplicación de las NP's se encuentra en el área de la catálisis heterogénea. Un importante campo de estudio es la aplicación de las NP's en la nanocatálisis. Es por eso por lo que esta área de la química ha tomado una gran importancia a partir del tamaño y de la alta relación superficie–volumen. La catálisis de nanopartículas metálicas es un área en expansión entre la interfaz de la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. Sus aplicaciones van desde la síntesis de los productos químicos orgánicos finos, tecnología de celdas de combustible y problemas ambientales, son de suma importancia (Astruc, Lu and Aranzaes, 2005).

Las nanopartículas metálicas son materiales importantes en diferentes campos de estudio de la nanociencia y la nanotecnología, como aplicaciones en la medicina, la biomedicina, y farmacéutica. Por lo que la producción de partículas en escalas nanométricas ha sido de gran importancia (Nasrollahzadeh, Shafiei and Nezafat, 2021).

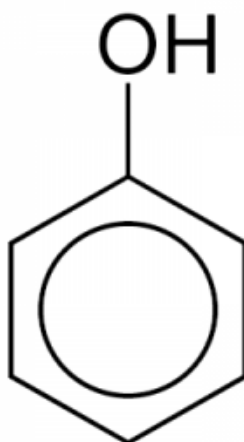
El Pd es uno de los metales nobles que, debido a sus propiedades catalíticas, ha sido motivo de investigación en reacciones catalíticas tales como las reacciones de hidrogenación y oxidación de algunos compuestos, entre algunos otros. Cabe mencionar que el Pd desempeña un buen papel como catalizador.

Las NP's de Pd se anclaron por primera vez en biopolímero modificado como catalizador eficiente para la mejora de biocombustible. El catalizador de Pd se preparó mediante la deposición directa de nanopartículas metálicas sobre celulosa modificada, exhibiendo una excelente actividad catalítica y selectividad en la hidordesoxigenación de vainillina (un compuesto modelo típico de lignina) a 2-metoxi-4-metilfenol bajo presión atmosférica de hidrógeno en agua pura sin ningún otro tipo de aditivo en condiciones suaves (Li, Zhang and Cai, 2018).

El tamaño de las NP's de Pd es uno de los factores importantes para la determinación de la actividad catalítica de los catalizadores. Por lo tanto, se han intentado varios enfoques para la minimización de las nanopartículas de Pd. Se han sintetizado catalizadores de  $Pd/NH_2 - KIE - 6$  intentando aumentar la actividad catalítica de los catalizadores controlando solo el tiempo de agitación y los tipos de precursores de Pd que son soluciones novedosas y muy interesantes para ir más allá de la limitación de la cinética actual. Por lo que el catalizador obtuvo una mayor actividad catalítica en la deshidrogenación del ácido fórmico sin aditivos a temperatura ambiente (Jin *et al.*, 2018).

### **1.3. Fenol: propiedades físicas y químicas**

El ácido fenico o hidroxibenceno (1,3,5 – *ciclohexatrienol*) mejor conocido como fenol, cuya fórmula condensada es  $C_6H_5OH$  es uno de los compuestos aromáticos. Descubierto por el científico Runge en 1834. Su estructura molecular está constituida por un conjunto de fenilo ( $-C_6H_5$ ) unido a un grupo hidroxilo ( $-OH$ ). El fenol es un alcohol. Puede sintetizarse mediante la oxidación del benceno. Es muy utilizado en la industria química, farmacéutica, y clínica como un potente fungicida, bactericida, antiséptico y también desinfectante, también para producir agroquímicos, policarbonatos, en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico y en preparaciones medicas como enjuagues bucales y pastillas para la garganta (Fenol, no date).



**Figura 2.** Estructura química del fenol (*Características de los Fenoles - [Clasificación y Aplicaciones]* , no date).

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades de EE. UU (ATSDR, por sus siglas en inglés), describe al fenol como un compuesto sólido de incoloro a blanco en su forma pura con un olor dulce alquitranado. En su preparación comercial es un líquido que se evapora más lentamente que el agua (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2008).

Algunas de las propiedades químicas y físicas de la molécula sonda (fenol), se exponen en la siguiente tabla.

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas del fenol.

<b>Formula</b>	$C_6H_5OH$
<b>Peso molecular (<math>g \cdot mol^{-1}</math>)</b>	94.11
<b>Temperatura de fusión (<math>^{\circ}C</math>)</b>	40.9
<b>Temperatura de ebullición (<math>^{\circ}C</math>)</b>	181.75
<b>Densidad (20 <math>^{\circ}C</math>)</b>	1.0545
<b>Presión de vapor (20 <math>^{\circ}C</math>)</b>	0.357 mmHg
<b>Concentración de saturación de aire (20 <math>^{\circ}C</math>)</b>	$0.77 g \cdot mol^{-3}$
<b>Constante de acidez en el agua (20 <math>^{\circ}C</math>)</b>	$1.28 \times 10^{-10}$
<b><math>pK_a</math></b>	9.89

<b>Punto de inflamación</b>	80 °C
<b>Límite de explosividad</b>	1.3 – 9.5 %
<b>Umbral del olor</b>	0.18 $mg \cdot m^{-3}$ (0.046 ppm)
<b>Solubilidad en agua</b>	9.3 g/100 mL $H_2O$
<b>Limites inflamables en aire (% vol)</b>	1.7 (Bajo) 8.6 (Alto)
<b>Temperatura de auto ignición (°C)</b>	715

Fuente: IPCS, 1994 (Becking and Chen, 2013).

#### 1.4. Contaminantes de aguas residuales y tratamientos

El acceso al agua potable es un derecho fundamental de los seres humanos. A pesar de esto, la mayoría de los contaminantes del agua son generados por la actividad antropogénica, aunque los contaminantes también pueden tener su origen fuentes naturales (erupciones volcánicas o evaporación) (*Water Conservation and Wastewater Treatment in BRICS Nations: Technologies ... - Google Libros*, no date).

Las aguas residuales (AR's) acarrean grandes problemas que son más importantes y delicadas de que aparentan, las aguas contaminantes forman el 100 % de la mezcla de las aguas residuales. Esta mezcla de aguas podría estar formadas por aguas de fregado o fecales, así como aguas contaminadas con desechos químicos tóxicos provenientes de muchas industrias. Las AR's no pueden ser desechadas vertiéndolas en los lagos o demás efluentes de las aguas naturales sin un previo tratamiento, esto por razones de salubridad publica y además por aspectos estéticos a cielo abierto. El velar por el cuidado del medio ambiente es parte del deber y obligación, así como también el evitar que las AR's ocasionen una pérdida irreparable de todo lo que nos rodea, de nuestro entorno natural, y por consecuente llegar a ser perjudicial para los seres vivos. Las AR's contienen químicos orgánicos e inorgánicos. El principal aspecto contaminante deriva de los productos orgánicos. Es gracias a los procesos de degradación en el medio biológico, que los bajos

niveles de oxígeno es uno de los indicadores de la presencia de estos compuestos orgánicos en las AR's.

La degradación efectiva de las AR's industriales es muy urgente con el rápido desarrollo de la ingeniería química. Las AR's fenólicas contienen tipos de componentes tóxicos tales como el fenol, clorofenol, nitrofenol y sus derivados, los cuales existen frecuentemente las industrias químicas y son muy dañinos para el ser humano y la naturaleza (C. Liu *et al.*, 2007; Guo *et al.*, 2010; Diaz de Tuesta *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017; Pan *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2022).

Es de vital importancia destacar que las industrias propician a la generación de contaminación debido a las actividades que desarrollan. Las grandes refinerías son una de las industrias que más AR's generan. Las AR's generadas por las refinerías están constituidas en su mayoría por amoniacos, fenoles, los sulfuros y aceites (*Aguas residuales industriales características - Grupo Vento BLOG*, no date). Por lo tanto, para que estas aguas puedan volverse lo más sanitariamente posible y se puedan usar para el uso de consumo como aguas potables, es necesario realizarles un tratamiento eficiente e intenso para lograr eliminar la mayor cantidad de contaminantes. De lo contrario, si no se les realiza un tratamiento adecuado, pueden llegar a ser tóxicas y perjudicial para el ser humano.

El fenol es un compuesto químico que se usa para la fabricación de plástico, así como para desinfectantes en productos de limpieza y en productos de consumo como: enjuague bucal, lociones antisépticas y pastillas para la garganta. La degradación del fenol en el aire puede tardar 1 o 2 días; en el agua puede permanecer hasta una semana o más; y en el suelo puede ser degradado por bacterias o microorganismos, aunque es probable que el fenol en el suelo pueda moverse a las aguas subterráneas (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2008).

Los fenoles y fenoles halogenados se encuentran entre las sustancias tóxicas presentes en las aguas residuales de diversas industrias como la siderúrgica, coquización de conversión de carbón, farmacéutica, pesticidas, plásticos, minería,

petroquímica y refinación de petróleo (*Nanotecnología en las Ciencias de la Vida / Casa de la serie de libros*, no date; Malakootian, Nasiri and Heidari, 2020). Las industrias químicas, farmacéuticas, papeleras, etc. desechan AR's en las cuales las proporciones del fenol oscila en un intervalo de 35-400 mg/L, se han dado casos donde las industrias producen cerca un  $14\text{ m}^3/d$  de AR's en donde la concentración del fenol es aproximadamente de 30,000 mg/L, estos casos extremos se han dado en algunas refinerías mexicanas. Por lo que resulta ser insuficiente el uso de los métodos biológicos debido a las altas concentraciones durante el proceso de las AR's por la inhibición de los microorganismos (Buitrón, Moreno and Moreno-Andrade, 2007). Es por ello por lo que existen investigaciones en desarrollo para el tratamiento de este tipo de efluentes líquidos.

La OMS (Organización Mundial de la Salud) ha fijado el fenol y los compuestos fenólicos en concentración a  $1\mu\text{g/L}$  y  $0.1\mu\text{g/L}$  en agua potable, y los reguladores del Reino Unido han establecido que la concentración máxima en las descargas de AR's de los hospitales sea inferior a 10 ppm (*Evaluación del Trabajo Humano, 2da Edición - Google Libros*, no date).

Según la norma NOM-14-CONAGUA-2003 Requisitos para la recarga artificial de Acuíferos con Aguas residuales Tratadas, el nivel máximo de concentración de contaminantes no regulados por la norma para los compuestos químicos orgánicos, en el caso de los fenoles o compuestos fenólicos debe ser de 0.3 mg/L (CONAGUA, 2008).

Dado que las concentraciones del fenol en las AR's de algunas industrias son mucho más altas que los límites antes mencionados (*Wastewater Treatment by Reverse Osmosis Process - Mudhar Al-Obaidi, Chakib Kara-Zaitri, I. M. Mujtaba - Google Libros*, no date), se requieren técnicas de tratamiento eficientes para la eliminación de fenol de las aguas residuales industriales.

El tratamiento de aguas residuales también conocido como proceso de depuración, es un sistema de procesos utilizados para remover contaminantes del agua. El agua usada se descontamina a través de medios naturales, pero este medio de

descontaminación requiere demasiado tiempo; en una planta de procesamiento de aguas se acelera el proceso de tratamiento. Así podemos reutilizar el agua en distintas actividades como la agricultura, la industria y la recreación.



**Figura 3.** Aguas residuales sin tratamiento previo vertidas en efluentes líquidos (*El proceso de tratamiento de aguas residuales y eliminación de contaminantes emergentes / ¡Agua, no date!*).

Al remover los contaminantes estamos, disminuyendo las posibilidades del ataque de muchas bacterias y de productos químicos. Existen varios niveles de defensa:

- **Pretratamiento:** es esencialmente un proceso físico; es la primera etapa de descontaminación donde se eliminan objetos de las AR's haciendo uso de rejillas (desechos sólidos, etc.) y desalentadores (pedazos de piedra, arenilla o similares).
- **Tratamiento primario:** los procesos físicos o fisicoquímicos pueden ser parte de este primer tratamiento; se lleva a cabo en estanque de sedimentos para eliminar la mayor cantidad de los contaminantes y removerlos como fango

del fondo de los estanques. Este residuo fangoso puede ser llevado para realizarle algún tratamiento y ser utilizado como abono.

- Tratamiento secundario: es principalmente un proceso biológico; durante este paso del tratamiento para eliminar la parte restante de los contaminantes que no se removieron durante la primera etapa, se utilizan bacterias benéficas. Para favorecer el incremento de las bacterias, se incorpora oxígeno o aire al agua.
- Tratamiento avanzado: posterior a los procesos anteriores, logrando la eliminación de los contaminantes de las AR's en un 85 %, solo resta la eliminación del fósforo y el amoníaco proveniente de los escurrimientos agrícolas, de desechos humanos y del uso de detergentes que son nutrientes para el desarrollo de algas y lirios (flora acuática). Estos son eliminados por medio de la filtración a través de materiales granulares (como la arena o el carbón) de diversos tipos y tamaños y por medio de la desinfección en la que se utilizan productos químicos como el cloro, donde también la luz solar desinfecta el agua de forma natural, por lo que se pueden utilizar luces especiales que emitan luz ultravioleta (INTERAPAS, 2017).

La corrosividad cutánea y la facilidad con la que se absorbe en la piel y las mucosas, son algunos de los efectos causados por la toxicidad del fenol en el hombre. La toxicidad afecta directamente a una gran cantidad de órganos y tejidos, solo por mencionar algunos se encuentra el sistema genito-urinario, los pulmones, el hígado y los riñones. Además de provocar un cuadro por fallo hepático y renal, y causar la formación de edemas pulmonares y cerebrales (Camacho Campos, 2009).

### **1.5. Oxidación catalítica vía húmeda**

Actualmente, en el área ambiental se han desarrollado investigaciones que dan una importancia a la eliminación de residuos orgánicos y tóxicos que se encuentran en la mayoría de las aguas domésticas y las desechadas por las industrias. La existencia de los residuos orgánicos que se han convertido en la razón de estudio debido al crecimiento de los requerimientos de los informes públicos y de las



reglamentaciones ambientales que países en el mundo implementan cada día con más rigor en favor de la disposición de las fuentes de aguas disponibles.

Las investigaciones se han centrado en desarrollar metodologías para el procesamiento de los efluentes, con el propósito de obtener una eliminación del 100 % de los residuos orgánicos existentes en las aguas residuales.

Las tecnologías convencionales que se ha utilizado para eliminar contaminantes de medios acuosos incluyen tratamientos biológicos, térmicos y fisicoquímicos. Para efluentes que contienen más de 100 g/L de DQO (Demanda Química de Oxígeno), la incineración es el tratamiento más adecuado. No obstante, este tratamiento emite considerablemente otros compuestos que resultan ser peligrosos como lo es el furano y la dioxina, además de demandar elevadas cantidades de energía. Algunas técnicas en las que se requiere posteriormente un tratamiento para remover los contaminantes que se encuentran en el medio ambiente que últimamente acaba de ser contaminado, se encuentran la adsorción, la osmosis inversa, la floculación, la precipitación y la extracción de aire. Estas restricciones que los procesos tradicionales presentan ha sido de los motivos que alientan a los científicos a investigar y llevar a cabo el desarrollo de técnicas con resultados más eficientes y ecológicos de las AR's. Zimmermann en 1985, propuso una opción que es la OVH (Oxidación Vía Húmeda), siendo este, uno de los métodos tecnológicos oxidativos más avanzados que resultan en una disminución económica y viable.

Para poder cubrir de modo parcial los rangos de aplicaciones de las incineraciones y de las técnicas biológicas, la Oxidación Vía Húmeda se utiliza adecuadamente para cargas orgánicas en un caudal elevado. Posee un gran potencial para el tratamiento de efluentes con altos de comprendidos de material orgánico (intervalo entre 10 – 100 g/L de DQO) y/o contaminantes tóxicos para lo que el tratamiento biológico directo no es factible; asimismo las practicas han demostrado la eficiencia en la eliminación de los componentes orgánicos con elevados índices de toxicidad y peligrosidad, convirtiendo  $CO_2$ ,  $H_2O$  y demás productos finales inofensivos a elevadas temperaturas y presión como compuestos oxidantes, y sin emitir dioxinas, cenizas volantes, furanos,  $NO_x$ ,  $SO_2$  y  $HCl$  (Jing, Luan and Chen, 2016; Luan *et al.*, 2017).

La Oxidación Vía Húmeda es utilizada para degradar las AR's, que pueden llegar a perjudicar para los entornos biológicos y con elevados costos económicos para realizar el incinerado en los efluentes. De la misma manera, involucra las oxidaciones subcríticas de los residuos orgánicos e inorgánicos que se oxidan a elevadas temperaturas ( $125 - 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y presión ( $00.5 - 20\text{ MPa}$ ) en contacto con el aire o  $O_2$ . La reducción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Carbón Orgánico Total (COT) de los residuos por medio de las oxidaciones intensivas, es el objetivo de la OVH. La OVH es restringida por las condiciones rigurosas de operación, sin mencionar sus muy elevados costos de operación (Barge and Vaidya, 2018).

Un proceso alternativo es la es la Oxidación Catalítica Vida Húmeda (OCVH) que se aplica para los tratamientos de efluentes acuosos que pueden llegar a estar muy disueltos para que sean incinerados, además de no poder aplicar el tratamiento biológico al estar demasiado concentrado. El uso de los catalizadores heterogéneos en la oxidación húmeda, aparte de disminuir drásticamente las condiciones de presión y temperatura, se presenta como un método rápido, eficiente y limpio, debido a la fácil recuperación del catalizador (Ovejero - Ecudero, 2019).

Los catalizadores heterogéneos usados en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda ofrecen eficacia, además de una alta versatilidad que favorece a las reducciones de los contaminantes variados en la industria y brindar primacías económicas, ventajas que los procesos alternativos (la adsorción, incineración y oxidación avanzada) solo son adecuados para procesos a mínima escala y por los elevados costos y complicaciones.

Sin embargo, los catalizadores utilizados en la OCVH son afectados por el rigor de las condiciones durante el tratamiento en la estabilidad y la vida útil, por el fuerte medio en el cual se llevan a cabo las reacciones oxidantes acuosas, en la mayoría de los casos ácidos, que tienen composiciones de residuos orgánicos e inorgánicos, causantes de incrustación sobreoxidación, sinterización, fenómenos de lixiviación y envenenamiento. El inconveniente más notable de los catalizadores de óxidos metálicos es la lixiviación de la fase activa, además de causar problemas de

desactivación y de problemas de contaminaciones secundarias, favorece las rutas de las reacciones homogéneas, y pocas veces disfraz los patrones de las reactividades de los catalizadores sólidos. Por lo que, los componentes principales que actualmente se utilizan para los catalizadores en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda son los metales nobles como Pt, Pd, y Ru o  $MnO_x$ , en composición de la fase activa y de promotores de óxido (Arena *et al.*, 2015).

## CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

### 2.1. Estudios basados en la oxidación del fenol

Las aguas residuales fenólicas son altamente tóxicas y tienen diversos orígenes (como la industria petroquímica, farmacéutica y del carbón) que imponen un grave impacto ambiental y son difíciles de tratar por biodegradación. En los últimos años, las tecnologías basadas en biodegradación, fisisorción, y oxidación química o fotovoltaica han sido objeto de un intenso estudio para el tratamiento de aguas residuales fenólicas. Algunos de estos estudios, donde la molécula a tratar es el fenol, son los mencionados a continuación:

Juan C. Delgado Ramos sintetizó perovskitas de  $LaTi_{1-x}M_xO_3$  con inclusiones metálicas de Fe, Cu y Mn por el método cerámico y citrato (sol-gel) y las evaluó catalíticamente mediante la reacción oxidación del fenol a condiciones ambientales (temperatura 18 °C, presión ambiente 540-560 mmHg). La mejor actividad catalítica la registra la perovskita de  $LaFeO_3$  obtenida por citrato con una conversión de 100 % de fenol en 1 hora de reacción, selectividad de  $CO_2$  de 65 % en 4 horas y lixiviación metálica mínima de 0.3 ppm ('Síntesis y caracterización de perovskitas  $LaTi_{1-x}$ ', 2007).

Moreno y Guaqueta, estudiaron el efecto del tamaño de agregado de arcilla en el proceso de pilarización en suspensión concentrada, con un precursor polimérico de Al-Ce-Fe. Independientemente del tamaño de los agregados empleados, las pruebas catalíticas en la oxidación del fenol en medios acuosos diluidos muestran una conversión del 100 % del fenol en 2 horas de reacción, y eliminación del carbono orgánico total (COT) entre el 50 % después de 4 horas (Moreno and Guaqueta, 2010).

Junior et al., evaluó el funcionamiento de catalizadores de  $Fe - MnO_2/CeO_2$ ,  $K - MnO_2/CeO_2/Paligorskita$  y  $Fe/Paligorskita$  en la OCVH del fenol, a una temperatura de 130 °C y una presión de 20.4 atm; el catalizador  $Fe(3\%)/Paligorskita$  obtuvo un 40 % de conversión en 103 minutos (Junior et al., 2011).

Yang et al, estudiaron el catalizador de  $Fe - ZSM - 5$  en la OCVH del fenol con peróxido usando un reactor de lecho fijo; la degradación del fenol fue mayor al 90 % y una conversión del TOC 77 % en 7 horas a una temperatura de 80 °C. El catalizador mostro una perfecta estabilidad con baja concentración de lixiviación de hierro y alta conversión del fenol después de e ciclos sucesivos (Yan, Jiang and Zhang, 2014; Yang *et al.*, 2016).

Pinos, Medina y Dafinov, trabajaron con reactores catalíticos de membranas para la hidrogenación y oxidación del fenol, usando una temperatura de 60 °C durante 7 horas. Propuso un mecanismo de reacción en presencia del oxígeno, donde el hidrógeno activado reacciona con este para formar peróxido de hidrógeno, que gracias al Pd genera radicales OH. Estos radicales oxidan la materia orgánica, en este caso el fenol pasa por la formación de hidroquinona, resorcinol, catecol, p-benzoquinona y ácidos carboxílicos hasta su mineralización (Pinos, Medina and Dafinov, 2017).

Roy y Mondal, realizaron un estudio cinético de la OCVH del fenol usando un catalizador de  $Ru - Fe_3O_4$  soportado sobre una sílice mesoporosa promovida con cerio. La actividad catalítica mostro una excelente degradación completa de la solución acuosa modelo de fenol y efluentes acuosos industriales que contienen fenol en  $CO_2$  y agua en un reactor de autoclave bajo una presión de  $O_2$  de 13.81 atm a una temperatura de 149.86°C (Roy and Mondal, 2022).

Monteros et al, estudiaron las reacciones catalíticas de los catalizadores de Ru y Pt soportados en  $TiO_2 - CeO_2$  en la degradación del fenol por via humeda. El Pt obtuvo una actividad catalítica mayor al Ru durante la degradación del fenol. Esto pude deberse a que los altos niveles de oxigenación promovieron la formación de los polímeros en la solución y la acumulación de las especies absorbidas. Además de que los sitios ácidos Lewis permitiría minimizarlos y ser un factor clave que favoreció la degradación total del fenol (Monteros *et al.*, 2015).

## 2.2. Justificación

Recientemente se ha estudiado la posibilidad de utilizar sílices mesoporosas ordenadas como soportes alternativos a los convencionales en la preparación de catalizadores y la presencia de una estructura porosa regular con una distribución estrecha de poros, esto con la finalidad de poder utilizar las propiedades fisicoquímicas que poseen estos materiales, más que nada, los perteneciente a las familias de las SBA.

El arreglo estructural del soporte SBA-15 posee una similitud en comparación con la simetría de la familia MCM-41. No obstante, la estructura de este soporte tipo SBA-15 posee un espesor de pared mayor proveniente del uso del agente director de estructura no iónico, esto favorece a una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica, características propias y muy interesantes para la utilidad que tienen este material en la adsorción y en catálisis heterogénea (Makatsa *et al.*, 2021).

En la SBA-15 se puede soportar la fase activa, en este estudio se utilizará una sal de Pd como precursor. Las nanopartículas de Pd en SBA-15 mediante síntesis directa se han utilizado para la desoxigenación de ácidos grasos variando la carga del metal. En este trabajo se depositarán diferentes cargas de Pd (0.5, 1.5 y 3 % en peso) para evaluar estos catalizadores en una molécula sonda como lo es el fenol.

El compuesto químico conocido como fenol, es un compuesto orgánico aromático. El fenol puro es un compuesto solido blanquecino, aunque en su aspecto comercial es líquido, pero en ambas condiciones, se forma por la oxidación parcial del benceno, poseyendo un olor dulce y alquitranado.

Los compuestos que se producen en las industrias farmacéuticas, específicamente durante la fabricación del ácido acetilsalicílico, popularmente conocida como aspirina, y durante la elaboración de las resinas fenólicas, son las principales fuentes de contaminación. El fenol se utiliza en la manufacturación de nylon y fibras sintéticas; en la elaboración de antiséptico para combatir las dificultades causadas en la piel por el acné; y también como desinfectante para combatir y eliminar bacterias y hongos.

Derivado de la descomposición de material orgánica proveniente de los procesos naturales y de la contaminación ambiental, estas sustancias están presentes en las aguas superficiales.

El fenol es un compuesto se rápidamente se absorbe por la inhalación de vapor, por estar con contacto con la piel y por la ingesta accidental; la sustancia alcanza la evaporación a  $20^{\circ}\text{C}$ , dando lugar a una concentración que resulta nociva en el ambiente.

Si la duración de la exposición a la sustancia es corta, el vapor resulta ser corrosivo al contanto con la vista, el tracto respiratorio y con la piel, causando significativas quemaduras. Al sistema nervioso central, el corazón y el riñón sufren alteraciones por inhalación, provocando alteraciones cardíacas, fallos respiratorios, convulsiones estados de coma, colapsos e incluida la muerte.

La Agencia de Protección al Medio Ambiente de EE. UU. (por sus siglas en ingles USEPA), realizo un informe anual en el 2003 señalando las afectaciones que los compuestos fenólicos causan al hombre por las vías de la ingesta y por contacto con la piel. Estos compuestos pueden provocar la muerte con una dosis mínima de  $140\text{ mg/kg}$  peso corporal. Además de reportar los efectos tales como cianosis, afecciones cardiovasculares, irritación, acidosis metabólica, necrosis y efectos neurológicos (Camacho Campos, 2009). En los niños se ha observado que el vómito y el letargo fueron los síntomas principales que se observaron por haber ingerido accidentalmente desinfectante que contenía fenol (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2008).

Con respecto al medio ambiente, su incidencia resulta ser una sustancia nociva para los organismos que habitan en las aguas, los afectos adversos que le provocan de diferentes magnitudes dependen de las concentraciones a las que se encuentran expuestos. Este compuesto fue clasificado como Compuesto Orgánico Volátil (COV) y contribuye de manera potencial en los daños a los cultivos, la fauna y el hombre, causados por la formación del ozono troposférico (Rubaya Rashid *et al.*, 2019a).

## **2.3. Objetivos**

### **2.3.1. Objetivo general**

Sintetizar el material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 como soporte de nanopartículas de Pd analizando sus propiedades fisicoquímicas y, estudiar el efecto en la oxidación catalítica vía húmeda de fenol.

### **2.3.2. Objetivo específico**

- Preparar el soporte mesoporoso tipo SBA-15 por el método sol-gel.
- Sintetizar por el método de impregnación a volumen de poro las nanopartículas de Pd (0.5, 1.5 y 3.0 % en peso) oxidarlas y reducirlas.
- Analizar las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de los materiales sintetizados, mediante las técnicas de Fisisorción de nitrógeno (área BET), DRX's a alto y bajo ángulo, Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés).
- Estudiar el efecto de las nanopartículas de Pd en la oxidación catalítica vía húmeda del fenol.



## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

### 3.1. Síntesis del soporte SBA-15

El material mesoporoso SBA-15 se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Zhao y Flodström (Zhao, Feng, *et al.*, 1998; Flodström and Alfredsson, 2003) con una ligera variación. La síntesis se trata de una técnica de sol-gel, que consiste en la deposición de especies TEOS (tetraetilortosilicatos) en una reacción ácida ( $\text{HNO}_3$ ) en el cual se encuentran agrupadas a un director de arreglo estructural, en este caso el denominado comercialmente como Pluronic 123 que es el copolímero en bloque.

El agente director de estructura, el polímero Pluronic 123 (*P123*) (23.04 g), se diluyó en una solución de agua destilada (540 mL) y  $\text{HNO}_3$  (360 mL), y se utilizó una parrilla de agitación con 800 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente, disuelto el *P123*, se calentó la solución hasta alcanzar 35 °C con una agitación de 600 rpm. Después de 4 horas, se agregó el *TEOS* (48 mL) como fuente de sílice para ser dejado por 24 h con una agitación de 600 rpm a 37 °C. Pasado las 24 horas, se llevó a cabo el proceso hidrotérmico en una estufa por 72 horas con una temperatura de 80 °C. Pasado el lapso, la miscelánea que anteriormente era clara se tornó en un tono blanco derivado de la formación del sólido. Para concluir, se lavó y filtró el material hasta obtener un *pH* neutro y se dejó secando para luego ser calcinado utilizando una mufla por 6 horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar los 500 °C.

### 3.2. Síntesis de los catalizadores ( $\text{Pd}_x/\text{SBA} - 15$ )

El método de impregnación a volumen de poro por humedad incipiente radica en la humectación del material de manera controlada con una disolución de la sal precursora en la fase activa, este método de síntesis resulta ser uno de los métodos más convencionales para la síntesis de catalizadores, consiguiendo que haya una dispersión homogénea por todo el material. No obstante, la efectividad del método de síntesis y la dispersión de la fase activa, está restringida por la capacidad de

difusión de mayor o menor a través del soporte. La difusión alcanza una limitación y pueden presentarse dificultades en los materiales porosos, permitiendo la aglomeración de los precursores en su fase activa.

Para los catalizadores de Pd (0.5 %, 1.5 y 3.0 % en peso) se utilizó la sal precursora  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y con ayuda de una pipeta se impregno el soporte SBA-15, se dejó en reposo por 1 hora para luego ser llevado a secado en una estufa a  $80^\circ\text{C}$  por aproximadamente 12 horas. Posteriormente los catalizadores se llevaron a calcinación con flujo de aire utilizando una rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas. El vocabulario para los catalizadores es:  $\text{Pd}_x/\text{SBA} - 15$ , donde  $\text{Pd}_x = \% \text{ de Pd}$ .

### **3.3. Técnicas de caracterización fisicoquímicas**

#### **3.3.1. Fisisorción de nitrógeno**

Esta técnica de caracterización consiste en la interacción de la superficie de un sólido con un gas, donde la fuerza a estudiar es la de Van der Waals. Cuando entra en contacto la superficie de un sólido con un gas se ocasiona un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y la fase gaseosa, dicho equilibrio resulta de la interacción de la temperatura y de la presión relativa del gas. La porosidad, la estructura de los poros y el área específica de los materiales, son varias variables junto a una temperatura dada de la que depende la correlación entre la cantidad de gas adsorbido por la masa del sólido y la presión relativa del gas en concreto. A la curva representativa de esta correlación se le conoce como isothermas de adsorción. Al realizar un análisis minucioso sobre el material en función de la porosidad, nos da una información más detallada al incluir la curva que representa el proceso de desorción, que en los materiales porosos es diferente al de adsorción, se forma un ciclo de histéresis propio de estos materiales. Asimismo, un estudio matemático nos aportara información cuantitativa sobre la superficie específica del material, las dimensiones y distribución de los poros, y el volumen total.

El soporte y los catalizadores se caracterizaron mediante adsorción física de  $\text{N}_2$ . El área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) se determinó por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller);

la obtención del tamaño promedio y volumen de poro se llevó a cabo por el método *BHJ* (Barret, Joyner y Hallenda) con los datos de desorción de las isothermas. El análisis de las propiedades se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Tristar II 3020 ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Se pesó una muestra de  $0.1\text{ g}$  y se desgasificó 2 h a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la eliminación de impurezas y para obtener el peso neto de la muestra.

### 3.3.2. Difracción de rayos X (DRX's)

Los rayos X es una radiación electromagnética de longitudes de onda que ronda alrededor de los Angstrom, y al fenómeno físico que se da entre las interacciones fundamentales entre la materia y los rayos X se les denomina difracción de rayos X. Se dan los procesos de dispersión, refracción, adsorción, etc., cuando las radiaciones inciden sobre el material la cual interacciona con la nube electrónica. Cuando se produce un cambio en la dirección de propagación del frente de onda electromagnética, se le denomina dispersión. Si incide el haz monocromático de rayos X sobre la superficie del material donde se encuentran los átomos, parte de este frente de onda es dispersado hacia todas las direcciones, dando lugar a frentes de onda de carácter constructivo o destructivo, dependiendo si las ondas se encuentran en fase o desfase. Si los frentes de onda se encuentran en fase, estas se reforzarán mutuamente permitiendo así la formación de rayos difractado y para que esto ocurra, se necesita que los frentes de onda dispersados tengan una diferencia de camino óptico que se pueda dividir entre un numero de onda entero por la longitud de onda monocromática, esta relación es descrita por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Donde:

$n$ : es un número entero

$\lambda$ : la longitud de onda del haz

$d$ : es la distancia entre átomos dispersantes

$\theta$ : el ángulo formado entre la fuente de radiación y la muestra

El valor  $d$  de un material con propiedades cristalinas, es definido como la distancia de la familia de los planos cristalinos, a un ángulo  $2\theta$  se formarán las difracciones máximas, que serán registradas en un difractograma. A distintos valores de  $2\theta$ , las fases cristalinas cristalográficas poseen una serie de familias de planos cristalográficos característicos. Para facilitar la identificación de las fases cristalinas, en la mayoría de los casos, los valores ya se encuentran tabulados en una base de datos empíricos, basados en los ángulos de intensidad relativa.

Para realizar específicamente la identificación de las fases cristalinas de los materiales, se utiliza esta técnica de difracción en las caracterizaciones de los sistemas catalíticos. No obstante, se poseen limitaciones en los materiales nanoparticulados, debido a que el orden a largo alcance en estos materiales, pueden ser pequeños, lo que implicaría la obtención de picos de difracción muy amplios y con muy poca determinación. Pero esta limitación puede convertirse en una ventaja, debido a que la anchura de picos de difracción puede aportar información acerca de las dimensiones del dominio del cristalito, que en la mayoría de los casos llega a coincidir con el tamaño de partícula, en relación con la ecuación de Sherrer:

$$\langle L \rangle = 2 \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Donde:

$\langle L \rangle$ : es la medida de la dimensión de la partícula en la dirección perpendicular a la del plano reflejado

$K$ : una constante ( $K \approx 1$ )

$\beta$ : la anchura del pico (por convenio se considera a la mitad de la altura)

Debido a la dificultad en las estimaciones de la amplitud de los picos, esta expresión solo es de utilidad en los cristales donde el diámetro es  $>5$  nm, ya que por debajo de este valor el error puede llegar a ser significativo.

El soporte y los catalizadores se analizaron por  $DRX's$  a alto y bajo ángulo con el propósito de observar la fase cristalina de los metales oxidados a  $500^\circ C$ , en caso

de que estas estén presentes. Los análisis de las propiedades se llevaron a cabo en un equipo Bruker D8-Advance con radiación  $Cu - K\alpha$ , condiciones 35 kV, 25 mA y 0.020° de incremento de paso.

### **3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) crea una imagen ampliada de la superficie de las muestras, explorando la superficie de la imagen punto por punto. Es una técnica de caracterización muy versátil en diferentes áreas de la ciencia, que nos permite determinar las características microestructurales como: topografía, morfología y tamaño de partícula.

Los análisis de las propiedades se llevaron a cabo es un Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6010LA cuyo voltaje de aceleración es de 20 kV en condición de alto vacío a 5000X. Se uso un detector de energía dispersiva (EDS) ensamblado al MEB para obtener la distribución de elementos en la superficie de las muestras y un estudio semicuantitativo. Las iconografías obtenidas se procesaron mediante el Software In Touch Scope TM.

### **3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés)**

Esta técnica permite el estudio de las caracterizaciones texturales y morfológicas de los materiales a escalas nano (y también microscópicas), haciendo uso de imágenes bidimensionales. Los principios bajo los cuales opera son los mismos de un microscopio óptico, con la diferencia de usar una fuente de excitación electrones en ves de un haz de luz. Gracias a que las longitudes de onda de los electrones ( $< 1 \text{ \AA}$ ) son pequeñas, esto permite que se logre un aumento en un factor de 1000 a las resoluciones del microscopio óptico, logrando observar con detalles en un orden de la decena de los Angstrom ( $10^{-9} \text{ m}$ ).

Esta técnica de análisis permite obtener imágenes directas del catalizador, las cuáles nos sirven para observar directamente la morfología del material y estimar el diámetro promedio de partícula a partir de una distribución de tamaño de partícula.

Para obtener información suficiente con respecto al diámetro de partícula debe evaluarse un buen número de micrografías e intentar visualizar desde varias regiones del catalizador.

El análisis se llevó de Microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM por sus siglas en inglés) se realizó en un equipo JEOL JEM2100 STEM. En una mezcla con agua y n-propanol, se diluyeron las muestras sólidas, y en una rejilla perforada de cobre con carbono (malla 300) se colocaron las gotas del líquido sobrenadante. Para calcular el tamaño promedio de partícula ( $ds$ ), se usó la siguiente ecuación:

$$ds = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (3)$$

$d_i$  es el diámetro medido directamente a partir de las micrografías y  $n_i$  es el número de partículas que tienen el diámetro  $d_i$ .

### 3.4. Evaluación catalítica

Se realizó la evaluación de la actividad catalítica en un reactor tipo Bach (Parr Instruments Co Ltd, IL), con flujo de oxígeno, se utilizaron 200 mg del catalizador, una solución de fenol a 500 ppm de 200 mL a una temperatura de 160 °C y una presión de 10 bares. Al llegar a la temperatura requerida, se inició con el proceso de agitado usando una velocidad máxima de 800 rpm. En este fue el tiempo cero de la reacción y posteriormente se iniciaron tomando muestras en intervalos de 15 minutos hasta alcanzar los 180 minutos. Para tener la cuantificación de los productos en las muestras obtenidas durante la reacción se utilizó un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer Clarus\* 580, equipado con un detector de ionización de flama para poder realizar el análisis. Se realizó un análisis del contenido del fenol, del contenido de los productos intermediarios y del COT. Este último se analizó utilizando un equipo 5000 TOC Shimadzu analyzer. Para calcular la conversión del fenol en los diferentes catalizadores y el COT, se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_{FENOL} = \frac{C_0 - C_{180}}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$X_{COT} = \frac{COT_0 - COT_{180}}{COT_0} \times 100\% \quad (5)$$

Donde:  $C_0$  es la concentración de fenol a  $t=0$  (ppm),  $C_{180}$  es la concentración de fenol a  $t = 3$  h de reacción (ppm),  $COT_0$  es el  $COT$  al inicio de la reacción  $t=0$  (ppm),  $COT_{180}$  es el  $COT$  a  $t=3$  h de reacción (ppm).

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS2

### 4.1. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales obtenidas de los materiales (áreas específicas, diámetros de poros y volúmenes de poros) se muestran en la Tabla 2. En los sólidos, el área específica ( $S_{BET}$ ) se determinó a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  utilizando la técnica propuesta por Brunauer-Emmentt-Teller. Se calculo la distribución de los tamaños de poros utilizando la técnica propuesta por Barrett-Joyner y Halenda (*BHJ*). Los datos obtenidos de los materiales mesoporosos son los característicos:  $S_{BET} = 450 - 970 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $Dp \sim 5.0 - 10.4 \text{ nm}$  y  $Vp \sim 0.6 - 1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Kruk *et al.*, 2000; Flodström and Alfredsson, 2003).

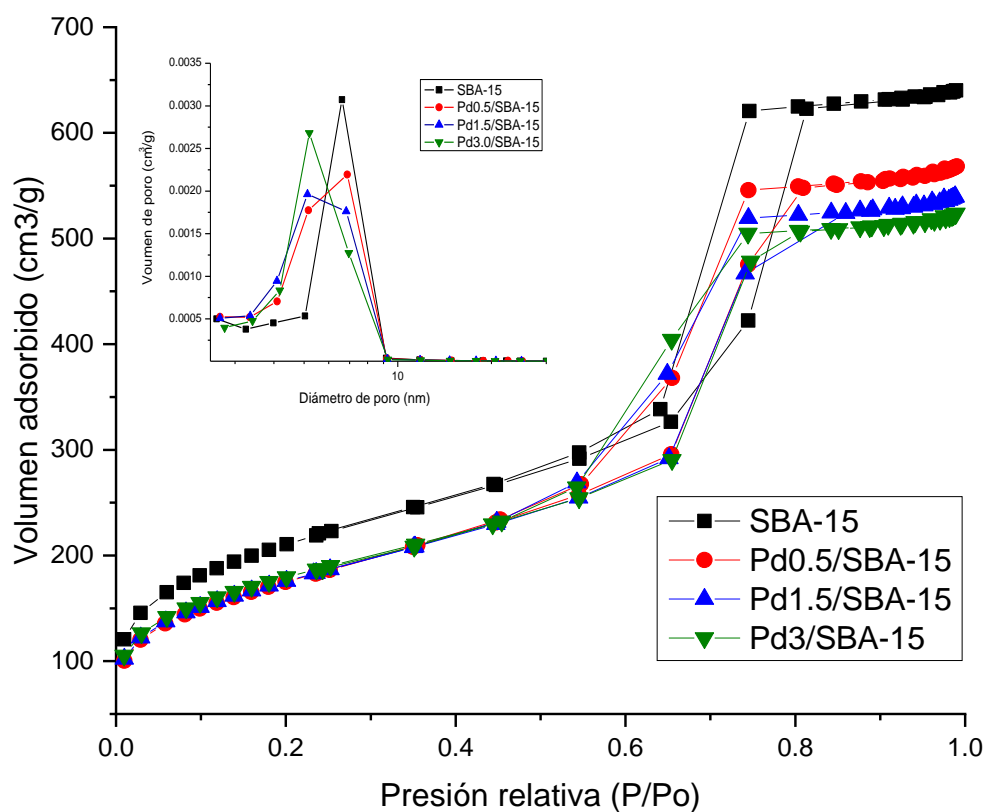
**TABLA 2.** Tabla con propiedades texturales del SBA-15 y  $Pd_x/SBA - 15$ .

Materiales	Área específica $S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vp ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Dp Diámetro de poro (nm)	** $a_0$ (nm)	Espesor de pared t (nm)
<b>SBA-15</b>	755	0.95	6.6	11.84	5.24
<b>Pd<sub>0.5</sub>/SBA-15</b>	642	0.91	5.5	12.94	7.44
<b>Pd<sub>1.5</sub>/SBA-15</b>	631	0.79	5.2	12.94	7.74
<b>Pd<sub>3</sub>/SBA-15</b>	630	0.75	5.0	12.94	7.94
** $a_0$ $\text{Parametro de red } a_0 = 2 \cdot d(100)/\sqrt{3}$					

Al realizar la incorporación del Pd en el soporte tipo SBA-15, se observó que el área superficial específica y los diámetros de poros disminuyeron entre el  $\pm 15 \%$  y  $24 \%$  respectivamente; la disminución tiene relación con la adición del Pd en el arreglo estructural de la SBA-15. Al parecer el volumen de los poros sufrieron una disminución en un intervalo de  $0.95$  a  $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ , que se puede relacionar con un aumento en la concentración del Pd. Las isotermas obtenidas muestran pertenecer al grupo del tipo IV, isotermas que son adecuadas de materiales mesoporosos y con un lazo de histéresis tipo *H1* correspondientes a poros bien ordenados de forma cilíndrica (imagen 5). En la Tabla 2 se observan los valores de los espesores de las paredes (t), estos valores resultan de la diferencia que hay entre los parámetros de red ( $a_0$ ) y los diámetros de poros. Los valores de los grosores de las paredes aumentan al



aumentar las concentraciones del Pd impregnado en el soporte SBA-15. Por lo que se deduce que al incorporar el Pd dentro del arreglo estructural de SBA-15, este promueve que se modifiquen las paredes, lo que favorece que estas se amplíen, causando que las áreas específicas, los volúmenes y los diámetros de poros presenten una disminución en sus dimensiones (Zhao, Feng, *et al.*, 1998; Kruk *et al.*, 2000; Landau *et al.*, 2005; Wang and Liu, 2011; Yuan *et al.*, 2018).



**Figura 5.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y distribución de diámetro de poro de  $Pd_x/SBA - 15$ .

#### 4.2. Difracción de rayos X (DRX's)

De la imagen 6a se puede observar los difractogramas de los Rayos X (DRX's) de los catalizadores de  $Pd_x/SBA - 15$  analizados a bajo ángulo. Se observa un pico

con una intensidad mayor en  $0.81^\circ$ , y dos picos intensidades menores en  $1.5^\circ$  y  $1.77^\circ$  correspondientes a la reflexión de los planos cristalográficos (100), (110) y (200), respectivamente. El soporte tipo SBA-15 presenta un pico de difracción en el ángulo  $2\theta$  de  $0.89^\circ$  presentando también un espaciamiento  $d$  de  $9.93\text{ nm}$ , que coincide con lo reportado en la literatura (Tang, Deng and Chen, 2017; Yuan *et al.*, 2018). Al impregnar el Pd se observa un incremento en los espaciamientos  $d$  de los planos (100) a  $10.90\text{ nm}$  en todos los catalizadores. Las difracciones son correspondientes a las características propias de los materiales mesoporosos que poseen estructuras hexagonales en dos dimensiones ( $p6mm$ ) (Zhao, Huo, *et al.*, 1998; Eswaramoorthi and Dalai, 2009; Tang, Deng and Chen, 2017).

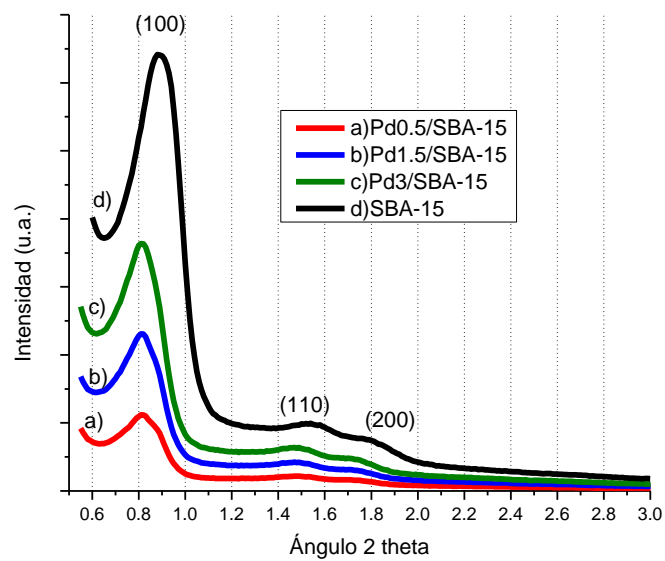
De la imagen 6b podemos observar los DRX realizados a alto ángulo, observamos un hombro característico de las sílices a los  $23^\circ$  y picos propios en los ángulos  $33.8^\circ$ ,  $41.8^\circ$ ,  $54.8^\circ$ ,  $60.9^\circ$  y  $70.4^\circ$  que se asocian al  $PdO$  como lo demuestran las picos asociados con la tarjeta JCPDS-ICDD 43- 1024, lo cual nos indica que se tenemos un material que presenta una estructura tetragonal. Para poder comprobar que en los materiales tenemos  $PdO$  y no Pd metálico, por medio del programa VESTA se realizó una simulación de una celda unitaria (Fig. 7) y poder comprobar sus patrones de difracción.

Con las actas cristalográficas se lograron identificar los picos característicos del  $PdO$ , los cuales coinciden con los planos cristalográficos  $hkl$ ; los picos con mayor intensidad se tomaron en cuenta, por ejemplo, se identificó el pico relacionado con el plano 101 que en base con el acta cristalográfica se encuentra a un valor de  $2\theta = 33.889^\circ$ , posteriormente se debería encontrar un pico con menor intensidad en  $2\theta = 33.562^\circ$  a la izquierda del primero, pero no logro distinguirse debido al ruido experimental. Las intensidades de los picos van en aumento en relación con el porcentaje del Pd, además de que la intensidad es relativo al tamaño de los cristales de las especies y su dispersión en los soportes (Han *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2011; Reddy, Peck and Roberts, 2019).

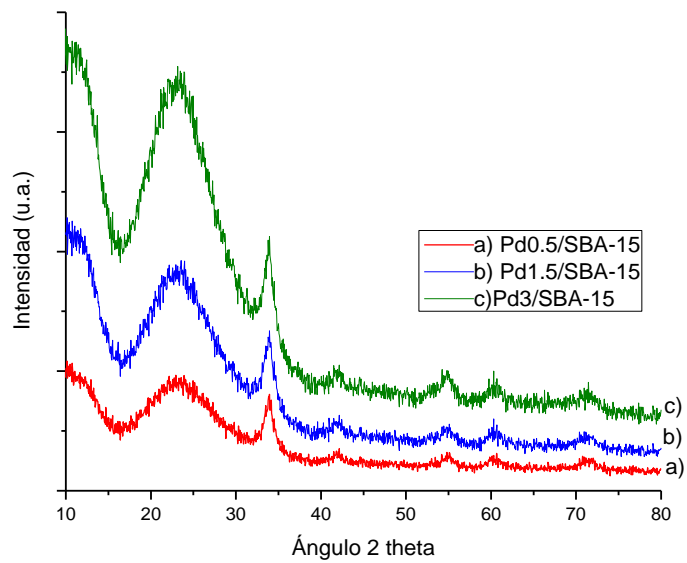
Con la ecuación de Scherrer se calcularon las dimensiones promedio del tamaño del cristalito, obteniendo que fue de  $\sim 14 \text{ nm}$ , por lo que suponemos que algunas de las nanopartículas del Pd se confinaron dentro de los canales hexagonales del soporte y algunas pueden estar obstruyendo la entrada de los poros, y si se considera que las dimensiones de las partículas de  $\text{PdO}$  son superiores en dimensiones al tamaño de los poros ( $6.8 \text{ nm}$ ) esto implica el porqué de la disminución de área específica tal como se muestran en la Tabla 2.

En el difractograma del catalizador  $\text{Pd}_{0.5}/\text{SBA} - 15$ , se observa un hombro en el ángulo aproximado de  $0.9^\circ$ , esto nos indica que la incorporación del Pd en el soporte por el método de impregnación húmeda favoreció que el Pd se incrustara dentro de los canales mesoporosos del SBA-15, permitiendo una mejor distribución del metal dentro de los canales del soporte; con las imágenes obtenidas con HR-TEM se confirma la existencia de los cúmulos de partículas de Pd dentro del soporte. Y con los datos obtenidos con los difractogramas, se observa se mantuvo la estructura del soporte aun después de la incorporación del Pd.

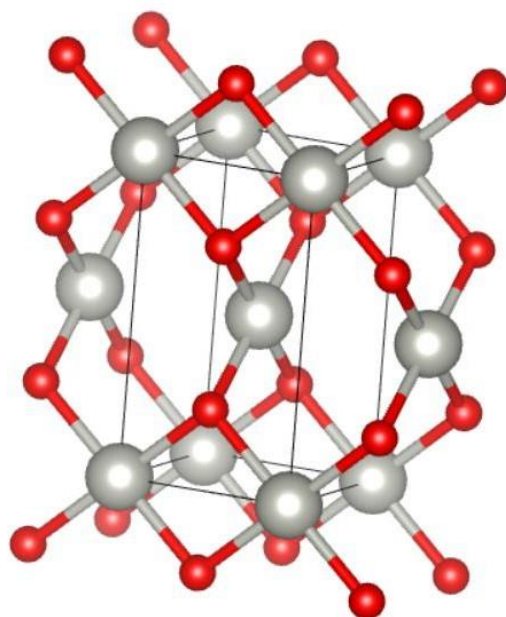
a)



b)



**Figura 6.** a) *DRX's* a bajo ángulo de SBA-15 y  $Pd_x/SBA - 15$ , b) *DRX's* a alto ángulo de  $Pd_x/SBA - 15$ .



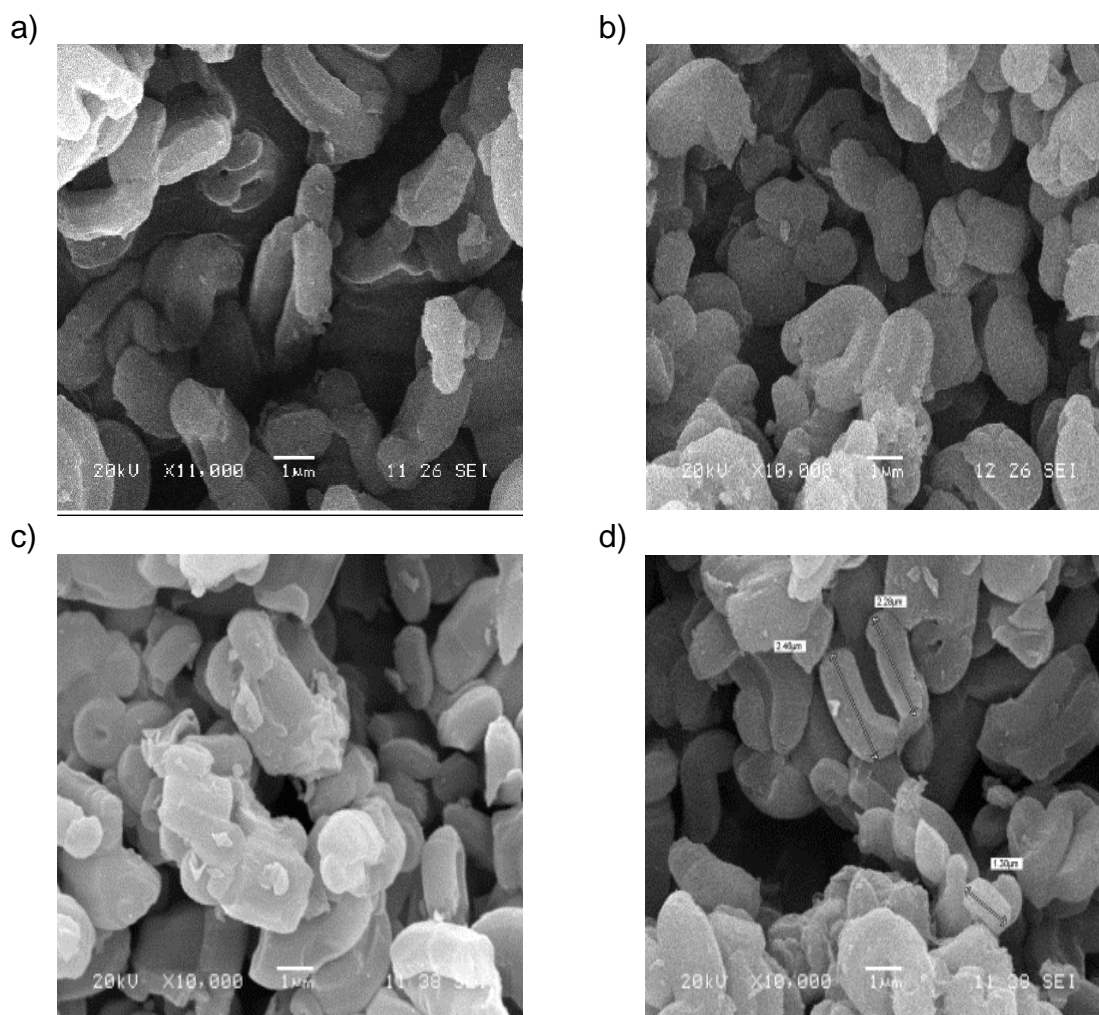
**Figura 7.** Celda unitaria del *PdO*.

#### **4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Las propiedades morfológicas de los materiales, se analizó mediante el uso de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés HR-TEM), microscopía electrónica de barrido acoplado y un sistema espectrométrico con energía dispersiva (MEB). En la imagen 3a podemos observar la morfología del soporte SBA-15, se observan diferentes dimensiones en las partículas cuyas longitudes son de aproximadamente  $2\text{ nm}$ , de igual forma se observan formas principalmente de bastones y de barras cortas, características que coinciden con lo encontrado en la literatura (J. Liu *et al.*, 2007; Mesa, Sierra and Guth, 2008; Chen, Wang and He, 2011; Yuan *et al.*, 2018; Rubaya Rashid *et al.*, 2019b).

Observamos en las imágenes 3b, 3c y 3d, las micrografías que corresponden a los catalizadores con 0.5, 1.5 y 3 % de Pd respectivamente. La morfología de los materiales tiende a seguir el arreglo estructural aportado por el SBA-15; no se observaron modificaciones esenciales macroscópicas durante la adición del Pd (J. Liu *et al.*, 2007; Luan *et al.*, 2017). Por MEB se observan las características

morfológicas de los catalizadores donde se puede considerar que se obtuvieron distribuciones homogéneas como lo reporta Han *et al.* (Zhao, Huo, *et al.*, 1998).



**Figura 8.** Micrografías de: a) SBA-15, b)  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ , c)  $Pd_{1.5}/SBA - 15$  y d)  $Pd_3/SBA - 15$ .

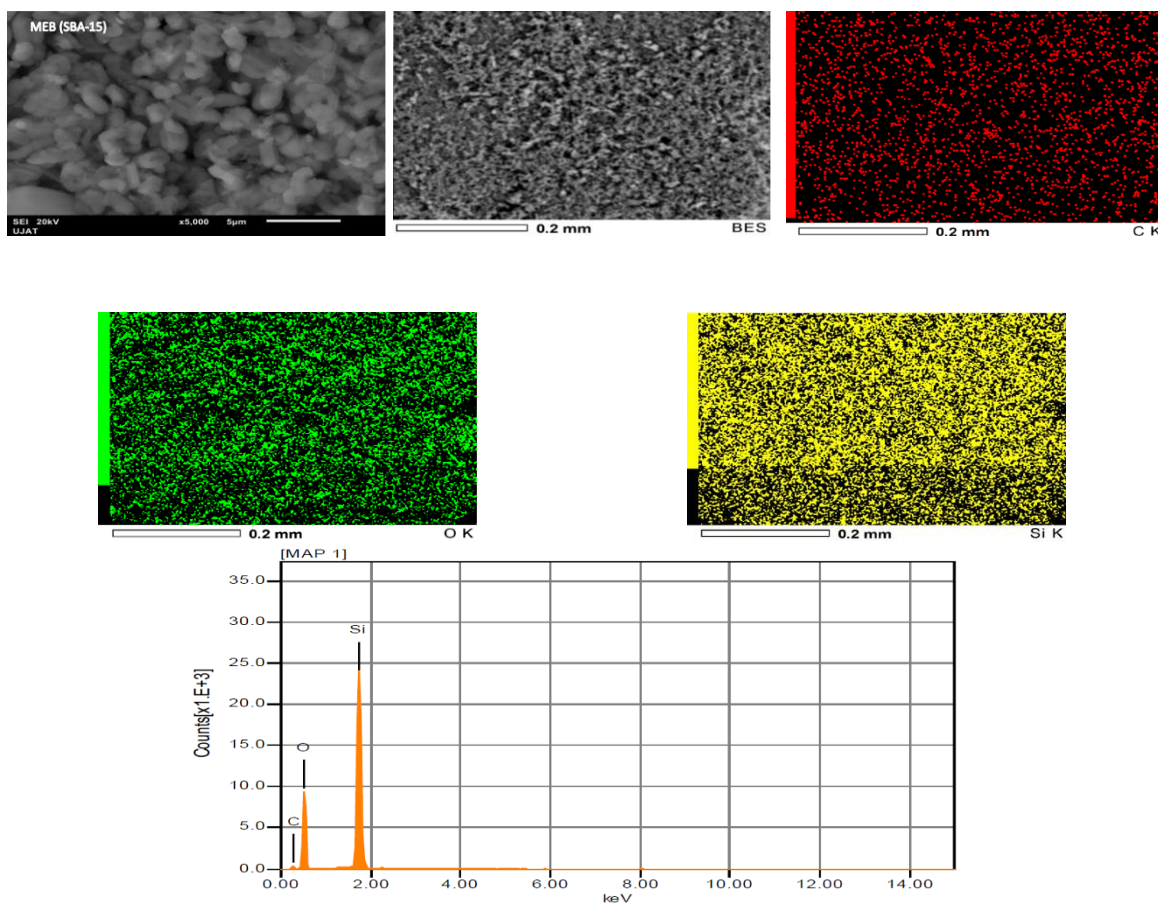
De igual manera, en las siguientes figuras se presentan las imágenes obtenidas por MEB a una magnificación de 5000x e imágenes obtenidas por Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) del soporte SBA-15 y de los catalizadores de Pd al 0.5 % y 1.5 % obtenidos por el método de impregnación húmeda. En la **Tabla 3**, se muestran los análisis obtenidos por EDS de la composición química elemental del soporte y los catalizadores. Se aprecia que, en los materiales impregnados con Pd, las concentraciones son ligeramente

mayor a las calculadas teóricamente; para el caso del catalizador impregnado con 0.5 % en peso del metal, se obtuvo 0.51 % para  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y para el catalizador impregnado con 1.5 % en peso del metal se obtuvo 1.57 % para  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ . Esto nos permite demostrar que el método utilizado para la preparación de los materiales nos permitió tener Pd disperso de forma heterogénea en los catalizadores, tal como se puede apreciar en las micrografías.

Los mapeos realizados a los catalizadores de Pd (0.5 % y 1.5 %) muestran una dispersión muy buena del Pd en el soporte y por medio de los estudios realizados por EDS, se aprecia que se encontraron en los catalizadores un porcentaje másico aproximado correspondiente a las concentraciones del metal.

**Tabla 3.** Composición química elemental obtenida por EDS de los materiales SBA-15,  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ ,  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ .

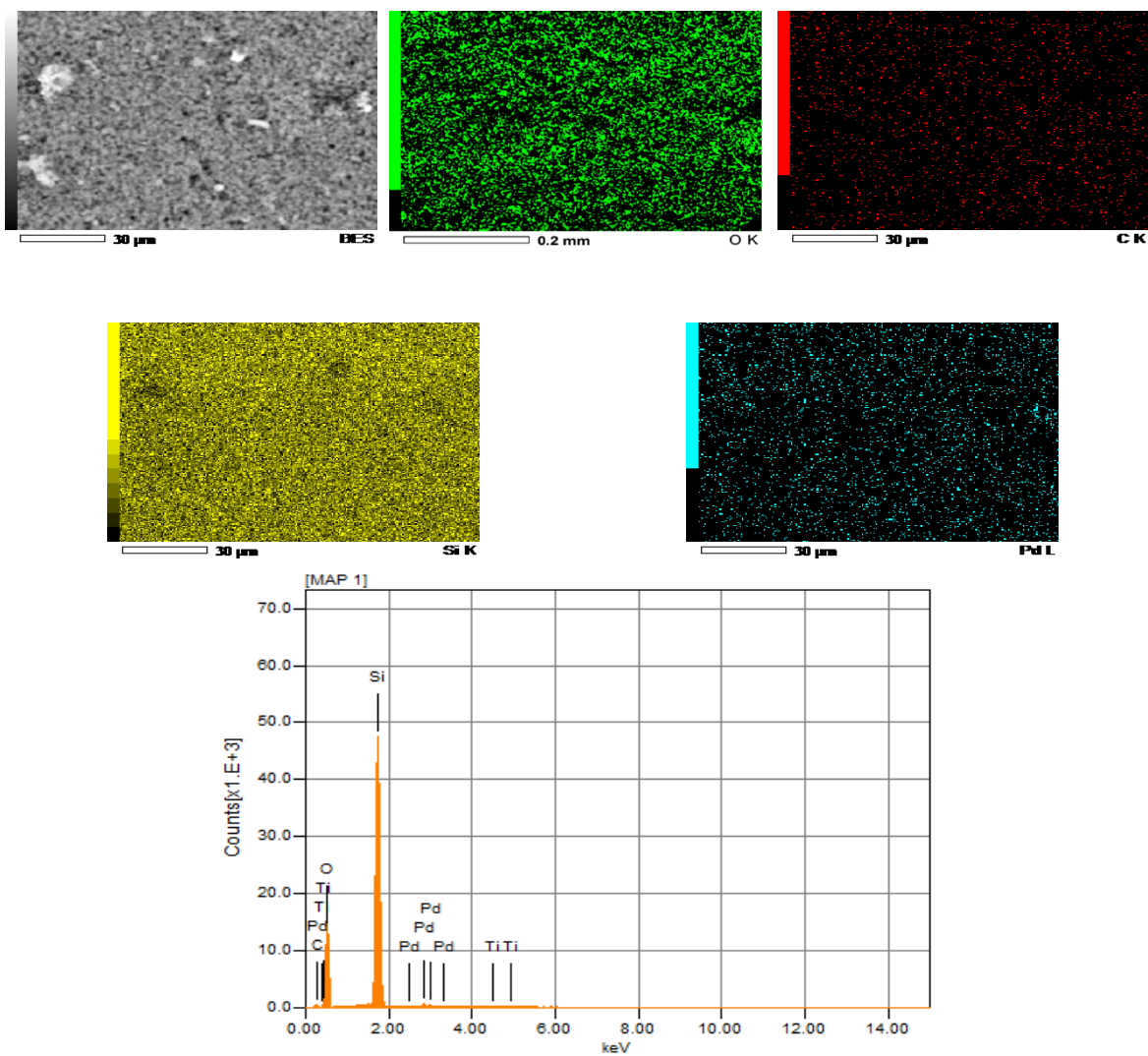
	SBA-15 (% masico)	$Pd_{0.5}/SBA - 15$ (% masico)	$Pd_{1.5}/SBA - 15$ (% masico)
<b>C</b>	10.74	13.16	10.38
<b>O</b>	51.35	45.10	46.52
<b>Si</b>	37.91	40.79	41.24
<b>Pd</b>	0	0.51	1.57
<b>TOTAL</b>	100	100	100



**Figura 9.** Mapeo elemental por MEB del soporte SBA-15.

En la **Figura 10**, se puede observar una buena dispersión del O y Si, se aprecia una mayor distribución de Si, por lo que permitió una buena distribución del Pd (0.5 %) en el soporte SBA-15, favoreciendo a que no se originarán aglomeraciones del metal confirmado con el análisis EDS.





**Figura 10.** Mapeo elemental del catalizador  $Pd_{0.5}/SBA-15$ .

En la **Figura 11**, se observa que hubo un incremento en las especies O y Si, permitiendo así la dispersión de las concentraciones de Pd (1.5 %), y, además, se aprecian pequeñas aglomeraciones del Pd en el catalizador.

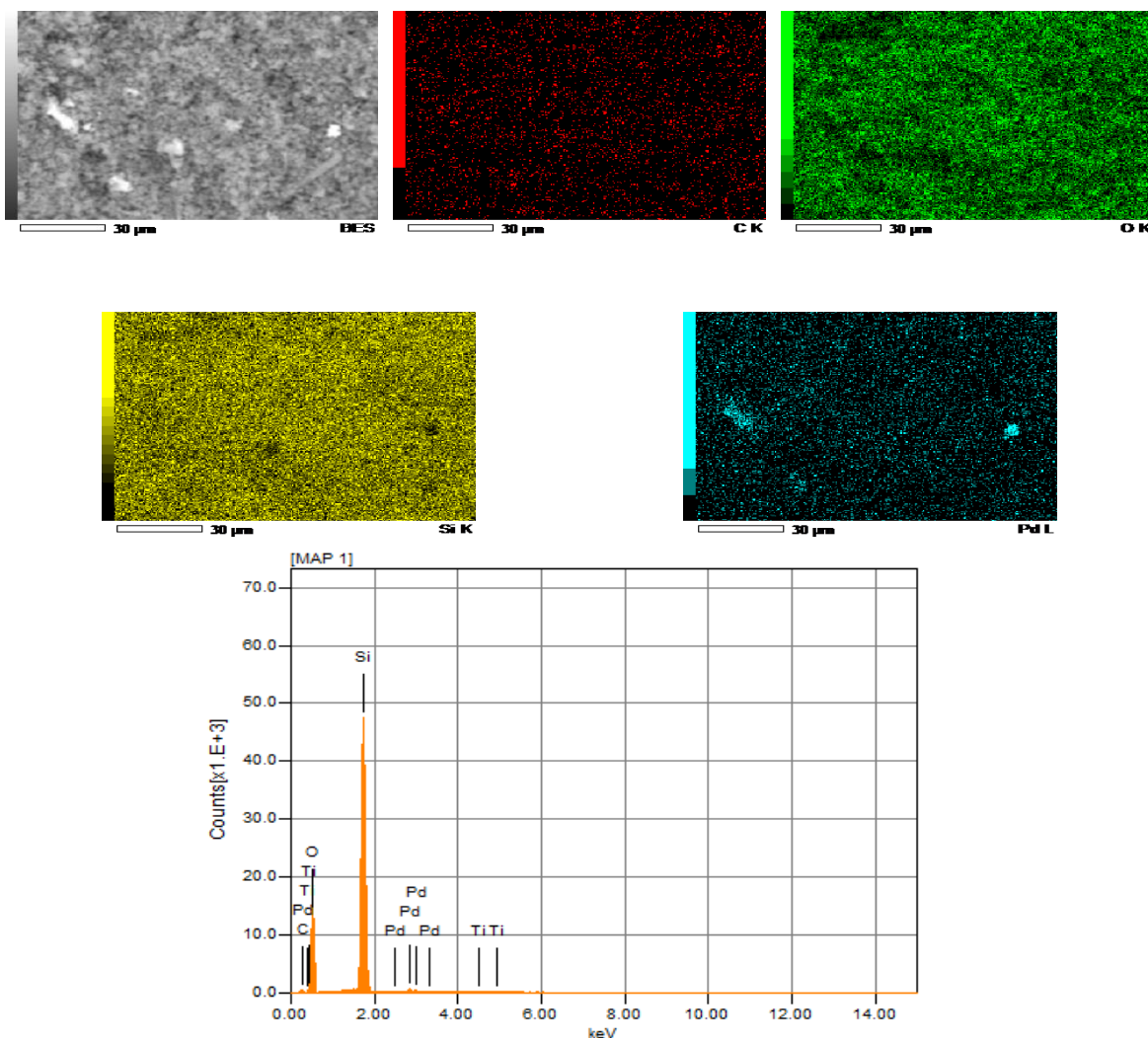
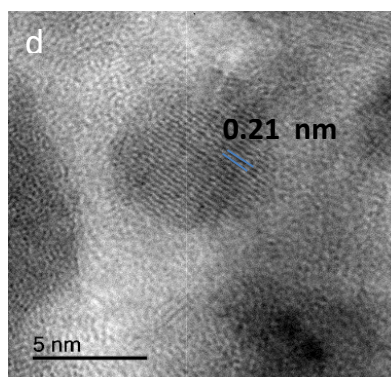
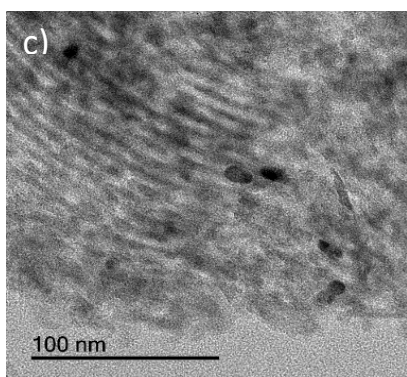
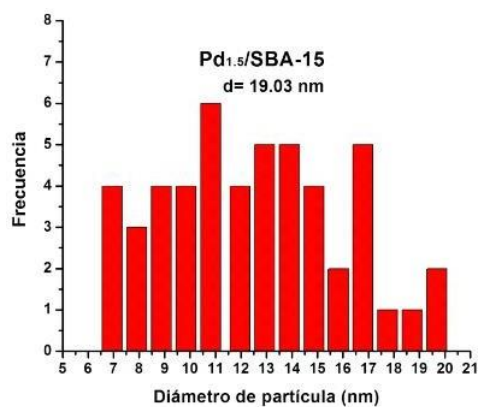
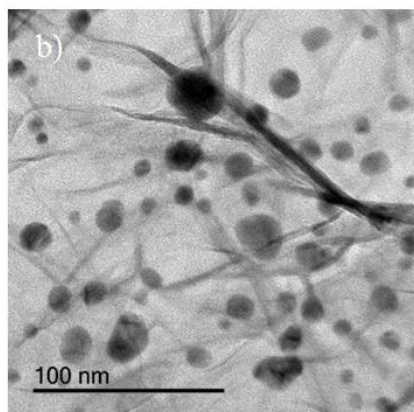
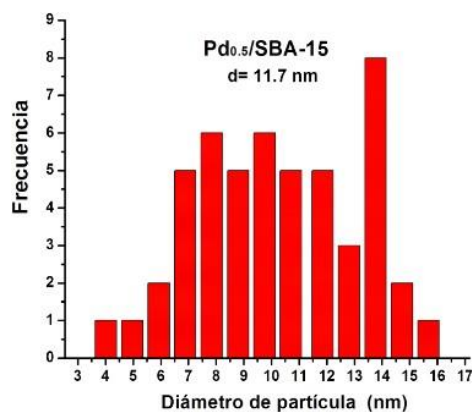
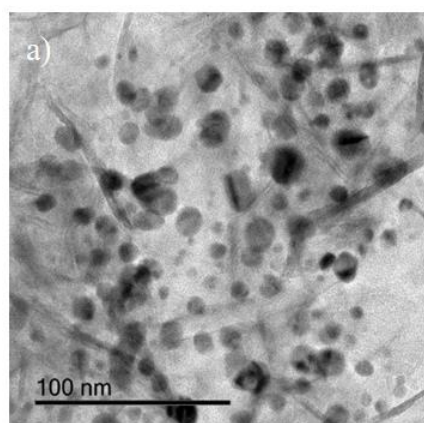


Figura 11. Mapeo elemental del catalizador  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ .

#### 4.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés HR-TEM)

En las imágenes de las figuras 4a y 4b, observamos por HR/TEM la distribución de los tamaños de partículas de los materiales  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ ; las dimensiones en promedio de las partículas fueron de  $11.7\text{ nm}$  y  $19.03\text{ nm}$  respectivamente. Las imágenes 4c y 4d corresponden al material  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ , se muestran los tubos paralelos con ordenamiento regular alargados y se puede observar que las partículas de Pd se encuentran por la parte de adentro y de afuera

de los tubos mesoporosos ordenados. El entorno cristalino de las partículas de  $PdO$  se muestran en la imagen 4d, con un espaciamiento  $d = 0.210 \text{ nm}$  correspondiente al plano cristalográfico (111) (Kruk *et al.*, 2000; Yuranov *et al.*, 2003; Landau *et al.*, 2005; Mesa, Sierra and Guth, 2008; Slavinskaya *et al.*, 2016; Duan *et al.*, 2017; Gage *et al.*, 2018).



**Figura 9.** Imágenes de HR/TEM y distribución de tamaño de partícula: a)  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y b)  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ . HR-

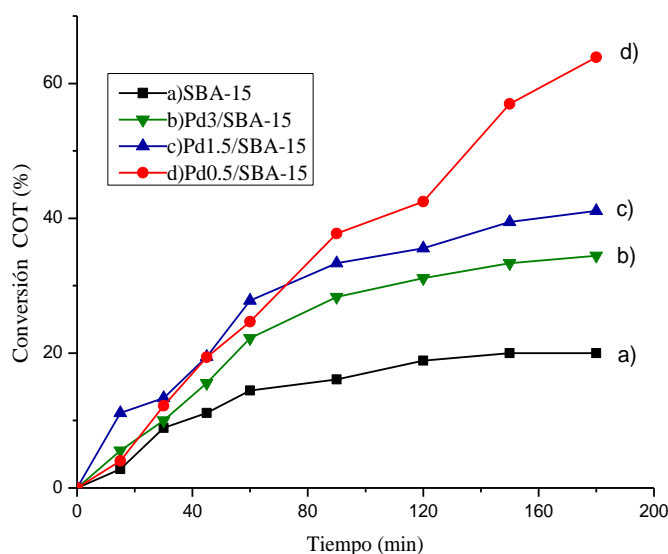
TEM de c)  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y d)  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ , espaciado de  $PdO$ .

#### 4.5. Evaluación catalítica

La degradación del fenol durante las actividades catalíticas del soporte y de los catalizadores ( $Pd_x/SBA - 15$ ) se presenta en la figura 10. Las reacciones se realizaron durante 80 minutos, dichas conversiones llevadas a cabo por los materiales se encuentran en función del tiempo de reacción. En la figura 10, se muestra que la conversión del fenol realizada por el soporte SBA-15, es significativamente diferente a los catalizadores ( $Pd_x/SBA - 15$ ), puesto que la degradación alcanza solo el 20 %. La capacidad de degradación coincide con el orden que muestran las curvas de conversión; el catalizador que demostró una mayor actividad catalítica fue el  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ .

Esto parece estar relacionado con el efecto de una mayor dispersión del Pd que a mayor tiempo permite degradar un mayor porcentaje de fenol en comparación con los catalizadores con una mayor carga. Así mismo se mostraron valores de conversión menores. Esto puede atribuirse a que el volumen y diámetro de poros pequeños influye en la incorporación del Pd, ocasionando menor inserción de Pd en la estructura y por consecuencia menor conversión del fenol al tener menores sitios disponibles.

Los resultados obtenidos por el  $COT$  normalizados en función del tiempo, se observan en la Figura 10. El  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  que fue el catalizador impregnado con la mínima carga metálica, obtuvo los valores más elevados con el 64 % de  $COT$ , indicando la formación durante la reacción de algunos subproductos intermedios. Algunos de los intermedios que se formaron durante la reacción fueron identificados por cromatografía de gases (ácido maleico, ácido fórmico, benzoquinona, hidroquinona, catecol).



**Figura 10.** Conversión (%) de *COT* en función del tiempo de: a) *SBA* – 15, b) *Pd*<sub>3</sub>/*SBA* – 15, c) *Pd*<sub>1.5</sub>/*SBA* – 15 y c) *Pd*<sub>0.5</sub>/*SBA* – 15.

La oxidación del fenol comprende de un mecanismo con un proceso complejo, donde se deriva la formación de intermediarios como los compuestos inorgánicos ( $CO_2$  y  $H_2O$ ), aromáticos y ácidos carboxílicos. Se requiere de una comprensión de los mecanismos de reacción que dan en las superficies de los catalizadores contiguo con la formación de los intermediarios y de las oxidaciones finales (Braga *et al.*, 2018).

En la literatura se presentan tres principales tipos de rutas en las reacciones que se pueden dar en las oxidaciones catalíticas de los fenoles: **1)** Reacciones de complejación: da lugar en las reacciones de cadena cuando se produce la mezcla radical *p* –benzoquinona e hidroquinona con fenil, **2)** la ruta de reacción para el catecol que se da en la Orto-oxidación y **3)** es la ruta de reacción para la hidroquinona que se da en la Para-oxidación (Zhou *et al.*, 2011; Lal and Garg, 2015; Pleșa Chicinaș *et al.*, 2018). Para la mayor cantidad de casos de las reacciones de oxidación de los fenoles, la ruta que se sigue es la siguiente o la combinación de estos pasos: oxidación, descarboxilación, deshidratación (Wang *et al.*, 2014). En arreglo con la literatura, para la reacción de los catalizadores *Pd*<sub>*x*</sub>/*SBA* – 15 se

considera un posible mecanismo de reacción de estos catalizadores durante la OCVH del fenol, se obtiene la degradación a compuestos aromáticos (como catecol, hidroquinona, y benzoquinona), lo que se confirmó con el cambio en la coloración de la solución al final de la reacción.

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Se sintetizó de manera reproducible el soporte mesoporoso ordenado tipo SBA-15 mediante la caracterización fisicoquímica, se confirmó que se obtuvo un material mesoporoso ordenado con estructura hexagonal en dos dimensiones ( $p6mn$ ), presentado una elevada área superficial, distribución estrecha en sus poros y una morfología típica de los materiales mesoporosos. Las propiedades texturales analizadas del soporte SBA-15 mostró que posee una alta área superficial específica ( $755 \text{ m}^2/\text{g}$ ), un volumen de poro promedio ( $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y un diámetro de poro ( $6.6 \text{ nm}$ ). Al ser impregnado con el precursor de Pd, se observó una disminución en las características morfológicas (áreas específicas, diámetros de poros, volumen de poros), al ir incrementando el porcentaje del Pd sin perder su arreglo estructural característico.

Las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) de todos los materiales fueron de tipo IV y con un lazo de histéresis del tipo H1 de acuerdo con la IUPAC, así como también presentó una distribución de poros unimodal.

En las DRX's a bajo ángulo se observó que se obtuvo un soporte mesoporoso ordenado del tipo SBA-15, con arreglo hexagonal observado es en dos dimensiones ( $p6mm$ ) con los picos característicos observados en los ángulos  $0.89^\circ$ ,  $1.5^\circ$  y  $1.77^\circ$ , correspondientes a los planos cristalográficos (100), (110) y (200), respectivamente, al impregnar el Pd (0.5%, 1.5 % y 3 % en peso) el arreglo estructural se conservó. En las DRX's a alto ángulo se observaron los picos característicos en el ángulo  $2\theta = 33.889^\circ$  correspondientes al  $\text{PdO}$ . Y se calculó el tamaño promedio del cristalito que fue de  $\sim 14 \text{ nm}$ .

Mediante MEB se observaron tamaños de partículas aproximados a  $2 \text{ nm}$ , cuyas formas de barras cortas y bastones coincide con lo reportado por otros autores; se observó que los catalizadores no hubo cambios morfológicos al adicionar el Pd conservando la estructura de la SBA-15. En EDS se comprobó que la composición química elemental de los materiales es aproximada a la estimada teóricamente esto es debido a que el método de preparación fue efectivo.

Por HR-TEM se obtuvo la distribución de la dimensión de las partículas de los catalizadores  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ ; con los valores medio de partícula que se obtuvieron fueron de  $11.7\text{ nm}$  y  $19.03\text{ nm}$  respectivamente. Siendo la de menor tamaño de partícula la que favoreció la oxidación del fenol. De la micrografía del catalizador  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  se observaron los canales paralelos con apilamientos regulares alargados con ciertas aglomeraciones de Pd ubicadas adentro y afuera de los conductos mesoporosos.

En la reacción OCVH para la oxidación del fenol, se evaluaron los catalizadores  $Pd_x/SBA - 15$  ( $x = 0.5\%$ ,  $1.5\%$ ,  $3\%$  en peso) y el soporte, donde el soporte obtuvo una conversión de COT del  $20\%$ , mientras que el catalizador con mejor desempeño fue el  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  con un porcentaje de conversión del  $64\%$  en 80 minutos de reacción, indicando la formación de subproductos intermediarios durante la reacción, y esto puede estar relacionado con una mejor dispersión y distribución de las partículas del PdO en el soporte SBA-15.

El uso del soporte tipo SBA-15 en los catalizadores de Pd para la oxidación catalítica vía húmeda del fenol, parece ser muy prometedor, debido a que el catalizador con menos contenido de Pd ( $0.5\%$  en peso), ha mostrado el mejor comportamiento catalítico en comparación con el resto de los materiales probados en esta reacción.

Los catalizadores con un mayor contenido de Pd originan catalizadores menos activos, por lo tanto, a menores concentraciones de Pd se observa una mejor dispersión y tamaño más pequeños de partículas y una mejor actividad en la oxidación catalítica vía húmeda del fenol



## REFERENCIAS

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2008) 'Resumen de Salud Pública. Fenol', *División de Toxicología y Medicina Ambiental*, p. 11. Available at: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs115.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.pdf).

*Aguas residuales industriales características - Grupo Vento BLOG* (no date). Available at: <https://evaporadoresindustriales.grupovento.com/aguas-residuales-industriales-caracteristicas/> (Accessed: 13 October 2022).

Arena, F. *et al.* (2015) 'Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters', *Inorganica Chimica Acta*, 431, pp. 101–109. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2014.12.017>.

Astruc, D., Lu, F. and Aranzaes, J.R. (2005) 'Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis', *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(48), pp. 7852–7872. Available at: <https://doi.org/10.1002/ANIE.200500766>.

Barge, A.S. and Vaidya, P.D. (2018) 'Wet air oxidation of cresylic spent caustic – A model compound study over graphene oxide (GO) and ruthenium/GO catalysts', *Journal of Environmental Management*, 212, pp. 479–489. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.01.066>.

Beck, J.S. *et al.* (1992) 'A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates', *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), pp. 10834–10843. Available at: <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.

Becking, G.C. and Chen, B.H. (2013) 'International programme on chemical safety (IPCS) environmental health criteria on boron human health risk assessment', *Biological Trace Element Research* 1998 66:1, 66(1), pp. 439–452. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF02783154>.

Benamor, T. *et al.* (2012) 'Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica', *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, pp. 100–114. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.016>.

Braga, A.H. *et al.* (2018) 'Effects of Co Addition to Supported Ni Catalysts on Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol', *Energy and Fuels*, 32(12), pp. 12814–12825. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02727>.

Buitrón, G., Moreno, G. and Moreno-Andrade, I. (2007) 'Eliminación biológica de altas concentraciones de fenol presente en aguas residuales', *Revista AIDIS de Ingeniería y*

*Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.22201/IINGEN.0718378XE.2007.1.2.14395>.

Camacho Campos, C. (2009) 'Compuestos fenólicos y el medio ambiente', *Monografías*, p. 27. Available at: <http://monografias.umcc.cu/monos/2009/AGRONOMIA/m09agr9.pdf>.

*Características de los Fenoles - [Clasificación y Aplicaciones]* (no date). Available at: <https://www.caracteristicass.de/fenoles/> (Accessed: 24 October 2022).

Chaudhary, V. and Sharma, S. (2017) 'An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions', *Journal of Porous Materials*, 24(3), pp. 741–749. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0311-z>.

Chen, L., Wang, Y.M. and He, M.Y. (2011) 'Morphological control of mesoporous silica SBA-15 synthesized at low temperature without additives', *Journal of Porous Materials*, 18(2), pp. 211–216. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10934-010-9372-6>.

CONAGUA (2008) 'NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada', *Diario Oficial*, p. 17. Available at: [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5105753&fecha=18/08/2009](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5105753&fecha=18/08/2009).

Díaz de Tuesta, J.L. *et al.* (2017) 'Kinetic modeling of wet peroxide oxidation with a carbon black catalyst', *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, pp. 701–710. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.031>.

Duan, Y. *et al.* (2017) 'Synthesis of Pd/SBA-15 catalyst employing surface-bonded vinyl as a reductant and its application in the hydrogenation of nitroarenes', *RSC Advances*, 7(6), pp. 3443–3449. Available at: <https://doi.org/10.1039/c6ra26811k>.

*El proceso de tratamiento de aguas residuales y eliminación de contaminantes emergentes / iAgua* (no date). Available at: <https://www.iagua.es/blogs/lander-rodriguez-jorge/proceso-tratamiento-aguas-residuales-y-eliminacion-contaminantes> (Accessed: 17 October 2022).

Eswaramoorthi, I. and Dalai, A.K. (2009) 'A comparative study on the performance of mesoporous SBA-15 supported Pd-Zn catalysts in partial oxidation and steam reforming of methanol for hydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(6), pp. 2580–2590. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.029>.

*Evaluación del Trabajo Humano, 2da Edición - Google Libros* (no date). Available at: [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=jE-uOkdjpscC&oi=fnd&pg=PR9&dq=J.R.+Wilson,+E.N.+Corlett,+John+R.+Wilson,+NIGEL+CORLETT+Evaluation+of+Human+Work,+.&ots=IEzi9QeKdv&sig=ensWcCfxLwZNpUxXwJm4B-SWlqw&redir\\_esc=y#v=onepage&q=J.R.%20Wilson%2C%20E.N.%20Corlett%2C%20John%20R.%20Wilson%2C%20NIGEL%20CORLETT%20Evaluation%20of%20Human%20Work%2C%20.&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=jE-uOkdjpscC&oi=fnd&pg=PR9&dq=J.R.+Wilson,+E.N.+Corlett,+John+R.+Wilson,+NIGEL+CORLETT+Evaluation+of+Human+Work,+.&ots=IEzi9QeKdv&sig=ensWcCfxLwZNpUxXwJm4B-SWlqw&redir_esc=y#v=onepage&q=J.R.%20Wilson%2C%20E.N.%20Corlett%2C%20John%20R.%20Wilson%2C%20NIGEL%20CORLETT%20Evaluation%20of%20Human%20Work%2C%20.&f=false) (Accessed: 23 November 2022).

- Evans, R. and Tissot, C. (2003) 'Children with autistic spectrum disorders: Perspectives on current research', *Early Child Development and Care*, 173(4), pp. 361–362. Available at: <https://doi.org/10.1080/0300443032000129540>.
- Fan, J. *et al.* (2001) 'Mesotunnels on the silica wall of ordered SBA-15 to generate three-dimensional large-pore mesoporous networks [15]', *Journal of the American Chemical Society*, 123(48), pp. 12113–12114. Available at: <https://doi.org/10.1021/ja011564l>.
- Fan, J. *et al.* (2005) 'Low-temperature strategy to synthesize highly ordered mesoporous silicas with very large pores', *Journal of the American Chemical Society*, 127(31), pp. 10794–10795. Available at: <https://doi.org/10.1021/ja052619c>.
- Fenol (no date). Available at: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Fenol.html> (Accessed: 24 October 2022).
- Flodström, K. and Alfredsson, V. (2003) 'Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica', *Microporous and Mesoporous Materials*, 59(2–3), pp. 167–176. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00308-1).
- Fuertes, A.B. (2004) 'Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials', *Microporous and Mesoporous Materials*, 67(2–3), pp. 273–281. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.012>.
- Gage, S.H. *et al.* (2018) 'Palladium Intercalated into the Walls of Mesoporous Silica as Robust and Regenerable Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenolic Compounds', *ACS Omega*, 3(7), pp. 7681–7691. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00951>.
- Galarneau, A. *et al.* (2003) 'Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis', *New Journal of Chemistry*, 27(1), pp. 73–79. Available at: <https://doi.org/10.1039/b207378c>.
- Guo, Y. *et al.* (2010) 'A novel approach for the preparation of highly stable Pd membrane on macroporous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube', *Journal of Membrane Science*, 362(1–2), pp. 241–248. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2010.06.050>.
- Han, P. *et al.* (2007) 'One-step synthesis of palladium/SBA-15 nanocomposites and its catalytic application', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272(1–2), pp. 136–141. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.006>.
- INTERAPAS (2017) 'Sistema de tratamientos de agua', p. 4. Available at: [http://www.interapas.gob.mx/Cultura/folletos/sistema\\_de\\_tratamiento\\_de\\_aguas\\_residuales.pdf](http://www.interapas.gob.mx/Cultura/folletos/sistema_de_tratamiento_de_aguas_residuales.pdf).

Jiang, S. *et al.* (2022) 'Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic wastewater on novel Cu/Mn-UiO-66@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic tube membrane catalysts', *Chemical Engineering Journal*, 430, p. 132787. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.132787>.

Jin, M.H. *et al.* (2018) 'Pd/NH<sub>2</sub>-KIE-6 catalysts with exceptional catalytic activity for additive-free formic acid dehydrogenation at room temperature: Controlling Pd nanoparticle size by stirring time and types of Pd precursors', *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(3), pp. 1451–1458. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.10.117>.

Jing, G., Luan, M. and Chen, T. (2016) 'Progress of catalytic wet air oxidation technology', *Arabian Journal of Chemistry*, 9, pp. S1208–S1213. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2012.01.001>.

Junior, S.A.F. *et al.* (2011) 'Oxidación Húmeda de Fenoles con Catalizadores Fe-CeO<sub>2</sub>, K-MnO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/Paligorsquita y Fe/ Paligorsquita', *Informacion Tecnologica*, 22(3), pp. 55–68. Available at: <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000300008>.

Kruk, M. *et al.* (2000) 'Characterization of the porous structure of SBA-15 supporting information', *Chemistry of materials*, 12(9), pp. 1961–1968. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm000164e>.

Lal, K. and Garg, A. (2015) 'Catalytic wet oxidation of phenol under mild operating conditions: Development of reaction pathway and sludge characterization', *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(1), pp. 199–210. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0777-9>.

Landau, M. v. *et al.* (2005) 'Dispersions of transition-metal-based phases in mesostructured silica matrixes: Preparation of high-performance catalytic materials', *Comptes Rendus Chimie*, 8(3–4), pp. 679–691. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.01.011>.

Li, D.D., Zhang, J.W. and Cai, C. (2018) 'Pd Nanoparticles Supported on Cellulose as a Catalyst for Vanillin Conversion in Aqueous Media', *The Journal of Organic Chemistry*, 83(14), pp. 7534–7538. Available at: <https://doi.org/10.1021/ACS.JOC.8B00246>.

Li, X. *et al.* (2011) 'Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor', *Catalysis Communications*, 14(1), pp. 15–19. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.07.003>.

Liu, C. *et al.* (2007) 'Synthesis and characterization of a mesoporous silica (MCM-48) membrane on a large-pore  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic tube', *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1–3), pp. 35–39. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.02.007>.

Liu, J. *et al.* (2007) 'Morphological and structural evolution of mesoporous silicas in a mild buffer solution and lysozyme adsorption', *Langmuir*, 23(13), pp. 7255–7262. Available at: <https://doi.org/10.1021/la7003134>.

Luan, M. *et al.* (2017) 'Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation', *Arabian Journal of Chemistry*, 10, pp. S769–S776. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2012.12.003>.

Makatsa, T.J. *et al.* (2021) 'Catalytic wet air oxidation of phenol: Review of the reaction mechanism, kinetics, and CFD modeling', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(17), pp. 1891–1923. Available at: <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1771886>.

Malakootian, M., Nasiri, A. and Heidari, M.R. (2020) 'Removal of phenol from steel plant wastewater in three dimensional electrochemical (TDE) process using  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}/\text{H}_2\text{O}_2$ ', *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 234(10), pp. 1661–1679. Available at: <https://doi.org/10.1515/ZPCH-2019-1499/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.

Mata, J.S.-P. (2007) 'Incorporación de titanio y molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas', *Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos* [Preprint].

Mesa, M., Sierra, L. and Guth, J.L. (2008) 'Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions', *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1–3), pp. 338–350. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.008>.

Monteros, A.E.D.L. *et al.* (2015) 'Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on  $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$  oxides', *Catalysis Today*, 258, pp. 564–569. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.009>.

Moreno, A.Á. and Guaqueta, S.M. (2010) 'Oxidación De Fenol En Medio Acuoso Diluido . Effect of Aggregate Clay Size in the Phenol Oxidation in Diluted Aqueous Medium', (1992), pp. 57–66.

*Nanotecnología en las Ciencias de la Vida | Casa de la serie de libros* (no date). Available at: <https://www.springer.com/series/15921> (Accessed: 23 November 2022).

Nasrollahzadeh, M., Shafiei, N. and Nezafat, Z. (2021) 'Synthesis of biopolymer-based metal nanoparticles', *Biopolymer-Based Metal Nanoparticle Chemistry for Sustainable Applications: Volume 1: Classification, Properties and Synthesis*, pp. 255–316. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822108-2.00018-1>.

Ovejero - Ecudero, G. (2019) 'Tratamiento De Aguas Residuales Mediante Oxidación Húmeda', *Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI)*, pp. 7–9.

Pan, Y. *et al.* (2020) 'Supported CuO catalysts on metal-organic framework (Cu-Uio-66) for efficient catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol in wastewater', *Microporous and Mesoporous Materials*, 291(August 2019), p. 109703. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109703>.

Pinos, V., Medina, F. and Dafinov, A. (2017) 'Comparación entre Reactores Catalíticos de Membrana (RCM) de diferente tamaño de poro en reacciones de oxidación e hidrogenación', *Congreso Argentino De Catálisis* [Preprint], (November). Available at: [https://www.researchgate.net/publication/320930846\\_Comparacion\\_entre\\_Reactores\\_Cataliticos\\_de\\_Membrana\\_RCM\\_de\\_diferente\\_tamano\\_de\\_poro\\_en\\_reacciones\\_de\\_oxidacion\\_e\\_hidrogenacion](https://www.researchgate.net/publication/320930846_Comparacion_entre_Reactores_Cataliticos_de_Membrana_RCM_de_diferente_tamano_de_poro_en_reacciones_de_oxidacion_e_hidrogenacion).

Pleşa Chicinaş, R. *et al.* (2018) 'Novel metal modified diatomite, zeolite and carbon xerogel catalysts for mild conditions wet air oxidation of phenol: Characterization, efficiency and reaction pathway', *Separation and Purification Technology*, 197(June 2017), pp. 36–46. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.050>.

Reddy, G.K., Peck, T.C. and Roberts, C.A. (2019) "'PdO vs. PtO" —The influence of PGM oxide promotion of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel on direct NO decomposition activity', *Catalysts*, 9(1). Available at: <https://doi.org/10.3390/catal9010062>.

Roy, S. and Mondal, D.K. (2022) 'Kinetics study of catalytic wet oxidation of phenol over novel ceria promoted mesoporous silica supported Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst', *Chemical Engineering Research and Design*, 182, pp. 120–132. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.03.045>.

Rubaya Rashid, M. *et al.* (2019a) 'Control of the porosity and morphology of ordered mesoporous silica by varying calcination conditions', *Materials Today: Proceedings*, 15, pp. 546–554. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.119>.

Rubaya Rashid, M. *et al.* (2019b) 'Control of the porosity and morphology of ordered mesoporous silica by varying calcination conditions', *Materials Today: Proceedings*, 15, pp. 546–554. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.119>.

Ryoo, R. *et al.* (1996) 'Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network', *Journal of Physical Chemistry*, 100(45), pp. 17718–17721. Available at: <https://doi.org/10.1021/jp9620835>.

'Síntesis y caracterización de perovskitas LaTi 1-' (2007), 3, pp. 1–91.

Slavinskaya, E.M. *et al.* (2016) 'Metal-support interaction in Pd/CeO<sub>2</sub> model catalysts for CO oxidation: From pulsed laser-ablated nanoparticles to highly active state of the catalyst', *Catalysis Science and Technology*, 6(17), pp. 6650–6666. Available at: <https://doi.org/10.1039/c6cy00319b>.

Tang, W., Deng, Y. and Chen, Y. (2017) 'Promoting effect of acid treatment on Pd-Ni/SBA-15 catalyst for complete oxidation of gaseous benzene', *Catalysis Communications*, 89, pp. 86–90. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.10.032>.

Trong On, D. *et al.* (2003) 'Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials', *Applied Catalysis A: General*, 253(2), pp. 545–602. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00195-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00195-9).

Tüysüz, H. and Schüth, F. (2012) *Ordered Mesoporous Materials as Catalysts*, *Advances in Catalysis*. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385516-9.00002-8>.

Ulrich, K. *et al.* (2010) 'Self-assembly and diffusion of block copolymer templates in SBA-15 nanochannels', *Journal of Physical Chemistry B*, 114(12), pp. 4223–4229. Available at: <https://doi.org/10.1021/jp907647n>.

Wang, H. and Liu, C. jun (2011) 'Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation', *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3–4), pp. 672–680. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.034>.

Wang, J. *et al.* (2014) 'Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway', *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(8), pp. 1741–1749. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.015>.

Wang, T.Q. and Yang, Z.G. (2004) 'Scattering of plane wave from moving body underwater with finite impedance surface', *Journal of Sound and Vibration*, 273(4–5), pp. 969–987. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00515-7](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00515-7).

*Wastewater Treatment by Reverse Osmosis Process - Mudhar Al-Obaidi, Chakib Kara-Zaitri, I. M. Mujtaba - Google Libros* (no date). Available at: [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=h0jpDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=wPib6MgJsD&sig=MOG3YYZUFQhjLpSdLPEUDi8yqWE&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=h0jpDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=wPib6MgJsD&sig=MOG3YYZUFQhjLpSdLPEUDi8yqWE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (Accessed: 23 November 2022).

*Water Conservation and Wastewater Treatment in BRICS Nations: Technologies ... - Google Libros* (no date). Available at: [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=KeXEDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=P.S.+Gusain,+D,+Bassin,+J.,+Tian,+K.,++and+Yulia+Milshina,+Water+Conservation+and+Wastewater+Treatment+in+BRICS+Nations,+Candice+Janco,+Amsterdam,+Netherlands,+2020.&ots=KU6mx13H4W&sig=e6ElHaOtEYtXoSSBCgyWi7V643A&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=KeXEDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=P.S.+Gusain,+D,+Bassin,+J.,+Tian,+K.,++and+Yulia+Milshina,+Water+Conservation+and+Wastewater+Treatment+in+BRICS+Nations,+Candice+Janco,+Amsterdam,+Netherlands,+2020.&ots=KU6mx13H4W&sig=e6ElHaOtEYtXoSSBCgyWi7V643A&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (Accessed: 23 November 2022).

Yan, Y., Jiang, S. and Zhang, H. (2014) 'Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-ZSM-5 catalyst in a fixed bed reactor', *Separation and Purification Technology*, 133, pp. 365–374. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2014.07.014>.

- Yang, P. *et al.* (1998) 'G.D.Stucky, Chem. Mater.1999.pdf', *Journal of Materials Chemistry*, 120(15), pp. 1560–1571. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.022>.
- Yang, Y. *et al.* (2016) 'Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts for anisole hydrotreating under mild conditions', *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, pp. 206–213. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.001>.
- Yuan, E. *et al.* (2018) 'Effects of SBA-15 physicochemical properties on performance of Pd/SBA-15 catalysts in 2-ethyl-anthraquinone hydrogenation', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, pp. 158–167. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.025>.
- Yuranov, I. *et al.* (2003) 'Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis of Pd nanoparticles with the controlled size in mesoporous silicas', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 192(1–2), pp. 239–251. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00441-7).
- Zhang, S. *et al.* (2017) 'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets array directly grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic tube and their gas sensing performance', *Ceramics International*, 43(10), pp. 7942–7947. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.082>.
- Zhao, D., Huo, Q., *et al.* (1998) 'Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures', *J. Am. Chem. Soc.*, 120(5), pp. 6024–6036.
- Zhao, D., Feng, J., *et al.* (1998) 'Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores', *Science*, 279(5350), pp. 548–552. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- Zhao, D. *et al.* (2000) 'Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15', *Chemistry of Materials*, 12(2), pp. 275–279. Available at: <https://doi.org/10.1021/cm9911363>.
- Zhou, S. *et al.* (2011) 'Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite', *Applied Clay Science*, 53(4), pp. 627–633. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.013>.