



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**ESTUDIO DE Fe Y Co SOPORTADO EN SBA-15 EN LA OXIDACIÓN
CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DE FENOL**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

PRESENTA:

M.C. DULCE YAZMIN LÓPEZ CHICO

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

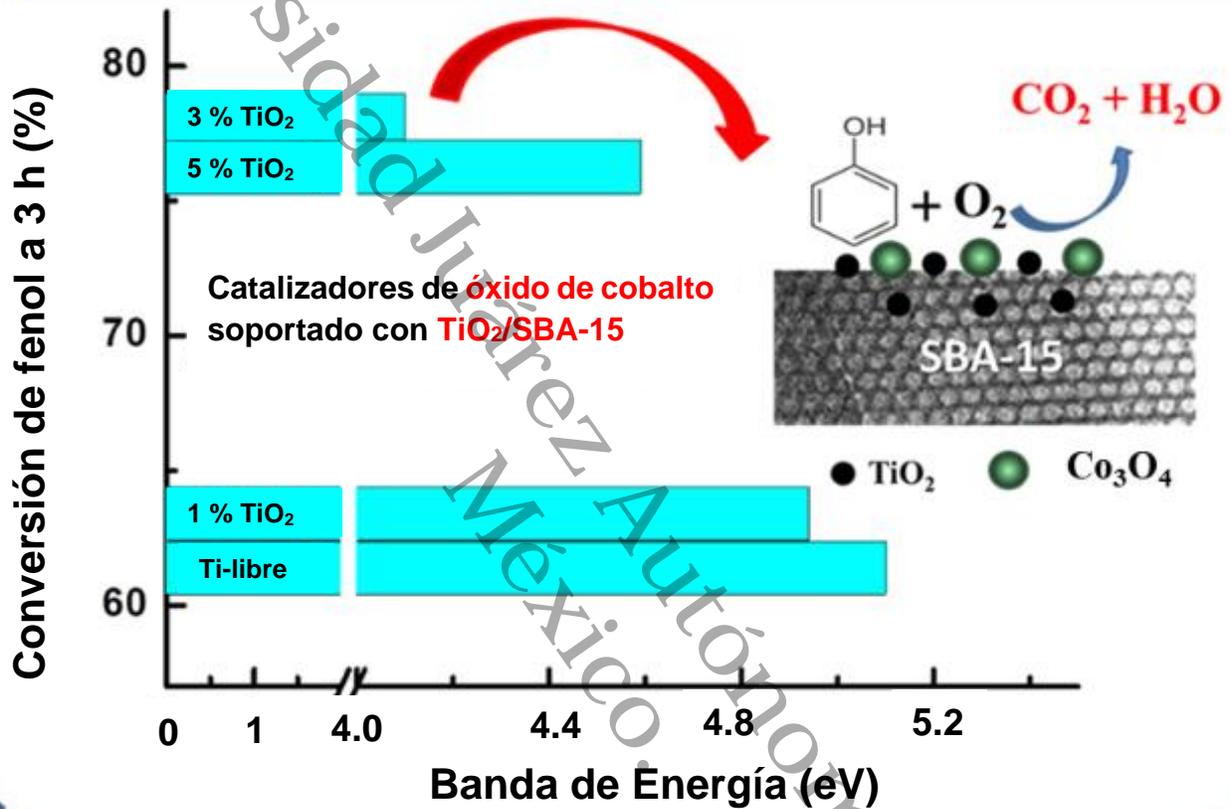
**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DRA. MARÍA ANTONIA LUNAGÓMEZ ROCHA**

EN CODIRECCIÓN:

DR. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA

CUNDUACÁN, TABASCO. NOVIEMBRE DE 2024.

Eliminación de fenol de las aguas residuales mediante la Oxidación Catalítica Vía Húmeda



“La conclusión es que sabemos muy poco y sin embargo es asombroso lo mucho que conocemos. Y más asombroso todavía que un conocimiento tan pequeño pueda dar tanto poder”
(Bertrand Russell).

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, el día 30 del mes de septiembre del año 2024, la que suscribe M.C. Dulce Yazmin López Chico alumna del Programa de Doctorado en Ciencias con Orientación en Materiales con número de matrícula 182A23005, adscrita a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autora de la Tesis presentada para la obtención del grado Doctora en Ciencias con Orientación en Materiales y titulada “Estudio de Fe y Co soportado en SBA-15 en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda de fenol” dirigida por los directores de tesis. Dra. Hemicenda Pérez Vidal, Dra. María Antonia Lunagómez Rocha y Dr. Trino Armando Zepeda Partida.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Cunduacán, Tabasco a 30 de septiembre de 2024.



M.C. Dulce Yazmin López Chico

Nombre y Firma

DIRECCIÓN

04 de octubre de 2024

**M.C. DULCE YAZMIN LÓPEZ CHICO
PASANTE DE DOCTORADO EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
PRESENTE**

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Estudio de Fe y Co soportado en SBA-15 en la Oxidación Catalítica Via Húmeda de Fenol"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE


**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA**



C.c.p.- Archivo

DIR: DRA. HP/VP: DRA. EAM/IA/PT

Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 30 de septiembre de 2024.

Por medio de la presente manifiesto haber colaborado como AUTORA en la producción, creación y realización de la obra denominada "Estudio de Fe y Co soportado en SBA-15 en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda de fenol".

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance de la tesis en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES

M.C. Dulce Yazmin López Chico

EGRESADA

Dra. Ma. Antonia
Lunagómez Rocha
(Directora)

Dr. Trino Armando Pérez
Partida (Codirector)

Dra. Hemicenda Pérez
Vidal (Directora)

TESTIGOS

Dra. Ammy Joana
Gallegos García

Ing. Sebastián Cupil
Sánchez

DEDICATORIA

Antes que nada, quiero agradecer a Dios por haberme permitido llegar a este momento tan importante en mi vida, teniendo a mi lado a mis seres amados.

Quiero recalcar y agradecer siempre el gran apoyo moral, espiritual y vivencial constante ofrecido por mi familia.

También quiero agradecer públicamente a mis padres el Sr. Samuel López de la Cruz y Ma. De Jesús Chico Jiménez porque son mi ejemplo y mis guías, por apoyarme incondicionalmente a alcanzar mis sueños, por la confianza que han

depositado en mí y por todo el amor que me han dado.

A mi hermana Adriana que siempre está a mi lado en todo momento apoyándome y cuidándome.

A mi hija Yazmin, por ser mi motor y mi vida, y por recordarme siempre que por ella no debo de rendirme.

A Sebastián por ser el amor de mi vida, por estar a mi lado en los momentos más difíciles, por enseñarme a ver la vida de otra manera y no permitir que abandone mis sueños y mis metas, por compartir su vida conmigo.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Quiero agradecer a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y al Posgrado en Ciencias con Orientación en Materiales por la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado en el Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT), de la mencionada universidad.

A las Doctoras: Hermicenda Pérez Vidal y María Antonia Lunagómez Rocha por ser mis directoras de este trabajo de Tesis, por compartirme sus conocimientos y apoyarme siempre en la realización de este proyecto, y también por brindarme su amistad y confianza.

Al Dr. Trino Armando Zepeda Partida por ser también mi director de tesis del CNyN UNAM, por apoyarme de igual manera con sus conocimientos, caracterizaciones y evaluación catalítica y recibirme en mi estancia en Ensenada B.C.

Agradezco también Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante estos tres años de estudio durante el posgrado, mediante el proyecto con número (CVU) 703072.

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES.....	II
ÍNDICE DE CONTENIDO	III
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS DE ANEXOS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS DE ANEXOS.....	X
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
PALABRAS CLAVES.....	XIV
INTRODUCCIÓN.....	15
CAPÍTULO I	18
MARCO TEÓRICO	18
1.1 Materiales Mesoporosos	18
1.2 Material mesoporoso ordenado tipo SBA-15.....	20
1.2.1 Características del material mesoporoso ordenado tipo SBA-15	21
1.3 1, 3, 5 Trimetilbenceno.....	22
1.4 Molécula de interés para su estudio: Fenol.....	23
1.4.1 Características de los fenoles.....	25
1.4.2 Efectos del fenol en la salud.....	26
1.4.3 Reacciones de oxidación del fenol	27
1.5 Propiedades estructurales y catalíticas del óxido de titanio (TiO ₂).....	28
1.6 Justificación.....	38
1.7 Pregunta de investigación	40
1.8 Hipótesis	41
1.9 Objetivos	42
1.9.1 Objetivo general.....	42
1.9.2 Objetivos específicos.....	42
CAPÍTULO II	43
METODOLOGÍA.....	43

2.1 Síntesis de soportes y catalizadores	43
2.1.1 Síntesis del soporte SBA-15	43
2.1.2 Síntesis del soporte SBA-15/TMB	43
2.1.3 Preparación del TiO ₂	44
2.1.4 Síntesis del soporte SBA-15/TiO ₂	44
2.1.5 Síntesis de los catalizadores Fe ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB.....	45
2.1.6 Síntesis del soporte SBA-15/TMB-TiO ₂	45
2.1.7 Síntesis de los catalizadores Fe ₂₀ /SBA-15/TMB- TiO ₂ y Co ₂₀ /SBA-15/TMB- TiO ₂	45
2.2 Caracterización Físicoquímica	46
2.2.1 Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).....	46
2.2.2 Quimisorción de CO por pulsos.....	47
2.2.3 Fisisorción de Nitrógeno (N ₂).....	47
2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)	48
2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	49
2.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	50
2.2.7 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis	50
2.2.8 Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂)	51
2.2.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	51
2.3.0 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	52
2.3 Evaluación catalítica.....	53
2.3.1 Pruebas de la actividad catalítica en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol	53
2.3.2 Cromatografía de gases	56
CAPÍTULO III	57
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
3.1 Preparación de soportes y catalizadores	57
3.1.1 Preparación y resultados del SBA-15.....	57
3.1.2 Preparación del soporte SBA-15/TMB.....	59
3.1.3 Preparación del TiO ₂	60
3.1.4 Preparación del soporte SBA-15/TiO ₂	62

3.1.5 Preparación de los catalizadores Fe ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB	63
3.1.6 Preparación del soporte SBA-15/TMB-TiO ₂	64
3.1.7 Preparación de los catalizadores Fe ₂₀ /SBA-15/TMB- TiO ₂ y Co ₂₀ /SBA-15/TMB- TiO ₂	65
3.2 Resultados y discusiones de las caracterizaciones fisicoquímicas	66
3.2.1 Resultados y discusiones de la Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).....	67
3.2.2 Quimisorción de CO por pulsos	67
3.2.3 Resultados y discusiones de la Fisorción de Nitrógeno (N ₂) de los soportes y catalizadores.....	68
3.2.4 Resultados y discusiones de Difracción de Rayos X (DRX)	76
3.2.5 Resultados y discusiones de la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	86
3.2.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	89
3.2.7 Resultados y discusiones de la Espectrofotometría UV-Vis	91
3.2.8 Resultados y discusiones de la Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	96
3.2.9 Resultados y discusiones de la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	97
3.3.0 Resultados y discusiones de la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	101
CAPÍTULO IV	104
RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA	104
4.1 Resultados y discusiones de las pruebas de la actividad catalítica en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del fenol con catalizadores de hierro.....	104
4.2 Resultados y discusiones de las pruebas de la actividad catalítica en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del fenol con catalizadores de cobalto.....	110
4.3 Caracterización de catalizadores después de la reacción.....	119
4.4 Correlación actividad-estructura del catalizador.....	126
CONCLUSIONES.....	132
RECOMENDACIONES.....	134
REFERENCIAS CITADAS	135
ANEXOS.....	149

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de la SBA-15.....	21
Tabla 2. Propiedades físicas del fenol	24
Tabla 3. Toxicidad en el ser humano, mamíferos y organismos acuáticos.....	27
Tabla 4. Propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo	30
Tabla 5. Soportes y catalizadores sintetizados en este trabajo	66
Tabla 6. Composición química y propiedades texturales.....	68
Tabla 7. Tamaño del cristalito calculado por la ecuación de Scherrer	79
Tabla 8. Valores de red hexagonal y espesor de pared (t) de los siguientes catalizadores ..	85
Tabla 9. Composición química elemental obtenida por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los soportes y catalizadores	88
Tabla 10. Energías de enlace obtenidas de los estudios XPS (eV)	101
Tabla 11. Sitios ^a ácidos Bronsted y Lewis de los catalizadores basados en Co ₃ O ₄	102
Tabla 12. Intermediarios de la oxidación del Fenol para los diferentes catalizadores con hierro.....	107
Tabla 13. Velocidades de reacción iniciales y valores de TOF para la OCVH de fenol.....	113
Tabla 14. Composición química ^a y propiedades texturales ^b de catalizadores seleccionados después del tercer ciclo de reacción.....	119
Tabla 15. Sitios ácidos Brønsted y Lewis ^a de los catalizadores después de la reacción.....	123

ÍNDICE DE TABLAS DE ANEXOS

Tabla S 1. Composición química (%) de fases para catalizadores calcinados Co ₂₀ /SBA- 15/TMB-TiO ₂ (1, 3, 5 %) (MEB)	149
Tabla S 2. Influencia de la temperatura en la cantidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis (a partir de espectroscopia FTIR de piridina absorbida de catalizadores Co ₂₀ /SBA- 15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%.....	153

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Clasificación de materiales mesoporosos de acuerdo a su tamaño de poro.....	18
Figura 2	Tipos de materiales mesoporosos.....	20
Figura 3	Formación de los tribloque de copolímeros/sílica meso estructurada y sílica mesoporosa SBA-15.....	21
Figura 4	Aumento del tamaño de poro utilizando una molécula orgánica auxiliar.....	23
Figura 5	Estructura química del fenol.....	25
Figura 6	Esquema del mecanismo de oxidación del fenol.....	28
Figura 7	Estructuras de las diferentes fases del TiO_2 , a) Brookita, b) Anatasa, c) Rutilo y d) Monoclínica.....	30
Figura 8	Reactor Batch de acero inoxidable de 600 mL.....	55
Figura 9	Cromatógrafo de gases.....	56
Figura 10	Diagrama de flujo de la síntesis del SBA-15.....	58
Figura 11	Diagrama de flujo de la síntesis de la SBA-15/TMB.....	59
Figura 12	Proceso de preparación del TiO_2	61
Figura 13	Diagrama de flujo de la impregnación de TiO_2 a la SBA-15.....	62
Figura 14	Diagrama de flujo de la impregnación del soporte SBA-15/TMB con la sal precursora $FeCl_3$ y $Co(NO_3)_3$	63
Figura 15	Diagrama de flujo de la impregnación del soporte SBA-15/TMB- TiO_2 (1, 3, 5 % en peso).....	64
Figura 16	Diagrama de flujo de la impregnación de $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$ (1, 3, 5%) y $Co_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$ (1, 3, 5%).....	65
Figura 17	Isotermas de Adsorción-desorción de N_2 de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB.....	69
Figura 18	Distribución de tamaño de poros de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB.....	69
Figura 19	Isotermas de Adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$	70
Figura 20	Distribución de tamaño de poros de los catalizadores $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$	70
Figura 21	Isotermas de Adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores de $Co_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$	72
Figura 22	Distribución de tamaño de poros de los catalizadores de $Co_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$	72
Figura 23	Isotermas de Adsorción-desorción de N_2 de los soportes SBA-15/TMB- TiO_2	73
Figura 24	Distribución de tamaño de poros de los soportes SBA-15/TMB- TiO_2	73
Figura 25	DRX a alto ángulo, difractogramas de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB.....	76
Figura 26	DRX a alto ángulo, difractogramas de los catalizadores $Fe_{20}/SBA-15/TMB$ y $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$	77

Figura 27 DRX a alto ángulo, difractogramas de los soportes SBA-15/TMB y SBA-15/TMB-TiO ₂	78
Figura 28 DRX a alto ángulo, difractogramas de los catalizadores Co ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂	80
Figura 29 DRX a bajo ángulo, difractogramas de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB.....	81
Figura 30 DRX a bajo ángulo, difractogramas de los catalizadores Fe ₂₀ /SBA-15/TMB y Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂	82
Figura 31 DRX a bajo ángulo, difractogramas de los soportes SBA-15/TMB y SBA-15/TMB-TiO ₂	83
Figura 32 DRX a bajo ángulo, difractogramas de los catalizadores Co ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂	84
Figura 33 Imágenes MEB de los soportes y catalizadores calcinados.....	87
Figura 34 Imágenes MET del soporte puro SBA-15 y de los catalizadores calcinados Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5% y Co ₂₀ /SBA-15/TMB, Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%.....	89
Figura 35 Distribución estática del tamaño de partículas de los catalizadores Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5% y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3% determinados por MET.....	90
Figura 36 Espectrofotometría UV-Vis de los soportes SBA-15/TMB y SBA-15/TMB-TiO ₂	92
Figura 37 Espectrofotometría UV-Vis de Fe ₂₀ /SBA-15/TMB y Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (1, 3, 5 %)......	93
Figura 38 Espectrofotometría UV-Vis de los catalizadores Co ₂₀ /SBA-15/TMB, Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂	94
Figura 39 Gráfica de Tauc, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	95
Figura 40 Perfiles TPR de catalizadores calcinados: (a), Co ₂₀ //SBA-15/TMB; (b), Co ₂₀ //SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%; (c), Co ₂₀ //SBA-15/TMB-TiO ₂ 3% y (d), Co ₂₀ //SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%.....	96
Figura 41 Espectros XPS de alta resolución de Co ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (1, 3, 5%) de los electrones del núcleo Co 2p.....	98
Figura 42 Espectros XPS de alta resolución de los catalizadores Co ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (1, 3, 5%) de los electrones del núcleo Ti 2p.....	99
Figura 43 Espectros de adsorción de FTIR-Piridina a 100 °C para Co ₃ O ₄ de Co ₂₀ /SBA-15/TMB, Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%, Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3% y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%.....	103
Figura 44 Degradación de los catalizadores Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (1, 3, 5 %)......	104
Figura 45 Variaciones en la conversión de fenol (A); conversión de carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo de reacción (B); selectividad de CO ₂ en función del tiempo de reacción (C); y la comparación de selectividades de productos con una conversión del fenol del 30% Condiciones de reacción: reactor batch, T= 160 °C, P= 10 bar, agitación rpm= 800.....	106
Figura 46 Mecanismo de reacción del hierro en la degradación de fenol.....	109

Figura 47	Variaciones en la conversión de fenol (A); conversión de carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo de reacción (B); selectividad de CO ₂ en función del tiempo de reacción (C); y la comparación de selectividades de productos con una conversión del fenol del 30% (D). (a), SBA-15/TMB, (b), Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%, (c), Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%, (d), Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%.....	111
Figura 48	Vía de reacción plausible para la oxidación catalítica vía húmeda de fenol catalizada por catalizadores basados en Co ₃ O ₄ soportados sobre sustratos de SBA-15/TMB-TiO ₂	114
Figura 49	Conversión de fenol (arriba) y oxidación de carbono orgánico total (TOC) durante las reacciones cíclicas de la oxidación catalítica vía húmeda de los catalizadores Co ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (3%). Condiciones de reacción como en la figura 47.....	116
Figura 50	La selectividad de los productos al 30% de conversión de fenol durante las reacciones catalíticas cíclicas de oxidación catalítica vía húmeda de los catalizadores Co ₂₀ /SBA-15/TMB (A) y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (3%).....	118
Figura 51	Patrones de difracción de rayos X de alto ángulo de los catalizadores después de la reacción Co ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (3%). Las líneas roja y azul corresponden a patrones DRX's simulados de la fase anatasa de TiO ₂ (tarjeta JCPDS 21-1272) y la fase Co ₃ O ₄ (tarjeta JCPDS 42-1467).....	121
Figura 52	Espectros de niveles centrales de Co 2p (A) y espectros FTIR de absorción de piridina a 100 °C (B) de catalizadores Co ₂₀ /SBA-15/TMB y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (3%) después del tercer ciclo de reacción OCVH.....	122
Figura 53	Perfiles TGA (A) y DTA (B) de los catalizadores después de la reacción.....	125
Figura 54	Mecanismo postulado para la reacción del fenol con radicales O ₂ adsorbidos en la superficie de la fase Co ₃ O ₄	129

ÍNDICE DE FIGURAS DE ANEXOS

Figura S1 Patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo de los soportes de SBA-15/TMB-TiO ₂ (1, 3, 5 %) (A) y catalizadores calcinados de Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (1, 3, 5 %) (B). Los planos cristalinos están indexados según la estructura hexagonal 2D (p6mm) de SBA-15; (a), (b), (c) y (d) = carga de TiO ₂ (0, 1, 3, 5 %) en peso.....	149
Figura S2 Patrones DRX de los soportes SBA-15/TMB-TiO ₂ (1, 3, 5 %); (a), (b), (c) y (d) = carga de TiO ₂ (x) de 0, 1, 3 y 5 % en peso.....	150
Figura S3 Espectros de nivel central de Si 2p de catalizadores de espinela de Co ₃ O ₄	151
Figura S4 Espectros de nivel central de Ti 2p de catalizadores de espinela Co ₃ O ₄	151
Figura S5 Conversión de fenol versus conversión TCD en OCVH de fenol.....	152
Figura S6 Espectros FTIR de absorción de piridina a diferentes temperaturas en la superficie de catalizadores calcinados de Co ₂₀ /SBA-15/TMB (A) y Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3% (B).....	153

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

**ESTUDIO DE Fe Y Co SOPORTADO EN SBA-15 EN LA OXIDACIÓN
CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DE FENOL**

RESUMEN

En este trabajo se reportan las propiedades fisicoquímicas del hierro y cobalto soportados en un material mesoporoso ordenado tipo SBA-15; el soporte se modificó con 1, 3, 5 Trimetilbenceno (TMB) como agente expansor orgánico, con la finalidad de ampliar el tamaño de poro y obtener soportes catalíticos con propiedades superficiales y estructurales mejoradas para la degradación del fenol. El SBA-15 también fue modificado con TiO_2 (1, 3, y 5 % en peso). La incorporación de hierro y cobalto a los soportes SBA-15/TMB y SBA-15/TMB modificado con TiO_2 se realizó por impregnación a volumen de poro. Se adicionaron las cantidades de Cloruro Férrico (FeCl_3) y Nitrato de Cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$] necesarios para lograr los porcentajes deseados de hierro y cobalto (20 % peso).

El catalizador más efectivo fue $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% con 78% de degradación, para la eliminación de fenol se modificó con una carga optimizada de TiO_2 de 3 % en peso, atribuido a su banda prohibida de energía más pequeña y la mayor cantidad de fase de espinela de Co_3O_4 . El catalizador óptimo $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% mantuvo niveles elevados de CO_2 selectividad (~ 92.7%), exhibió baja selectividad hacia el ácido carboxílico (~ 5.3%) y compuestos polifenólicos (~2%). La actividad y selectividad de los catalizadores fueron influenciado por la fuerza y la naturaleza de los sitios ácidos y los estados de oxidación de fases de cobalto. La presencia de acidez de Lewis parece mitigar la formación de compuestos intermedios y la formación de compuestos carbonosos, previniendo efectivamente el bloqueo de los sitios activos.

ABSTRACT

In this work, the physicochemical properties iron and cobalt supported in an ordered mesoporous material type SBA-15 are reported; The support was modified with 1, 3, 5 Trimethylbenzene (TMB) as an organic expanding agent, in order to expand the pore size and obtain catalytic supports with improved and structural properties for the degradation of phenol. SBA-15 was also modified with TiO_2 (1, 3, and 5% weight). The incorporation iron and cobalt into the SBA-15/TMB and SBA-15/TMB supports modified with TiO_2 was carried out by pore volume impregnation. The amounts of Ferric Chloride (FeCl_3) and Cobalt Nitrate [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$] necessary to achieve the desired percentages iron and cobalt (20% weight) were added.

The most effective catalyst was $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% with 78% degradation, for the elimination of phenol it was modified with an optimized loading of TiO_2 of 3% by weight, attributed to its band smallest forbidden energy and the largest amount of spinel phase of Co_3O_4 . The optimal catalyst $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% maintained high levels of CO_2 selectivity (~92.7%), exhibited low selectivity towards carboxylic acid (~ 5.3%) and polyphenolic compounds (~ 2%). The activity and selectivity of the catalysts were influenced by the strength and nature of the acid sites and the oxidation states of cobalt phases. The presence of Lewis acidity could mitigate the formation of intermediate compounds and the formation of carbonaceous compounds, effectively preventing the blocking of active sites.

PALABRAS CLAVES

Español: OCVH, tratamiento de aguas residuales, degradación de fenol, Catalizadores de espinela Co_3O_4 y SBA-15.

English: CWAQ, Wastewater treatment, Phenol degradation, spinel Co_3O_4 catalysts and SBA-15.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

INTRODUCCIÓN

El fenol se utiliza en diversos procesos industriales como la industria química, la petroquímica y la farmacéutica. Desafortunadamente, también es una de las sustancias más tóxicas que dañan la vida acuática, contaminan las fuentes de agua y causan graves daños y problemas a la salud en los humanos. La vigilancia de los índices de contaminación convencionales como Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales (SST) y microorganismos patógenos, ha exaltado la importancia de considerarse adicionalmente otros contaminantes específicos como pesticidas, compuestos fenólicos, metales pesados, entre otros, que merecen una atención especial por su elevada toxicidad ^[1].

En este sentido, existen estrictas normas ambientales que limitan drásticamente el nivel de fenol en las aguas residuales ^[2]. Hasta la fecha, existen numerosos métodos para eliminar el fenol de las aguas residuales, como tratamientos biológicos, oxidación química, adsorción, filtración por membrana y oxidación catalítica vía húmeda (OCVH), cuya efectividad necesita todavía mejoras tecnológicas ^[2-3]. Entre estos métodos, la OCVH es uno de los métodos más efectivos y prometedores para la eliminación de fenoles, que consiste en la oxidación de un contaminante orgánico acuoso a temperatura ambiente y bajo oxígeno o presión del aire ^[4]. Se han analizados diferentes catalizadores heterogéneos que ofrecen la ventaja de ser catalizadores fácilmente recuperables y reutilizables. Sin embargo, lograr altas tasas de conversión en la OCVH son un desafío, debido a la baja reactividad del fenol y la formación de compuestos intermediarios que pueden bloquear los sitios activos del catalizador ^[5].

El paso determinante para la OCVH de la reacción del fenol es la reacción de oxidación superficial entre el fenol adsorbido y las especies de oxígeno ^[6]. Así, la concentración de especies de oxígeno en los sitios activos del catalizador es el factor crucial que influye en el rendimiento de la OCVH ^[6]. En este sentido, metales nobles como Ru, Rh, Pd y Pt (cargas < 5%) soportados sobre sustratos como γ - Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 y materiales a base de carbono, se ha demostrado que exhiben una actividad catalítica superior y una lixiviación más resistente a los

metales durante la OCVH [7-8]. Sin embargo, su costo sustancial y su vulnerabilidad al envenenamiento por compuestos que contienen halógeno, azufre y fósforo afecta significativamente la viabilidad económica de los procesos relacionados [4,9]. En consecuencia, para reducir el costo de los procesos, los catalizadores a base de óxidos metálicos se consideran una alternativa adecuada para la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del fenol, a pesar de exhibir un rendimiento catalítico más bajo [4]. Se han revisado los sistemas catalíticos utilizados para la eliminación de contaminantes por reacción OCVH por varios autores [4-5,9].

Recientemente, los catalizadores a base de óxido de hierro y cobalto han atraído el interés por ser una alternativa rentable a los catalizadores de metales nobles para el proceso OCVH [10-11]. En esos catalizadores, la fuerza débil del enlace Co-O facilita la ruptura para obtener oxígeno, que posteriormente se utiliza en el proceso de oxidación [12]. En los catalizadores a base de Co_3O_4 , el estado de oxidación y el tipo de las especies de óxido de cobalto tienen un efecto significativo en la capacidad del catalizador para activar y proporcionar oxígeno para la oxidación de fenol [13]. Esto se debe a que los pares de iones redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ de la fase espinela Co_3O_4 puede promover la formación de especies reactivas de oxígeno que conducen a la eliminación más fácil del fenol por oxidación catalítica vía húmeda [14].

El uso de cobalto como promotor del catalizador, también demostró ser una estrategia prometedora para el diseño de catalizadores para la degradación de fenol a través de la reacción OCVH [15]. La caracterización de los catalizadores por DRX demostró que la mejora del comportamiento del catalizador estaba relacionada con la disminución Co-inducido de la cristalinidad de las nanopartículas de Fe_3O_4 que conduce a un aumento de cantidad de sus sitios de defectos. Sin embargo, el uso de catalizadores de hierro y cobalto en la oxidación catalítica vía húmeda del fenol podría resultar en la descarga de iones de cobalto y hierro en las aguas residuales [13]. Para abordar el problema de la lixiviación de hierro y cobalto durante el proceso OCVH, el uso de óxido de silicio se ha propuesto como posible solución basados en los soportes. Esta estrategia se centra en mejorar la interacción metal-soporte, permitiendo una dispersión de metal más efectiva, y disminuyendo significativamente la lixiviación de cobalto y hierro [13]. Al optimizar

los métodos de preparación, composición del catalizador, y mediante el uso de material de soporte adecuado, es posible mejorar el rendimiento y la estabilidad de estos catalizadores soportados de hierro y cobalto. Entre los diferentes materiales de soporte, el uso de material de sílice mesoporosa como SBA-15 para soportar catalizadores de hierro y cobalto sería prometedor, debido a su estructura de poros uniforme y su gran área superficial ($>850 \text{ m}^2/\text{g}$) [16]. Además, la estructura mesoporosa SBA-15 y su gran tamaño de poro puede mitigar la barrera de difusión para los reactivos y los productos. Este sustrato generalmente se prepara mediante autoensamblaje supramolecular no iónico entre la placa de copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno (Pluronic P123) y precursores de sílice apropiados (tetraetoxisilano TEOS o tetrametoxisilano TMOS), seguido de la calcinación a alta temperatura para eliminar el copolímero [11].

Además, la estructura mesoporosa ordenada SBA-15 con poros hexagonales en una matriz 2D y canales largos 1D (grupo plano $p6mm$) podría facilitar la adsorción de fenol en los sitios activos [15]. Debido a que la sílice pura SBA-15 tiene un marco electrónicamente neutral, la modificación de su superficie con un óxido metálico, como TiO_2 , podría aumentar sustancialmente el desempeño del catalizador en la reacción OCVH [17]. La incorporación de TiO_2 a la SBA-15 normalmente se activa mediante un método de síntesis directa o mediante un procedimiento de injerto posterior a la síntesis. Este último método es más adecuado para el diseño de los catalizadores de oxidación porque conduce a la creación de especies de TiO_2 bien dispersas y aisladas que tienen sitios de vacantes de oxígeno [15].

Además, la acidez de Lewis facilita la *orto*-oxidación del fenol, lo que conduce a la formación de *o*-benzoquinona, que dan paso a una ruta de oxidación que resulta en la producción de CO_2 y H_2O [18-19]. Sin embargo, investigaciones anteriores han demostrado que el dopaje del soporte de material de sílice mesoporosa SBA-15 con contenido óptimo de TiO_2 tiene múltiples efectos beneficiosos sobre la degradación del fenol [11,20]. Los resultados de actividad han sido discutidos teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados estudiados en profundidad por diversas técnicas (ICP-OES, Quimisorción de CO por pulsos, Fisorción de N_2 , DRX, MEB, MET, UV-VIS, TPR- H_2 , XPS y FTIR de piridina).

CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan los conceptos principales y las investigaciones previas de acuerdo a los temas desarrollados en este trabajo de investigación.

1.1 Materiales Mesoporosos

Los materiales mesoporosos (MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16, FDU-2, SBA-1, SBA-16 y SBA-15) son usados como catalizadores y soportes para que los catalizadores tengan su propia área superficial. De acuerdo con la IUPAC, estos materiales mesoporosos están divididos en tres clases: Microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (>50 nm) (figura 1). La microporosidad puede subdividirse en tres subsecuentes categorías: ultramicroporos con diámetros menores que 0.5 nm, microporos entre 0.5 y 1.4 nm y supermicroporos entre 1.4 y 2 nm [21].

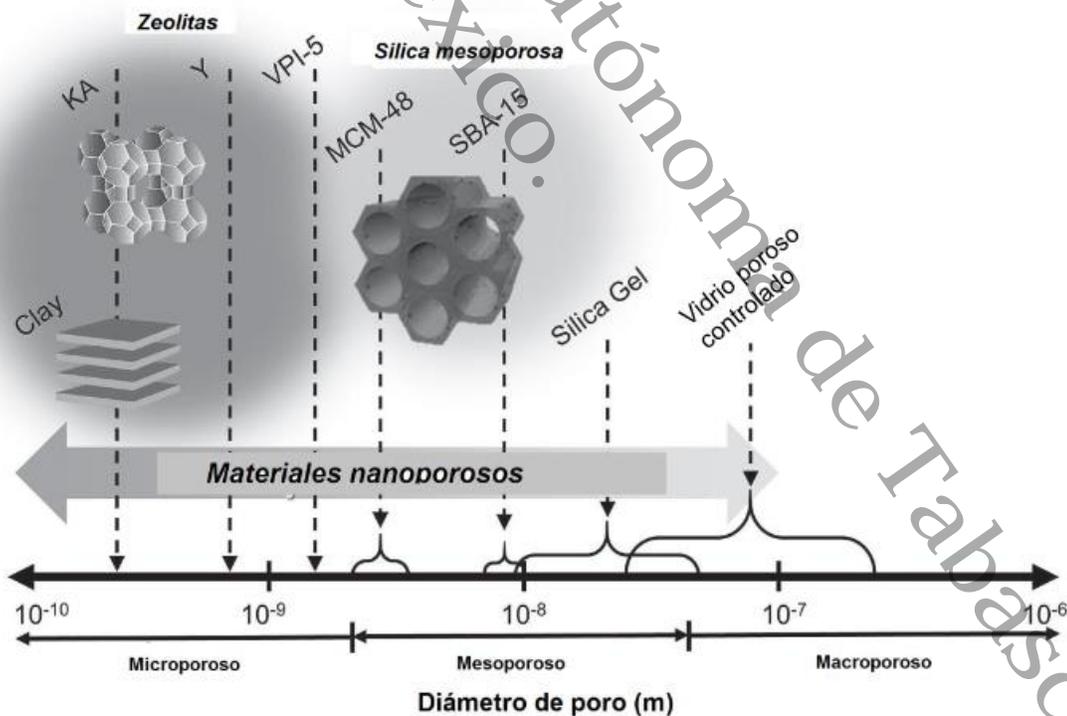


Figura 1. Clasificación de materiales mesoporosos de acuerdo a su tamaño de poro. [21]

La primera síntesis de un material mesoporoso se patentó en 1969. Sin embargo, debido a la falta de análisis, las características notables de este producto no se reconocieron hasta muchos años después [22-24]. Los materiales más prometedores en el rango de materiales mesoporosos ordenados fueron descubiertos a principios de las décadas de los 90' [24-25].

Los materiales mesoporosos se han estudiado intensamente respecto a aplicaciones catalíticas y soportes catalíticos [26-29], es por eso, que estos materiales han demostrados ser eficientes, ya que presentan altas expectativas como las que se mencionan a continuación:

1. Presentan excelentes propiedades texturales con alta área superficial y distribución de tamaño de poro muy pequeña que actúa como soporte catalítico.
2. Relativa facilidad de síntesis y múltiples aplicaciones en: adsorción, catálisis, fotocatalisis, intercambio iónico, petroquímica, absorción de gases, entre otras.
3. La porosidad y la morfología de estos materiales mesoporos está determinada por diferentes parámetros usados durante la síntesis como el tipo de surfactante y la fuente de sílice, composición de los materiales iniciales, el pH, la temperatura, el tiempo de añejamiento, aditivos y los solventes usados.
4. Tienen alta adsorción, lo cual facilita la difusión de las moléculas de reactivos y productos durante la reacción.
5. Se puede alterar ampliamente su estructura química, al intercambiar las especies interlaminares originales, por especies con una función de interés en particular.

Estos materiales son el resultado del ordenamiento de las micelas formadas al poner sílice y solución surfactante en condiciones específicas de síntesis, por ejemplo, MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16, FDU-2, SBA-1, SBA-16 y SBA-15 (figura 2).

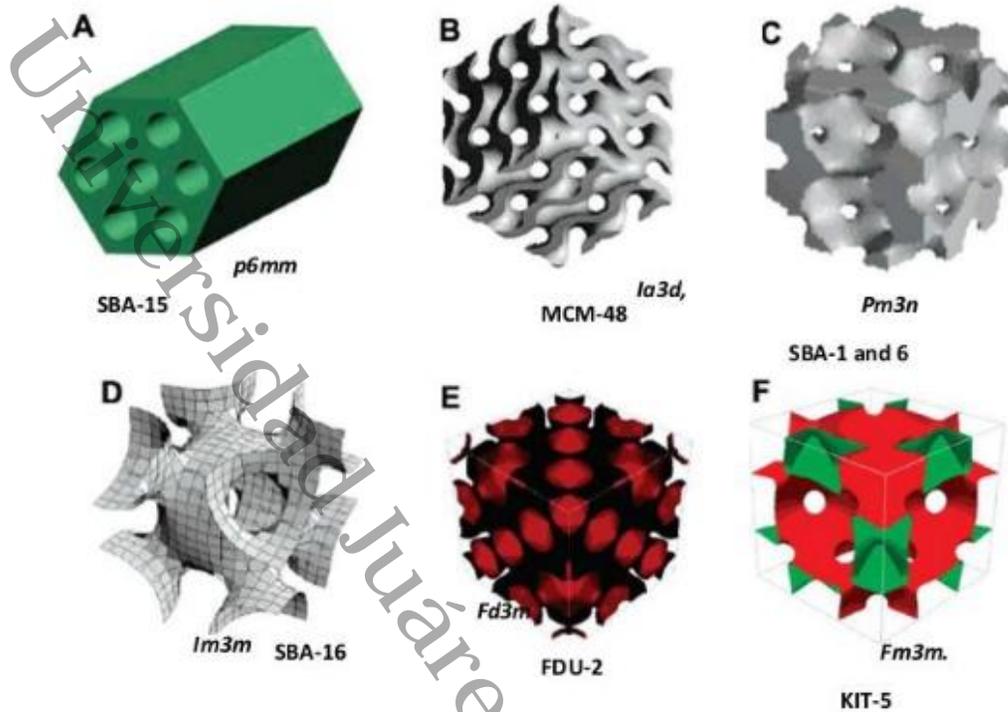


Figura 2. Tipos de materiales mesoporosos [21].

Desde el descubrimiento de la sílice mesoporosa en 1992, la incorporación de TiO_2 en la sílice mesoporosa se ha investigado ampliamente [30-32], así como la implantación de aluminio, óxidos de tierras raras y óxidos de hierro y cobalto [33]. La sílice modificada con TiO_2 , aporta al material mayor estabilidad térmica, alta área específica, disminución de la microporosidad y mayor actividad catalítica [34]. La introducción de iones metálicos tales como hierro y cobalto en la SBA-15 es muy complejo dada la dificultad de la formación de enlaces Fe-O-Si y Co-O-Si en condiciones de síntesis fuertemente ácidas como es el caso de la SBA-15.

1.2 Material mesoporoso ordenado tipo SBA-15

La SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15) es un silicato no cristalino, con estructura porosa hexagonal 2D y grupo espacial ($p6mm$), es un material mesoporo con tamaño de poros muy grandes y altamente ordenados, poseen una delgada pared que le proporciona a estos materiales una alta estabilidad hidrotérmica comparado con otras sílices [35]. Las sílices mesoporosas se pueden utilizar como soportes de catalizadores, particularmente para reacciones que ocurren a altas temperaturas [36].

La SBA-15 que presenta canales tubulares uniformes, es una de las sílices mesoporosas más estudiadas. Este material es sintetizado bajo condiciones fuertemente ácidas, se utiliza un surfactante no iónico que es un copolímero de tres bloques como agente director de la estructura (EO_xPO_yEO_x), (óxido de etileno)–poli (óxido de propileno)–poli (óxido de etileno), denominado P123 (Pluronic) como se muestra en la figura 3 y el medio en el que se lleva a cabo la reacción es ácido^[37].

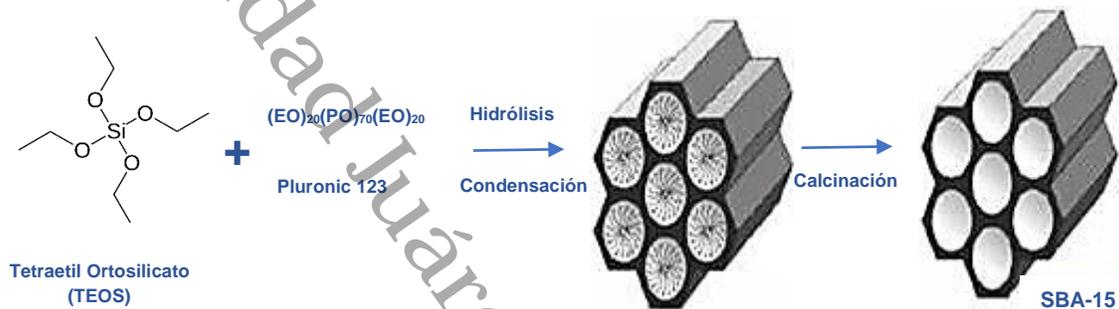


Figura 3. Formación de los tribloque de copolímeros/sílica meso estructurada y sílica mesoporosa SBA-15 ^[37].

1.2.1 Características del material mesoporoso ordenado tipo SBA-15

Con el descubrimiento de los materiales mesoporosos tipo SBA-15, se ha ampliado la aplicación de estos materiales porosos en la adsorción y la catálisis. El arreglo hexagonal (figura 3) y el gran orden que posee la SBA-15 presentan varias ventajas como: una gran área específica, gran volumen de poro, delgadas paredes de poro, buena estabilidad y un muy buen rendimiento como adsorbente (tabla 1).

Tabla 1. Características de la SBA-15 ^[20]

Características	Valores	Unidades
Poros cilíndricos sin ramificaciones		
Periodicidad-red hexagonal		
Alta superficie específica	700-1400	m ² /g
Grosor de las paredes de sílice	2.97	nm
Diámetro de poro	2-30	nm
Volumen de poro	1.0	cm ³ /g
Presentan microporosidad	0.05 a 0.20	cm ³ /g.

1.3 1, 3, 5 Trimetilbenceno

La posibilidad de modificar la estructura porosa e incrementar el diámetro de los poros de la SBA-15 con el uso de agentes expansores que se disuelven en la zona interna (hidrofóbica) de las micelas representa grandes ventajas en el diseño de nuevos materiales catalíticos [38]. Existe la posibilidad de modificar su estructura porosa e incrementar el diámetro de los poros del sólido con el uso de agentes expansores que se disuelven en la zona interna (hidrofóbica) de las micelas lo que representa grandes ventajas en el diseño de nuevos materiales catalíticos [38]. Para aumentar el tamaño de poro existen publicaciones que señalan diversos métodos como son la adición de sales, uso de co-surfactantes, controlar el tratamiento hidrotérmico, modificar la temperatura de síntesis etc, sin embargo, se ven afectadas las propiedades texturales.

Existen una gran variedad de auxiliares orgánicos entre estos cabe mencionar a las parafinas, a los compuestos aromáticos y a los alcoholes [39]. Un agente orgánico que ha sido estudiado para lograr aumentar el tamaño de poro y obtener una estructura porosa con uniformidad estructural es el trimetilbenceno (TMB). Es en 1998 que se tiene la primera publicación donde utilizan un agente expansor orgánico el 1, 3, 5 trimetilbenceno (TMB) que es un reactivo no polar que actúa en el núcleo hidrofóbico de las micelas y las expande, aumentando de este modo el tamaño de poro del producto final entre 5 y 30 nm [40-43]. Se encontró que este agente proporciona un aumento lineal en las dimensiones de poro conforme aumenta su concentración. Sin embargo, también se puso de manifiesto que se puede provocar que el arreglo final de la estructura porosa sea menos ordenado que cuando no se utiliza este tipo de agentes expansores [44-45]. En la figura 4 se representa la acción de estos auxiliares sobre una micela de surfactante.

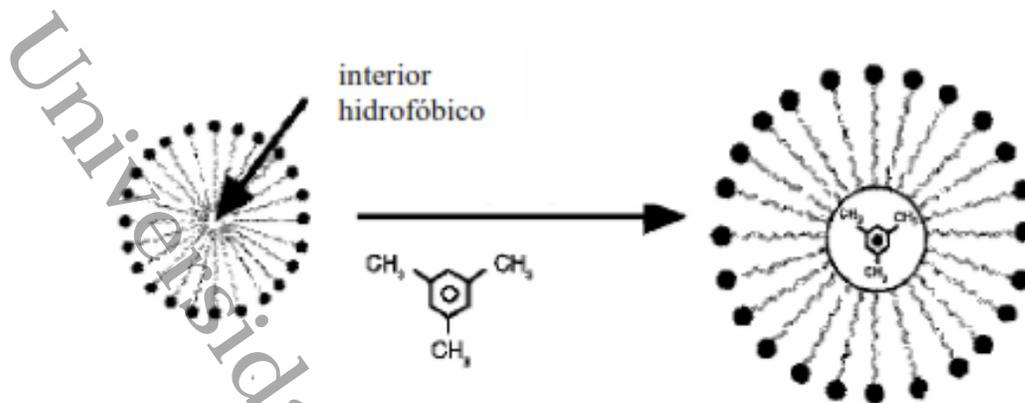


Figura 4. Aumento del tamaño de poro utilizando una molécula orgánica auxiliar. ^[157]

El lograr este tipo de materiales con tamaños de poros más grandes permite utilizarlos como soportes de catalizadores. Recientemente se ha estudiado en reacciones heterogéneas las sílices mesoporosas como soportes de óxidos metálicos como el cobalto, poniendo de manifiesto los efectos de parámetros como la carga de catalizador, concentración peroximonosulfato y la temperatura de reacción en la degradación del fenol ^[46-47].

1.4 Molécula de interés para su estudio: Fenol

El fenol es el nombre más común empleado para el monohidrobenceno C₆H₅OH y pertenece al grupo de productos que tienen uno o más grupos hidroxilos unidos a un anillo aromático.

El fenol fue descubierto en 1834 por Friedrich Ferdinand Runge, que lo extrajo (en forma impura) a partir del alquitrán de hulla ^[48-49]. Runge llamó al fenol "Karbolsäure" (carbón-aceite-ácido), el cual se mantuvo como fuente primaria hasta el desarrollo de la industria petroquímica. En 1841, el químico francés Auguste Laurent obtuvo fenol en forma pura ^[49]. Sus propiedades físicas se describen en la tabla 2.

El fenol (también llamado ácido carbólico, ácido fénico, alcohol fenílico, ácido fenílico, fenilhidróxido, hidrato de fenilo, oxibenceno, hidroxibenceno o hidróxido de benceno) en su forma pura es un sólido cristalino (monoclínico) de color blanco

incolore a temperatura ambiente. Su fórmula química es C_6H_6O ^[50] y tiene un punto de fusión de 43 °C y un punto de ebullición de 182 °C. El fenol es conocido también como ácido fénico, cuya K_a es de 1.3×10^{-10} . Puede sintetizarse mediante la oxidación parcial del benceno. El fenol se utiliza para fabricar o producir explosivos, fertilizantes, coque, gases de iluminación, humos de humo, pinturas, eliminadores de pintura, caucho, perfumes, productos de amianto, conservantes de madera, resina sintética, textiles, medicamentos y preparaciones farmacéuticas. También se utiliza ampliamente como desinfectante para petróleo, cuero, papel, jabón, juguetes, cuero, tintes y la industria agrícola.

Tabla 2. Propiedades físicas del fenol^[50]

Propiedad	Valor	Unidades
Peso molecular	94.10	
Estado (25 °C)	Sólido cristalino	
Color	Blanco	
Solubilidad	9.30	g/100 g de H ₂ O
Densidad	1.13	g/cm ³
Punto de congelación	40.90	°C
Punto de ebullición	182	°C
Calor específico a 4.0 °C (sólido)	0.29	Cal/g °C
Viscosidad (60 °C)	2.47	cSt

La estructura básica principal de los compuestos fenólicos (figura 5) es el benceno, es un anillo aromático de 6 átomos de carbono. La molécula de benceno y sus derivados son menos reactivos, por lo tanto, son más estables que los compuestos de cadena simple o alifáticos. La localización de sustituyentes en el anillo de benceno afecta significativamente la reactividad de la molécula; estos cambios en estructura y reactividad ejercen gran influencia sobre la biodegradabilidad de esta familia de compuestos^[51].

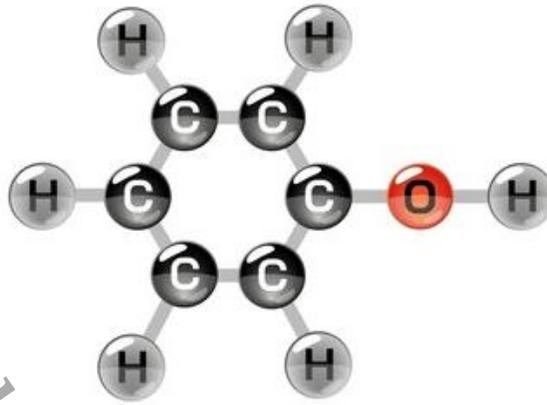


Figura 5. Estructura química del fenol ^[51].

1.4.1 Características de los fenoles

- Propiedades ácidas: Los fenoles son más ácidos que los alcoholes alifáticos debido a la mayor estabilidad de la base conjugada fenóxido.
- Solubilidad: Los fenoles son solubles en disolventes polares, como el agua, debido a la capacidad del grupo hidroxilo para formar puentes de hidrógeno.
- Aromáticos: Los fenoles poseen un anillo aromático, lo que les confiere características típicas de los compuestos aromáticos, como estabilidad y olor característico.
- Punto de ebullición: Los fenoles tienen puntos de ebullición más altos en comparación con los alcoholes alifáticos de masa molecular similar debido a los enlaces de hidrógeno intermoleculares más fuertes.
- Actividad antioxidante: Muchos fenoles, como el ácido cafeico y el ácido gálico, tienen propiedades antioxidantes, lo que les confiere la capacidad de proteger a las células contra los radicales libres.
- Actividad antimicrobiana: Algunos fenoles tienen propiedades antimicrobianas y se utilizan como conservantes en productos como alimentos, cosméticos y productos de limpieza.
- Coloración: Algunos fenoles, como la fenolftaleína, se utilizan como indicadores de pH debido a su capacidad para cambiar de color en diferentes rangos de acidez o alcalinidad.

- Usos industriales: Los fenoles se utilizan en la industria para la producción de resinas, plásticos, detergentes, herbicidas y productos farmacéuticos.
- Toxicidad: Aunque algunos fenoles son utilizados en productos cotidianos, muchos de ellos son tóxicos y pueden ser perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente si se manejan incorrectamente.

1.4.2 Efectos del fenol en la salud

La mayor parte del fenol que se inhala o ingiere ingresará al torrente sanguíneo; una cantidad menor ingresará si hay contacto con la piel.

La exposición breve al fenol en el aire puede causar irritación de las vías respiratorias, dolores de cabeza y ardor en los ojos. Las personas que han tenido la piel expuesta a grandes cantidades de fenol han presentado quemaduras en la piel, daños en el hígado, orina de color oscuro y latidos cardíacos irregulares; algunas de ellas han muerto. La ingestión de altas concentraciones de fenol ha producido quemaduras internas y la muerte. El fenol se ha encontrado en al menos 595 de los 1678 sitios de la "Lista de prioridades nacionales" (NPL) identificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA). La ingestión en adultos de una pequeña cantidad como es 1.5 gramos de fenol puro provocó la muerte. La toxicidad se puede observar a dosis perceptiblemente más bajas (tabla 3).^[52]

En animales, la inhalación de niveles altos de fenol produjo irritación de los pulmones. La exposición reiterada causó temblores musculares y falta de coordinación. La exposición a concentraciones altas de fenol en el aire durante varias semanas produjo parálisis y lesiones graves en el corazón, el hígado, los riñones y los pulmones y, en algunos casos, la muerte. Algunos animales que tomaron agua con concentraciones muy altas de fenol sufrieron temblores musculares y falta de coordinación^[52].

El fenol puede tener efectos beneficiosos cuando se usa médicamente como antiséptico o anestésico.

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA han determinado que el fenol no es clasificable en cuanto a su carcinogenicidad en los seres humanos.

Tabla 3. Toxicidad en el ser humano, mamíferos y organismos acuáticos ^[52]

Seres humanos	Valor
Ser humano	1 g puede ser fatal
Agua potable	6 mg/L
Agua en botella	0.001 mg/L
Aire del trabajo	5 ppm
Mamíferos	Valor
Ratas	DL ₅₀ 414-530 mg/kg, oral
Conejos	DL ₅₀ 400-600 mg/kg, oral
Gatos	DL ₅₀ 100 mg/kg, oral
Perros	DL ₅₀ 500 mg/kg, oral
Organismos acuáticos	Valor
Pimephales promelas	CL ₅₀ 24-68 mg/L
Leuciscus idus melanotus	CL ₅₀ 25 mg/L
Lepomis macrochirus	CL ₅₀ 24 mg/L
Daphnia	CL ₅₀ 12 mg/L
Scenedesmus quadricauda	CE ₅₀ 7.5-40 mg/L

DL₅₀ Dosis Letal media para el 50% de la población estudiada.

CL₅₀ Concentración Letal para el 50% de la población estudiada.

CE₅₀ Concentración Efectiva al 50% (con efecto sobre el 50% de la población afectada).

1.4.3 Reacciones de oxidación del fenol

En la reacción de oxidación del fenol se consideran diversos parámetros que influyen en la cinética y son necesarios para la selección de los catalizadores y las condiciones de operación más adecuadas. Los primeros estudios del fenol fueron realizados por Devlin y Harris en la oxidación no catalizada de fenol en disolución acuosa con el oxígeno molecular ^[53]. Muchas sustancias fueron identificadas como intermediarias de la reacción. En esta reacción no catalizada, el fenol es degradado por reacciones de oxidación, descarboxilación, deshidratación y reorganización. Entre los primeros intermediarios encontrados fueron: hidroquinona, catecol y benzoquinona. Algunos productos intermedios de bajo peso molecular son resistentes a la oxidación y a acumularse en el medio.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación catalítica del fenol es vía radicales libres como se muestra en la figura 6. Las principales variables que afectan la velocidad de oxidación de fenol son el pH, la temperatura, la presión de oxígeno y la adición de agentes iniciadores de radicales libres [54-55].

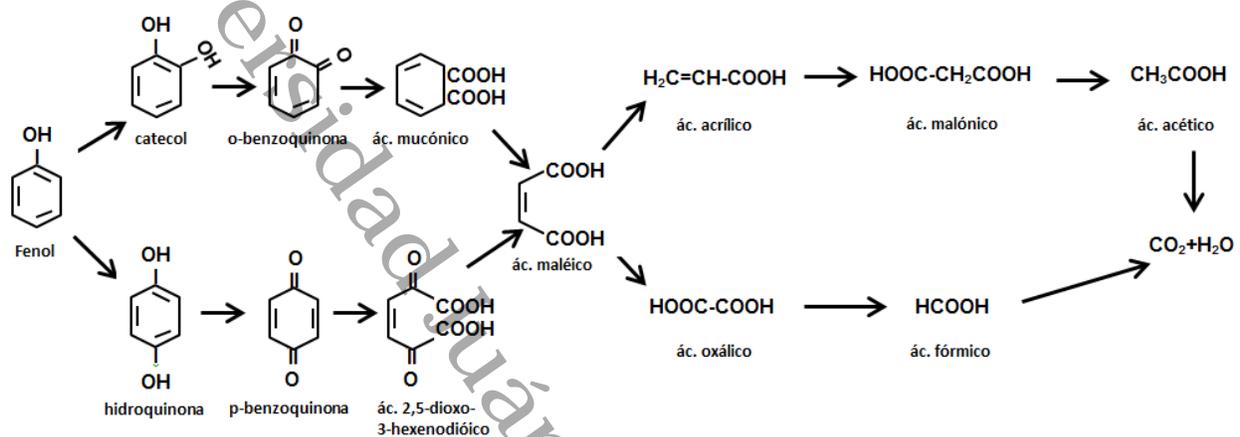


Figura 6. Esquema del mecanismo de oxidación del fenol [54].

1.5 Propiedades estructurales y catalíticas del óxido de titanio (TiO₂)

El óxido de titanio (TiO₂), denominado también como Titania, es uno de los óxidos metálicos más ampliamente utilizados como catalizador y soporte catalítico [56]. En la naturaleza encontramos formas de TiO₂ que son usualmente combinadas como: FeTiO₃ o FeO-TiO₂, conteniendo algunas impurezas. El TiO₂ tiene aplicaciones en diversos sistemas catalíticos como: descomposición de alcoholes, reducción catalítica selectiva de óxido nítrico, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, y descomposición de hidrocarburos contaminantes en efluentes líquidos por fotocatalisis [56-57].

Los catalizadores que contienen óxidos metálicos son los más utilizados en el tratamiento de aguas residuales. El TiO₂ es de los más investigados y considerado uno de los más eficientes como fotocatalizador, debido a que estos poseen propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad a condiciones extremas (bajo o alto pH), resistencia al calor, insolubilidad, de bajo costo y no tóxico [56,58].

El TiO_2 es una cerámica de óxido blanco y se caracteriza por ser un material alotrópico debido a que pueden obtenerse diversas estructuras cristalinas del TiO_2 : brookita, anatasa, rutilo y monoclinica ^[59] (figura 7), la obtención de estas estructuras dependerá del tratamiento término aplicado. La brookita presenta un sistema cristalino ortorrómbico con la formación de octaedros que se unen en bordes y esquinas, en cambio la anatasa posee un sistema cristalino tetragonal con la formación de octaedros que se unen por los bordes, compartiendo en cada octaedro cuatro bordes. Presenta una actividad fotocatalítica mayor a la fase rutilo, ya que posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis. Tanto la brookita como la anatasa son estructuras cristalinas meta-estables del TiO_2 , y se transforman de forma irreversible y exotérmica por acción de la temperatura ($T > 750 \text{ }^\circ\text{C}$) en la fase cristalina rutilo, que es la fase cristalina más estable del TiO_2 . Por arriba de $915 \text{ }^\circ\text{C}$ la transformación de brookita y anatasa a rutilo es total.

El sistema cristalino de fase rutilo es polimorfa termodinámicamente estable, con baja actividad fotocatalítica ^[60], es tetragonal y corresponde a la unión de octaedros que se unen por bordes formando cadenas de octaedros, y la unión de estas cadenas por las esquinas para formar un arreglo tridimensional. Las fases cristalinas rutilo y anatasa, se describen en términos de cadenas de TiO_6 octaédricas. En la tabla 4, se muestran algunas propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo.

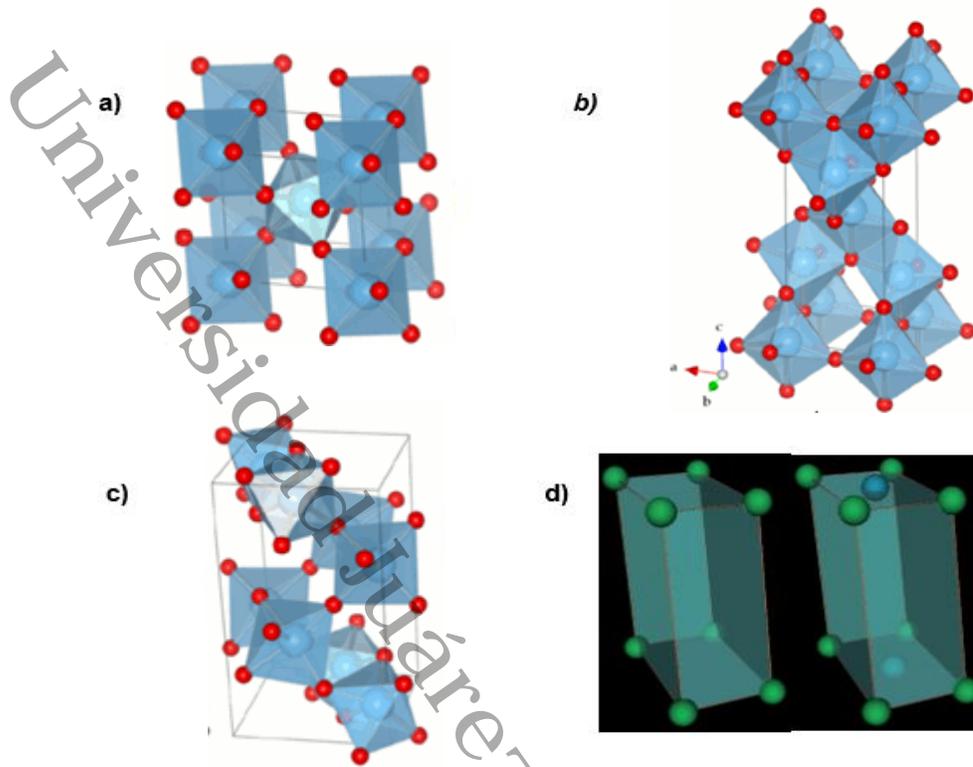


Figura 7. Estructuras de las diferentes fases del TiO_2 , a) Brookita, b) Anatasa, c) Rutilo y d) Monoclínica [59].

Tabla 4. Propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo [59]

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Temperatura de fusión (°C)	Resistividad eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c				
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10 ¹³	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1855	10 ¹³	2.62

A nivel mundial se produce el fenol a gran escala (aproximadamente tres millones de ton/año), de lo cual Alemania tiene una producción anual de 270,000 ton y Estados Unidos 1,600,000 ton con tendencia creciente [61]. Las fuentes principales de contaminación de fenol son: las emisiones de los hornos de compuestos carbonosos (28 – 3900 mg. L⁻¹), las refinerías de petróleo en México, sin mencionar las internacionales (Minatitlán, Cadereyta, Madero, Salamanca, Salina Cruz y Tula (6.0 – 500 mg. L⁻¹), el procesamiento de carbón (9.0 – 6800 mg. L⁻¹), la industria petroquímica (2.8 – 1220 mg. L⁻¹) e industrias como la farmacéutica, pinturas, plásticos, vinícola y papelera (0.1 -1600 mg. L⁻¹) [62-63].

Actualmente, se han realizados diversas investigaciones para remover el fenol, que actúa como molécula patrón en soluciones acuosas, empleado diversos sistemas de tratamiento. Lo anterior, debido a la necesidad de contar con sistemas de tratamiento que garanticen una calidad del efluente acorde a los niveles de exigencia de la normatividad ambiental implementados por los países de la Unión Europea y por la USEPA, que establecieron límites admisibles por debajo de una concentración de 1.0 partes por billón (*ppb*) de fenol en aguas residuales ^[64-65]. El tratamiento biológico es una técnica que se destaca por su aplicación en la mayoría de los casos, sin embargo, para residuos concentrados no es conveniente ya que los efluentes líquidos pueden contener componentes no biodegradables o tóxicos para los microorganismos debido a la naturaleza de sus contaminantes o la presencia de estos en altas concentraciones, por arriba de 500 mg/L ^[66].

Otra alternativa al tratamiento biológico es la incineración, más su uso es limitado cuando la Demanda Química de Oxígeno (DQO) es muy alta, por debajo 200 g/L, debido a la cantidad de energía que se requiere en esta técnica. Actualmente se están investigando los procesos de tratamiento que incluyen el uso de ozono, las radiaciones UV y los procesos de oxidación avanzada. Sin embargo, hay aspectos económicos que limitan su aplicación para el tratamiento de micro-contaminantes refractarios ^[67].

Se considera una alternativa altamente rentable y eficaz el proceso de Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) que es recomendable para el tratamiento de efluentes acuosos que son muy concentrados y muy diluidos para ser incinerados, para aplicar un tratamiento biológico. La (OCVH) es un proceso de tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en forma disuelta o en suspensión en el efluente líquido. La diferencia con el tratamiento OVH es el uso de catalizadores. La utilización de catalizadores permite reducir las condiciones de oxidación y aumentar la selectividad a CO₂ capaz de reducir las condiciones de presión entre 5-20 bares y temperatura entre 100-200 °C dependiendo del contaminante a tratar ^[68], lo cual hace que este proceso sea menos costoso para su aplicación catalítica e industrial. Es por ello que el desarrollo de catalizadores para ser aplicados en este proceso es una alternativa.

Se estudiaron diversos trabajos de investigación donde se utilizaron catalizadores a base de hierro y cobalto en la oxidación catalítica vía húmeda:

P. Lanzafame et al [69], sintetizaron y caracterizaron dos catalizadores Co-SBA-15 mediante termogravimetría, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, porosidad, reflectancia difusa UV visible y reducción de temperatura programada con H₂. El primer catalizador se preparó sintetizando SBA-15 y luego agregando iones de cobalto mediante impregnación (Co_{imp}SBA-15). El segundo catalizador se preparó utilizando un procedimiento más complejo de inmovilización de iones de cobalto en presencia de piridina y H₂O₂ sobre grupos –COOH anclados a la estructura SBA-15 [Co-SBA-15(COOH)]. Estos grupos COOH se crearon a partir de grupos ciano introducidos durante la síntesis de los materiales mesoporosos como 4-trietoxisililbutironitrilo. La caracterización de las muestras indica que en ambos casos se obtuvo la estructura hexagonal periódica 2D típica de SBA-15, pero con un empaquetamiento menos ordenado en el segundo caso. El cobalto está altamente disperso en el SBA-15 (hasta un 9% p/p) y está presente principalmente como iones Co²⁺ en una coordinación tetraédrica o piramidal cuadrada altamente distorsionada. Algunos centros de ácido de Lewis Co (II) coordinativamente insaturados están presentes en Co_{imp}SBA-15, mientras que en Co-SBA-15 (COOH) la coordinación de piridina a cobalto tentativamente puede inducir la formación de iones Co³⁺, aunque en ambos catalizadores las especies dominantes son iones Co²⁺ en un ambiente muy cercano [69].

L. Xiang et al [70], realizaron investigaciones de los materiales mesoporosos de sílice a base de hierro, prepararon diferentes procedimientos de impregnación y co-condensación. Se utilizaron varias técnicas complementarias, incluidas difracción de rayos X, TEM/EDX e isothermas de sorción de nitrógeno, para evaluar las propiedades estructurales y texturales finales de los materiales calcinados de Fe/SBA15. Mientras que las partículas aisladas de Fe₂O₃ cuyo tamaño es cercano al diámetro del poro de sílice (~7–8 nm) se obtuvieron utilizando el procedimiento clásico de impregnación vía húmeda, las partículas más pequeñas de óxido de hierro (~2–4 nm) se dispersaron homogéneamente dentro de la estructura de poro hexagonal del soporte SBA15, se generaron mediante la autocombustión de un

complejo de hierro glicínico impregnado. Por el contrario, las diversas rutas de co-condensación utilizadas en este trabajo fueron menos eficientes para generar nanopartículas de óxido de hierro dentro de los mesoporos de sílice. El rendimiento catalítico de los materiales se evaluó en el caso de oxidación total de fenol por H_2O_2 en solución acuosa en condiciones ambientales. Se observaron grandes diferencias en términos de actividad catalítica y estabilidad de las especies de hierro. Mientras que los sólidos impregnados resultaron ser los catalizadores más activos (mayor dispersión de nanopartículas de Fe_2O_3), se observó lixiviación de hierro en solución acuosa, lo que explica una contribución catalítica homogénea. Por el contrario, las muestras co-condensadas que exhiben grupos de óxido de hierro más grandes estabilizados sobre la superficie de sílice resultaron más eficientes como sitios activos en la catálisis de Fenton. [70]

A. *quintanilla et al* [71], llevaron a cabo investigaciones del efecto del peróxido de hidrógeno como promotor radical en la oxidación catalítica vía húmeda del fenol. Los catalizadores de carbono se estudiaron en un reactor a 127 °C, 8 atm y 20-320 $\text{g}_{\text{AC}} \text{ h/g}_{\text{fenol}}$. Las modificaciones que el peróxido de hidrógeno induce en el mecanismo de reacciones radicales y las consecuencias sobre la ecotoxicidad de efluentes son analizadas. Se verifica el efecto sinérgico entre el oxígeno y el peróxido de hidrógeno en la etapa de iniciación de la reacción. Los radicales hidroperoxi, producidos por la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el oxígeno adsorbido, inician la reacción en el carbono y en la fase líquida. Son responsables del aumento de la actividad inicial que provoca una eliminación más rápida del fenol y de los intermedios aromáticos y, por tanto, de la toxicidad. El oxígeno adsorbido en el carbón es crucial para el consumo eficiente de peróxido de hidrógeno [71].

Pradeep Shukla et al [26], evaluaron catalizadores con cobalto soportados en SBA-15 para la oxidación del fenol en soluciones heterogéneas. Los catalizadores de cobalto soportados por sílice mesoporosa SBA-15 se prepararon mediante co-condensación durante la síntesis de SBA-15, utilizando tres sales diferentes de Co (II), cloruro (Cl), acetato (Ac) y nitrato (N). Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se caracterizaron mediante varias técnicas, como XRD, SEM (EDS), TEM y FTIR. Se descubrió que el Co_3O_4 se formó en la SBA-15 y activaría eficazmente el peroximonosulfato para producir radicales sulfatos para la oxidación

del fenol en soluciones heterogéneas. Los precursores de cobalto afectaron las propiedades fisicoquímicas, la actividad y la estabilidad de los catalizadores. En reacciones heterogéneas, se investigaron los efectos de la carga del catalizador, la concentración de peroximonosulfato y la temperatura de reacción sobre la degradación del fenol. Las reacciones heterogéneas de degradación del fenol siguieron una cinética de orden cero y las energías de activación fueron 81.4, 67.4 y 67.4 kJ/mol para Co/SBA-15-Cl, Co/SBA-15-Ac y Co/SBA-15-N, respectivamente [26].

Suranjana V. Mayani *et al* [27], estudiaron catalizadores a base de hierro y soportados en SBA-15 para la degradación del fenol. Este estudio evaluó el uso de la SBA-15 impregnado de hierro (Fe/SBA-15) como catalizador para la degradación de oxidación de análogos de fenol persistentes, como 2-clorofenol (2-CP), 4-clorofenol (4-CP), 2-nitro-fenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP) y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) en agua. Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo con tiempo de reacción, concentración de fenoles, cantidad de catalizadores, temperatura de reacción, pH de la mezcla de reacción como variables del proceso con o sin el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante. La conversión lograda con Fe/SBA-15 a 353 K para 2-CP, 4-CP, 2-NP, 4-NP, 2,4,6-TCP fue 80.2, 71.2, 53.1, 62.8, 77.3 % en 5 h con una relación molar de reactivo con H₂O₂ de 1:1, y 85.7, 65.8, 61.9, 63.7, 78.1% en ausencia de H₂O₂, respectivamente. Las reacciones siguieron una cinética de pseudo primer orden. El estudio de lixiviación indicó que el catalizador liberaba muy poco hierro al agua y, por lo tanto, la posibilidad de contaminación secundaria es despreciable [27].

Jocielys Jovelino *et al* [28], llevaron a cabo estudios en donde el objetivo de este trabajo fue producir un catalizador de cobalto al 20% (p/p) soportado en un material mesoporoso SBA15, analizar y evaluar su uso en la reacción de Fischer-Tropsch (FT). Se evaluaron dos métodos de síntesis para el material mesoporoso SBA15: microondas (Co/SBA15-MW) y calentamiento convencional (Co/SBA15-CH). Los catalizadores Co/SBA15 se prepararon mediante impregnación de humedad y se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectrofotómetro de dispersión de energía de rayos X, adsorción desorción de N₂, reducción de temperatura programada y microscopía electrónica de transmisión. Se llevó a cabo la síntesis

de Fischer-Tropsch para evaluar la actividad del catalizador. La síntesis se llevó a cabo en un reactor de suspensión que funciona a 513 K, 20 atm y una relación molar CO:H₂ de 1:1. La difracción de rayos X mostró que el catalizador de cobalto calcinado no modificaba la fase cristalina de la SBA15 y que el cobalto estaba presente en forma de Co₃O₄ en el precursor. La adición de cobalto al SBA15 disminuyó la superficie específica del material mesoporoso. La actividad de síntesis de Fischer-Tropsch y la selectividad de hidrocarburos C⁵⁺ aumentaron con Co/SBA15-MW. El aumento de la actividad y la selectividad se atribuyó al mayor número de sitios activos como resultado de la mayor reducibilidad. Los catalizadores Co/SBA15 mostraron una conversión moderada (40%) y una alta selectividad hacia la producción de C⁵⁺ (79%, p/p) [28].

Guolin Jing et al [29], realizaron investigaciones de la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH), esta técnica es uno de los procesos de oxidación avanzados más económicos y respetuosos con el medio ambiente para materiales de alta resistencia, tóxicos, peligrosos y no biodegradables, contaminantes en condiciones más suaves, que se desarrolla sobre la base de la oxidación vía húmeda. Se han estudiado ampliamente varios catalizadores heterogéneos, incluidos metales nobles y óxidos metálicos para mejorar la eficiencia de OCVH. Los avances en la investigación sobre el tratamiento de aguas residuales para mejorar la eficiencia de OCVH se resume en aspectos de la investigación del mecanismo de reacción, cinética de reacción estudio y desarrollo de catalizadores. Se señala que la preparación de catalizadores activos y estables, la investigación sobre los mecanismos de reacción y el estudio de los modelos de cinética de reacción son muy importantes para la promoción de la aplicación de OCHV [29].

Pan Gao et al [72], analizaron mediante el catalizador Fe₂O₃-CeO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃, un nuevo material respetuoso con el medio ambiente, se utilizó para investigar la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) del rojo catiónico GTL en condiciones operativas suaves en un reactor discontinuo. El catalizador se preparó mediante impregnación húmeda y se caracterizó mediante área superficial específica (medición BET), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). El catalizador Fe₂O₃-CeO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ exhibió buena actividad catalítica y estabilidad en la OCVH bajo presión atmosférica. Se estudió el efecto

de las condiciones de reacción (carga de catalizador, temperatura de degradación, concentración de la solución y valor de pH de la solución inicial). El resultado mostró que la eficiencia de decoloración del rojo catiónico GTL mejoró al aumentar el valor del pH de la solución inicial y la temperatura de degradación. La energía de activación aparente de la reacción fue de $79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los radicales hidropoxi ($\text{HO}_2\cdot$) y superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) aparecieron como las principales especies reactivas en la OCVH del GTL rojo catiónico [72].

López Chico et al [20], estudiaron la degradación del fenol con catalizadores de hierro soportado en SBA-15 a diferentes concentraciones. La síntesis y caracterización del material mesoporoso ordenado tipo SBA-15, que se utilizó como soporte de especies de hierro variando la carga del metal (5, 10, 20 % en peso). La síntesis se realizó por el método sol-gel y la adición del hierro por impregnación a volumen de poro. La incorporación del hierro en la red del silicato mesoporoso no afectó sus propiedades texturales, estructurales y morfológicas. Mediante su caracterización físicoquímica, se confirmó que se trata de un material mesoporoso ordenado con estructura hexagonal en dos dimensiones ($p6mm$), con elevada área específica, distribución estrecha de poros y morfología típica de este material. Los catalizadores se evaluaron en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol y el catalizador que presentó mejor actividad catalítica fue el Fe (20 %) /SBA-15 con un 60 % de degradación, esto pudo verificarse por las diversas caracterizaciones, HRTEM, UV-Vis y por DRX's [20].

H. Pérez-Vidal et al [73], realizaron pruebas catalíticas utilizando cobalto soportado en SBA-15 y modificado con 1, 3, 5 trimetilbenceno para remover el fenol. Los materiales mesoporosos como el SBA-15 ofrecen excelentes propiedades como soporte de catalizador o adsorbentes, debido a sus características texturales y su química superficial. El principal objetivo de este estudio fue soportar cobalto (20 % en peso) en el material mesoporoso tipo SBA-15 y expandir el tamaño de los poros con la introducción de un "agente espumante", como el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB), para ser evaluado en la degradación del fenol. Mediante su caracterización físico-química se confirmó que se trata de un material mesoporoso ordenado con estructura hexagonal bidimensional ($p6mm$) con área específica alta, distribución de poros estrecha y morfología típica de este material. El tamaño de poro de SBA-

15 se ha ampliado a 19 nm mediante la adición de moléculas orgánicas cosolventes (TMB) y el tamaño de partícula de cobalto disminuyó de 18.8 nm en SBA-15 a 6.4 nm en promedio al soportarlo en la SBA-15 modificado con TMB; estas propiedades parecen conferirle al material ser más selectivo en la conversión de CO₂, por lo que tiene mayor actividad para la degradación del fenol [73].

En este trabajo de investigación se eligió la molécula del fenol como compuesto orgánico para el estudio de la (OCVH). Los catalizadores utilizados en los procesos de oxidación vía húmeda, presentan una pérdida de actividad por la deposición de compuestos poliméricos en la superficie de los puntos activos, teniendo que desarrollar nuevos catalizadores, así como otros elementos que puedan actuar conjuntamente y minimicen el proceso de desactivación [74]. El uso de soportes como los materiales mesoporosos, proporcionan grandes áreas superficiales con poca cantidad de material activo y es económicamente viable teniendo en cuenta el costo de los metales (plata, oro, níquel, rodio, platino, paladio, etc.) utilizados en las reacciones industriales. Los catalizadores soportados a base de metales como el paladio, cobalto, platino, rutenio, iridio, rodio y hierro [74-76], han demostrado ser eficientes para este tipo de tratamiento ya que son estables en medio acuoso, es decir se quedan en el soporte. Los primeros estudios sobre los procesos de oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno se utilizaron con sales metálicas (mayoritariamente de hierro) como catalizadores homogéneos en las reacciones tipo fenton. Estos sistemas se han aplicado con éxito para la oxidación de diversos compuestos, entre ellos el fenol y sus derivados. Sin embargo, en general se prefiere el uso de catalizadores sólidos que puedan recuperarse por una simple operación de separación y reutilizarse en el proceso de tratamiento. Por esta razón en la actualidad se encuentran en estudios diferentes variantes de sistemas catalíticos que puedan trabajar con los iones activos sobre un soporte sólido. En este estudio se utilizó como soporte un material de sílice mesoporosa modificada con TiO₂ y 1,3,5 trimetilbenceno en la (OCVH) del fenol y utilizando como sales precursoras el FeCl₃ y Co (NO₃).

1.6 Justificación

Los recursos naturales disponibles de agua dulce son cada vez más susceptibles de contaminarse debido al aumento de su extracción por diversas actividades humanas. La rápida industrialización y urbanización mundial han creado un gran número de nuevos efluentes acuosos que contienen contaminantes tóxicos y peligrosos, siendo en su mayoría refractarios para ser modificados de forma natural. En particular, los compuestos orgánicos como los fenoles se encuentran entre las sustancias más tóxicas y no biodegradables que se encuentran con frecuencia en muchas aplicaciones industriales. Actualmente el Fenol a nivel mundial se produce a una tasa de alrededor de 6 millones de Toneladas por año ^[77]. Es una materia prima común para la producción de una amplia variedad de compuestos orgánicos, por ejemplo: productos farmacéuticos, antioxidantes, resinas fenólicas, nylon, fibras, pirogenación y gasificación del carbón, en la industria petroquímica etc., en consecuencia, grandes volúmenes de aguas residuales contienen estos compuestos. Por lo tanto, el tratamiento y control para el re-uso de aguas residuales provenientes de procesos industriales son una contribución obligatoria para el suministro sostenible de agua dulce para las futuras generaciones.

El fenol es un compuesto tóxico que reduce la actividad enzimática ^[78], da sabores desagradables al agua potable en concentraciones muy bajas. En aguas cloradas se pueden formar fenoles policlorados tóxicos. La Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) ha establecido un estándar de purificación de agua de Fenol de menos de 1.0 g/L en aguas superficiales y ha clasificado al Fenol como grupo D, no clasificable como carcinógeno humano ^[79]. Efluentes industriales que contienen fenoles requieren un tratamiento adecuado antes de ser vertidas al medio ambiente. Por lo que las legislaciones ambientales son cada vez más estrictas, lo cual promueve el desarrollo de investigaciones básicas referentes al impulso de tecnologías más eficientes y de bajo costo, pues las soluciones existentes (incineración, tratamientos biológicos) ya no son viables.

Por lo anterior, la catálisis ambiental juega un papel importante al desarrollar catalizadores para la minimización de residuos de síntesis, con rutas catalíticas alternativas de compuestos importantes, sin la formación de subproductos ambientalmente no deseados y disminución de las emisiones por medio de la descomposición de compuestos inaceptables mediante el uso de catalizadores. La minimización de residuos está relacionada con la reacción, selectividad y, por lo tanto, la elección apropiada del catalizador juega un papel decisivo. En este trabajo de investigación se eligió hierro y cobalto como fase activa que nos permitirá comparar costos y beneficios. Las fases activas más usadas son óxidos de metales de transición (Fe_2O_3) y (Co_3O_4). Estos presentan una menor efectividad, pero se desactivan menos y son más baratos. Por lo tanto, el desarrollo de un catalizador que funcione de manera adecuada en una u otra ruta de reacción es el desafío de este proyecto.

Por lo que esta investigación se enfoca al estudio básico de la síntesis, características físicoquímicas y actividad catalítica del hierro y cobalto soportados en una sílice mesoporosa ordenada tipo SBA-15, modificada con 1,3,5 Trimetilbenceno para ampliar el tamaño de los poros, misma que aporta grandes áreas específicas y, se modificará con heteroátomos de TiO_2 para analizar el efecto en la estabilidad y acidez de los materiales en la oxidación catalítica del fenol, considerado este compuesto como uno de los contaminantes orgánicos modelo en los estudios de degradación de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales.

1.7 Pregunta de investigación

El fenol es un contaminante refractario difícil de degradar. ¿Los catalizadores de SBA-15 con TMB-TiO₂ al ser modificados con Fe y Co, promueven la formación de especies reactivas de O₂ y mejoran la OCVH del fenol?

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

1.8 Hipótesis

El soporte SBA-15/TMB con TiO_2 al ser modificados con Fe y Co favorece cambios en los estados de oxidación de estos metales y se espera que aumente la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores en la degradación del fenol en fase acuosa.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

1.9 Objetivos

1.9.1 Objetivo general

Estudiar la estructura, textura y morfología de catalizadores a base de hierro y cobalto, soportados en materiales mesoporosos ordenados de sílice tipo SBA-15 y modificada con TMB y TiO_2 para evaluarlos en la reacción de Oxidación Catalítica Vía Húmeda de Fenol.

1.9.2 Objetivos específicos

1. Realizar la síntesis de SBA-15 por el método de sol-gel que se modificará con TMB y TiO_2 por síntesis directa (in-situ).
2. Realizar con los soportes la impregnación de hierro y cobalto (20 % en peso) a partir del método de impregnación a volumen de poro.
3. Caracterizar los soportes y catalizadores a través de las técnicas, (ICP-OES, Quimisorción de CO por pulsos, Fisorción de N_2 , DRX, MEB, MET, UV-VIS, TPR- H_2 , XPS y FTIR de piridina). Para estudiar las propiedades estructurales, texturales y morfológicas.
4. Evaluar la actividad y la selectividad de los catalizadores en la reacción de OCVH en fase líquida del fenol.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

En este capítulo se describe a detalle la preparación de la síntesis de los soportes y catalizadores utilizados en este proyecto de investigación, así como también todas las técnicas fisicoquímicas empleadas para la caracterización de los materiales. Se realizó en tres etapas: 1) síntesis de soportes y catalizadores, 2) caracterización fisicoquímica y 3) evaluación catalítica, como se indica a continuación:

2.1 Síntesis de soportes y catalizadores

2.1.1 Síntesis del soporte SBA-15

Para sintetizar la SBA-15 se siguió el método descrito en la bibliografía ^[80-81] con una ligera modificación. Una preparación típica de esta síntesis de SBA-15 es agregar: 2.5 % en peso de Pluronic 123 (1.92 g), 45 g de agua, 30 g de HCl 4M y 4 g de Tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio ^[81]. El Pluronic 123, es un copolímero tribloque de polióxido de etileno-polióxido de propileno-polióxido de etileno (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), cuyas propiedades físicas son: peso molecular promedio 5750, viscosidad 350 mPa.s a 60 °C, tensión superficial (0.1% acuoso) 34 dinas/cm y solubilidad en agua >10%.

Para obtener la síntesis de SBA-15 se mantuvo la temperatura de 35 °C, el tiempo de hidrólisis de 24 h, la temperatura de hidrotatamiento se mantuvo a 80 °C y para el tiempo de hidrotatamiento fue de 72 h. Los ácidos que se utilizaron fueron HNO₃ 0.5 M siguiendo las recomendaciones de otros autores ^[80,82-83].

2.1.2 Síntesis del soporte SBA-15/TMB

Con la finalidad de ampliar el tamaño de los poros se siguió ligeramente lo reportado en la literatura ^[42] y, consistió en lo siguiente: se disolvieron 24 g de Pluronic en 120 mL de agua destilada y se agregó 720 g de HNO₃ 0.5 M (*Stucky et al.*, usaron HCl 2 M) en un bote de polipropileno. Para ampliar el tamaño de los poros de la SBA-15 se utilizó 1,3,5 trimetilbenceno. El TMB es un agente expansor orgánico no polar

que actúa en el núcleo hidrofóbico de las micelas y las expande, aumentando de este modo el tamaño de los poros del producto final entre 5 y 30 nm ^[40-43]. Se encontró que este agente proporciona un aumento lineal en las dimensiones de los poros conforme aumenta su concentración. Sin embargo, también se puso de manifiesto que se puede provocar que el arreglo final de la estructura porosa sea menos ordenado que cuando no se utiliza este tipo de agentes expansores ^[40-45].

2.1.3 Preparación del TiO₂

El soporte de TiO₂ se preparó por el método sol-gel que se describe a continuación:

El soporte de TiO₂ se preparó utilizando butóxido de titanio IV (Aldrich 97%) como precursor de TiO₂, agua y alcohol (t-butanol) y unas gotas de NH₄OH. En un matraz de vidrio de 3 bocas se colocó agua y el alcohol. En otro matraz de separación se colocó butóxido de titanio IV y alcohol. El método mediante el cual se preparó el TiO₂ fue por sol-gel, este es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos orgánicos inorgánicos ^[84].

2.1.4 Síntesis del soporte SBA-15/TiO₂

La adición del precursor de TiO₂ al soporte SBA-15 se adicionó siguiendo el método de impregnación a volumen de poro (post-síntesis). La impregnación a volumen de poro es una sencilla técnica que, en principio, no conduce a interacción en el momento en que el soporte y agente activo se ponen en contacto. La preparación consiste en agregar, gota a gota y bajo agitación, un volumen de disolución acuosa de TiO₂ igual al volumen de poros y al agua correspondiente a la masa del soporte empleada. La disolución penetra en los poros por capilaridad, repartiéndose de forma homogénea.

2.1.5 Síntesis de los catalizadores Fe₂₀/SBA-15/TMB y Co₂₀/SBA-15/TMB

La adición de las sales precursoras de FeCl₃ y Co (NO₃) se impregnaron al soporte SBA-15/TMB, por el método de impregnación a volumen de poro (20 % en peso) del metal. La impregnación a volumen de poro es una sencilla técnica que, en principio, no conduce a interacción en el momento en que el soporte y agente activo se ponen en contacto. La preparación consiste en agregar, gota a gota y bajo agitación, un volumen de disolución acuosa de las sales precursoras de FeCl₃ y Co (NO₃) igual al volumen de poros y al agua correspondiente a la masa del soporte empleada. La disolución penetra en los poros por capilaridad, repartiéndose de forma homogénea, obteniéndose un material de aspecto mojado.

2.1.6 Síntesis del soporte SBA-15/TMB-TiO₂

Con el soporte SBA-15/TMB se procedió a impregnar por el método de impregnación a volumen de poro (1, 3, 5 % en peso) respectivamente de TiO₂. La impregnación a volumen de poro es una sencilla técnica que, en principio, no conduce a interacción en el momento en que el soporte y agente activo se ponen en contacto. La preparación consiste en agregar, gota a gota y bajo agitación, un volumen de disolución acuosa de TiO₂ igual al volumen de poros y al agua correspondiente a la masa del soporte empleada. La disolución penetra en los poros por capilaridad, repartiéndose de forma homogénea, obteniéndose un material de aspecto mojado.

2.1.7 Síntesis de los catalizadores Fe₂₀/SBA-15/TMB- TiO₂ y Co₂₀/SBA-15/TMB- TiO₂

Los soportes que se obtuvieron de SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5 % en peso), se procedió a impregnar cada lote por el método de impregnación a volumen de poro (20% en peso) respectivamente de hierro y cobalto, agregando la sal precursora de FeCl₃ y Co (NO₃). La impregnación a volumen de poro es una sencilla técnica que, en principio, no conduce a interacción en el momento en que el soporte y agente activo se ponen en contacto. La preparación consiste en agregar, gota a gota y bajo

agitación, un volumen de disolución acuosa de las sales precursoras de FeCl_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ igual al volumen de poros y al agua correspondiente a la masa del soporte empleada. La disolución penetra en los poros por capilaridad, repartiéndose de forma homogénea, obteniéndose un material de aspecto mojado.

2.2 Caracterización Fisicoquímica

Las caracterizaciones fisicoquímicas de los soportes y catalizadores se analizaron mediante las siguientes técnicas:

2.2.1 Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La composición elemental de soportes puros y catalizadores calcinados se determinó mediante Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) en un aparato Perkin Elmer Optima 3300 DV. Antes del análisis, las muestras sólidas se digirieron en una mezcla de HF , HCl y HNO_3 .

La técnica de Plasma Acoplado Inductivamente, es una técnica rápida y multi elemental cualitativa y cuantitativamente, en la cual la muestra se alimenta en forma líquida de la misma forma que en Absorción Atómica por Flama.

El plasma se produce cuando el Argón que fluye entre dos tubos concéntricos de cuarzo se vuelve conductor al impulso de una fuente de poder de alto voltaje, la cual crea una brecha de electrones y iones. Dentro del campo magnético inducido, las partículas cargadas (electrones y iones) son forzadas a fluir en un camino anular cerrado. Al encontrar estas resistencias al flujo, se produce un calentamiento (9.727×10^4 °C) y ocurre una ionización adicional. El proceso sucede casi instantáneamente y el plasma se expande a su dimensión total. Visto desde la parte superior, el plasma tiene una forma de dona. La muestra es inyectada como aerosol a través del centro de la dona. Esta característica del ICP confina a la muestra a una región angosta y provee una fuente de emisión óptica angosta y una atmósfera química. Esto da

como resultado un amplio rango dinámico y mínima interacción química en un análisis. El Argón se usa también como gas transportador para la muestra.

2.2.2 Quimisorción de CO por pulsos

Los números de sitios de cobalto tensioactivos se determinó mediante quimisorción de CO por pulso en un aparato ChemBET Pulsar™ TPR/TPD. Para el cálculo de la dispersión, se asumió que cada átomo de cobalto de la superficie puede adsorber una sola molécula de CO.

La quimisorción es un proceso de adsorción química, causado por una reacción en una superficie expuesta, que crea un enlace electrónico entre la superficie y el adsorbato. Durante la reacción química, se crea una especie química distinta en la superficie del adsorbente, lo que hace que se cree la unión.

Durante el proceso de quimisorción, la molécula de gas o vapor adsorbente se divide en átomos, radicales y iones que forman un enlace químico con el sitio de adsorción. Esta interacción implica compartir electrones entre el gas y la superficie sólida y puede considerarse como la formación de un compuesto superficial.

2.2.3 Fisorción de Nitrógeno (N₂)

Las características texturales de los sólidos se analizan por Fisorción de Nitrógeno. La técnica de caracterización BET (Brunauer, Emmett y Teller) es ampliamente usada para determinar el área superficial específica de un material. Este parámetro expresa la relación de la superficie total del catalizador y el peso del mismo (m²/g). Esta técnica usa el principio físico de la adsorción de un gas inerte (Nitrógeno) para variar la relación entre la presión parcial del Nitrógeno y presión de vapor de la temperatura del Nitrógeno líquido. El análisis BET, también permite determinar la distribución de los poros en el campo de la mesoporosidad.

La caracterización de las propiedades texturales de los soportes se llevó a cabo por adsorción física de Nitrógeno. Se efectuaron las determinaciones de área específica (S_{BET}) empleando el método BET ^[85], volumen de poros (V_{poro}) y distribución de diámetro de poros (D_{poro}) por el método BJH ^[86].

La clasificación adoptada por la IUPAC define a los poros según sean sus tamaños y considera cuatro tipos de ciclos de histéresis de la siguiente manera:

Tamaño de los poros ^[87]:

- a) Macroporos; poros con tamaño mayor a 50 nm.
- b) Mesoporos; poros de tamaño intermedio ($20\text{nm} < \text{poro} < 50 \text{ nm}$).
- c) Microporos; poros que no exceden 2.0 nm.
- d) Ultramicroporos; poros menores a 0.7 nm.

Ciclos de histéresis ^[88]:

- a) Ciclo de histéresis H1. Está asociado con sólidos constituidos por glóbulos aglomerados uniformes en cuanto al tamaño de estos ^[88].
- b) Histéresis tipo H2. Está asociada con poros en forma de tintero y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros ^[88].
- c) Histéresis tipo H3. Pertenece al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, dando origen a los poros entre placas paralelas ^[88].
- d) Histéresis tipo H4. es característicos de sólidos cuyas partículas presentan microporos, muchas veces en forma de poros entre ranuras ^[88].

Todo esto se realizó en un equipo de medición de áreas superficiales y sistema porosimétricos marca MICROMERITICS TRISTAR 3000 a 77 K (-196 °C). Se pesó una muestra de 0.1 g y se desgasificó 2 h a 200 °C, durante 10 h antes del análisis para la eliminación de impurezas y para obtener el peso neto de la muestra.

2.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) es un método experimental que se usa para estudiar la estructura espacial, reticular o cristalina de un sólido cristalino. Una radiación electromagnética conocida como rayos X, para un blanco de Cu cuya longitud de onda es de 1.54 Å. Esta técnica permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el espectro de DRX es único para cada material. Además, proporciona información

adicional como orientación cristalina, parámetros de red, tamaño de cristal y fases cristalinas presentes.

Por medio del análisis de DRX, se obtuvo la determinación de las fases cristalinas de todos los catalizadores preparados y el grado de cristalinidad de la estructura mesoporosa de cada uno de ellos, utilizando un difractómetro PANalytical Aeris, con radiación Cu-K ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) bajo las condiciones de $0.021 \text{ }^\circ/\text{min}$, el barrido se realizó en un intervalo angular (2θ) de 10 a 80° .

2.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica que crea una imagen ampliada de la superficie de las muestras, explorando la superficie de la imagen punto por punto. El funcionamiento de esta técnica se basa en recorrer la muestra con un haz concentrado de electrones, de forma parecida al haz de barrido de electrones de una pantalla de televisión.

Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar aparición de electrones secundarios, los cuales son detectados y contados por un dispositivo electrónico (sensor) situado en los extremos de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión; cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen en el monitor. Este tipo de microscopios puede ampliar la imagen 200,000 veces o más; los de mayor aumento son denominados de alta resolución (MEB-AR).

Las muestras se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un porta muestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 5000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScopeTM.

2.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Los estudios MET se realizaron en un microscopio de campo de emisión JOEL 2010, equipado con una pieza polar de alta resolución (coeficiente de aberración esférica $C_s = 0.55$ mm) que opera a 200 kV. Para el análisis, las muestras sólidas se dispersaron en una solución con agua y n-propanol, las gotas del líquido sobrenadante se colocaron en rejillas perforadas de cobre y carbón (malla 300).

Una de las técnicas más utilizadas para el estudio de catalizadores es la Microscopía Electrónica de Transmisión en modo MET conocido comúnmente como TEM (por sus siglas en inglés), esta técnica permite observar de manera directa planos atómicos, columnas de átomos, defectos de los cristales a nivel atómico, y sobre todo identificar la fase cristalina y la orientación que presenta el cristal en la dirección que se está observando^[89]. MET permitirá estimar el tamaño de partículas metálicas soportadas y evaluar indirectamente la dispersión.

2.2.7 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis

La técnica Espectroscopía de Reflectancia Difusa permite estudiar las propiedades químicas de los soportes y catalizadores. La reflectancia difusa es un proceso muy complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En ese tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de estas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

Las dimensiones de las partículas son comparables con la longitud de onda, por lo cual se pueden distinguir tres tipos de fenómenos: reflexión, refracción y difracción. La intensidad de la luz dispersada por una capa de material “empacado infinitamente” es comparada con la dispersión que da un material no absorbente que sirve de referencia a una longitud de onda dada. Esta relación se registra en función de la longitud de onda y constituye el espectro Espectroscopía de Reflectancia Difusa. La luz se dispersa por la muestra y la referencia es colectada

y detectada por un fotomultiplicador, en el caso de UV. Los espectros experimentales contienen una parte que corresponde a absorción y otra a emisión. Para partículas con alto grado de empaquetamiento, el rayo de luz se somete a una múltiple dispersión en un gran número de partículas, lo cual crea un problema para dar una solución general cuantitativa.

Las propiedades electrónicas de los catalizadores calcinados fueron caracterizadas por Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis usando un espectrofotómetro Agilent Cary-5000 UV-Vis equipado con una esfera de integración para estudios de reflectancia difusa. Los valores de banda de energía prohibida fueron evaluados por el enfoque de Kubelka-Munk y el diagrama de Tauc ^[90]. Antes del análisis, las muestras utilizadas fueron pre-tratadas con Ar por 1 h, luego se graficaron los espectros.

2.2.8 Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)

Las propiedades redox de los catalizadores calcinados se estudiaron mediante reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂, por sus siglas en inglés) realizada en un sistema equipado con un detector de conductividad térmica. Antes de realizar las caracterizaciones de TPR, se desgasificaron 30 mg de muestra a 150 °C en un flujo de N₂ durante 1 h, se enfriaron a temperatura ambiente, luego se cambió el flujo de a 25 mL·min⁻¹ de gas de mezcla 10 % H₂/Ar, seguido por mediciones de TPR, a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.

2.2.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Es una técnica de análisis de superficie que permite obtener información cuantitativa de algunas propiedades químicas, físicas y electrónicas de las primeras capas atómicas de materiales sólidos. Esta técnica mide la energía de amarre de los electrones obtenidos de las muestras, la fenomenología que se produce y su efecto está relacionado con la manera en cómo se induce. La técnica emplea una fuente de rayos X de baja energía 1200 o 1400 eV. El más básico análisis XPS (por sus siglas en inglés) de una superficie, puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H₂ y He. El principio físico

de esta técnica es muy similar al efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir: que pueda atravesarlo sin interacción alguna, que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía y que el fotón interactúe con el electrón de un orbital atómico, con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurre la emisión del electrón del átomo. La energía de amarre que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. En los sólidos existe una influencia por parte de la superficie y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.

Las propiedades químicas superficiales de los catalizadores calcinados fueron caracterizadas por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un espectrómetro SPECS® equipado con un Analizador de energía hemisférica PHOIBOS® 150 WAL (resolución angular $< 0.5^\circ$), un XR 50 X-Ray. Y monocromador de rayos X μ -FOCUS 500 (línea de excitación de Al). Las muestras se colocaron primero en un soporte de acero inoxidable montado en una varilla de muestra en la cámara de pre-tratamiento del espectrómetro y luego desgasificado a 150°C durante 1 h antes de llevarlo a la cámara de análisis. Los efectos de carga se corrigieron tomando las energías de enlace (BE) del pico C 1s del carbono adventicio a 284.5 eV. Los Análisis de los picos se realizaron con el software proporcionado por VG y utilizando el ajuste de mínimos cuadrados no lineales del programa.

2.3.0 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La naturaleza de los sitios ácidos y su fuerza se evaluaron mediante espectroscopía de piridina adsorbida FTIR (por sus siglas en inglés) a diferentes temperaturas. Utilizando un espectrofotómetro FTIR Agilent 660, equipado con una celda calentada por transmisión ISRI y un reactor infrarrojo de alta y baja presión in situ con ventanas de CaF_2 . El equipo está configurado para condiciones tropicales y cuenta con ópticas a base de yoduro de talio, un detector y ventanas. Con un espesor de $60\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, se prepararon presionando las muestras en polvo a una

presión de $8 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 20 min. Antes de los experimentos, las celdas autoportantes se enjuagaron con gas nitrógeno ($60 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), aumentando gradualmente el calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$, y manteniendo durante 3 h. Luego, la muestra se enfrió a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de nitrógeno, seguido de una desgasificación al vacío (10^{-5} mbar) durante 1 h. Las muestras se expusieron a 5 mbar de piridina (98% Sigma Aldrich) durante 30 min. Los espectros IR correspondientes a la adsorción de piridina a temperaturas de 200, 300, 400 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$ se graficaron de la misma manera después de evacuar la piridina físicamente adsorbida (10^{-5} Torr) durante 30 min. Para cuantificar las concentraciones de ambos tipos de sitios ácidos, se realizó una adsorción de piridina a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión parcial de 5 mbar durante 30 min, seguida de una desorción durante 10 min a la misma temperatura, los sitios ácidos de Brønsted y Lewis se determinaron a partir de las áreas integrales de las bandas de adsorción a $1543 \text{ y } 1450 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, utilizando los coeficientes de adsorción molar reportados por Emeis^[91] para los sitios ácidos de Brønsted ($1.67 \text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$) y Lewis ($2.22 \text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$).

2.3 Evaluación catalítica

2.3.1 Pruebas de la actividad catalítica en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol

Los catalizadores fueron evaluados en la oxidación catalítica vía húmeda del fenol utilizando oxígeno como agente oxidante. La reacción OCVH se llevó a cabo en un reactor discontinuo de alta presión de acero inoxidable de 500 mL (un modelo Parr Instruments 4562HT) (figura 8). Dentro del reactor se colocaron 200 mL de una solución de fenol, la cual contiene una concentración de 500 ppm de fenol, y adicionaron 200 mg de catalizador. Pevio a la reacción catalítica, se desplazó aire ambiental mediante la introducción de nitrógeno (99.98%), posteriormente se incrementó la temperatura hasta alcanzar $160 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo una agitación constante de 800 rpm. Una vez alcanzada la estabilidad térmica, se presurizó con oxígeno puro (aire líquido)

hasta alcanzar una presión total de 10 bar. Las condiciones de reacción empleadas (160 °C y 10 bar de presión total) fueron similares a las empleadas en la literatura [6,92-95].

Antes de las pruebas de actividad, se realizaron una serie de experimentos variando el tamaño de partículas (0.2, 0.4 y 0.6 mm) y velocidades de agitación (350-500-700 rpm) para confirmar que no había limitaciones en la transferencia de masa. Para garantizar que la reacción OCVH se produzca predominantemente en el régimen cinético, se comparó la selectividad con conversiones de fenol relativamente bajas (aproximadamente 30%) y se calcularon las velocidades de reacción iniciales. Los parámetros de Weisz <0.4 (en unidades adimensionales) confirmaron la ausencia de problemas de difusión.

Con la finalidad de establecer un balance de masa y poder determinar la selectividad hacia una combustión completa (vía formación de CO₂) se realizaron mediciones de análisis de compuestos de carbono total. El contenido de carbono total se determinó con un analizador de la marca Shimadzu model TOC 5000.

Para todos los catalizadores, conversión de fenol y carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés), la conversión se calculó utilizando las siguientes ecuaciones:

$$X_{fenol} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

C₀ es la concentración inicial de fenol

C_i es la concentración de fenol a un tiempo determinado.

La fracción de la concentración de compuestos de carbono total para los diferentes materiales se calculó usando la siguiente ecuación:

$$TOC = \frac{TOC_0 - TOC_i}{TOC_0} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

Donde:

TOC₀ es la concentración total inicial de compuestos orgánicos de carbono.

TOC_i es la concentración de compuestos orgánicos de carbono al final de la prueba catalítica.

Teniendo en cuenta la formación de CO₂, la selectividad hacia el CO₂, se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$S_{CO_2} = \frac{X_{TOC}}{C_i} \dots \dots \dots (3)$$

La velocidad de reacción inicial (r_0) por unidad de masa de catalizador ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$) se calculó utilizando los valores de conversión de TOC (ecuación 4) y suponiendo un modelo cinético de pseudoprimer orden.

$$r_0 = \frac{\frac{\Delta TOC(\%)}{\Delta t}}{[C_0]m_{\text{cat}}} \dots \dots \dots (4)$$

Donde $(\Delta TOC(\%)/\Delta t)$ es una independiente inicial de los valores de TOC en función de las curvas de tiempo; $[C_0]$ es la concentración inicial de fenol y m_{cat} es la masa del catalizador ($\text{g}^{-1}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$).

Posteriormente se calculó la frecuencia de rotación (TOF) normalizando esta tasa inicial al número estimado de sitios de cobalto superficialmente activos.



Figura 8. Reactor Batch de acero inoxidable de 600 mL

2.3.2 Cromatografía de gases

A intervalos específicos durante la reacción, se extrajeron periódicamente alícuotas y los catalizadores sólidos se prepararon mediante filtración. Agregamos 10 μL de acetofenona como estándar interno a cada muestra filtrada. Luego se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases de la marca Agilent modelo 7890 equipado con un detector de ionización de flama FID y una columna VF-1ms de la marca Agilent con dimensiones de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm (figura 9). Las temperaturas para el inyector se mantuvieron a 220 $^{\circ}\text{C}$, la temperatura del detector permaneció en 280 $^{\circ}\text{C}$, mientras que la temperatura del horno fue isotérmica a 180 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Para confirmar la identidad de los productos de reacción, inyectamos muestras de productos de oxidación conocidos. Luego comparamos sus tiempos de retención con los de los productos de reacción para su verificación.

Los ácidos carboxílicos se detectaron mediante HPLC (Agilent 1100) usando una columna de fase inversa C18. La fase móvil comprendía metanol y agua ultrapura en una proporción de 35:65 (v/v), con un caudal de 1 ml/min, y la detección se realizó a 254 nm utilizando un detector de matriz de diodos. Para preparar la fase móvil se utilizaron metanol de calidad HPLC y agua ultrapura de un sistema Millipore Direct-Q. este método permitió la identificación cualitativa de intermediarios comparando los tiempos de retención con los de los compuestos puros conocidos en las muestras líquidas analizadas.



Figura 9. Cromatógrafo de gases.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe la preparación detallada de las muestras de todos los soportes y catalizadores modificados con TiO_2 y 1,3,5 TMB. Posteriormente se explican las caracterizaciones fisicoquímicas de los soportes y catalizadores y la discusión de cada caracterización.

3.1 Preparación de soportes y catalizadores

3.1.1 Preparación y resultados del SBA-15

Para preparar 10 g de SBA-15 se siguió el método descrito en la bibliografía [80-81] con una ligera modificación. Se disolvieron a temperatura ambiente 19.2 g de Pluronic 123 en 450 mL de agua destilada y 300 mL de HNO_3 0.5 M. A continuación, la disolución se calentó a 35 °C y se agitó a 600 rpm durante 4 h. Después se le adicionó 40 g de Tetraetil Ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, agitando a 900 rpm durante 1 min, posteriormente se llevó a agitación a 600 rpm durante 24 h. Pasado este tiempo la disolución pasó a un hidrotatamiento en una estufa a 80 °C durante 72 h. Finalmente el sólido obtenido se lavó con abundante agua hasta obtener un pH neutro, se secó a 80 °C por 1 h y se calcinó a 500 °C durante 6 h (con una rampa de 2 °C/min). En la siguiente figura 10 se muestra el diagrama de flujo de la preparación de la síntesis del SBA-15 para 10 g.

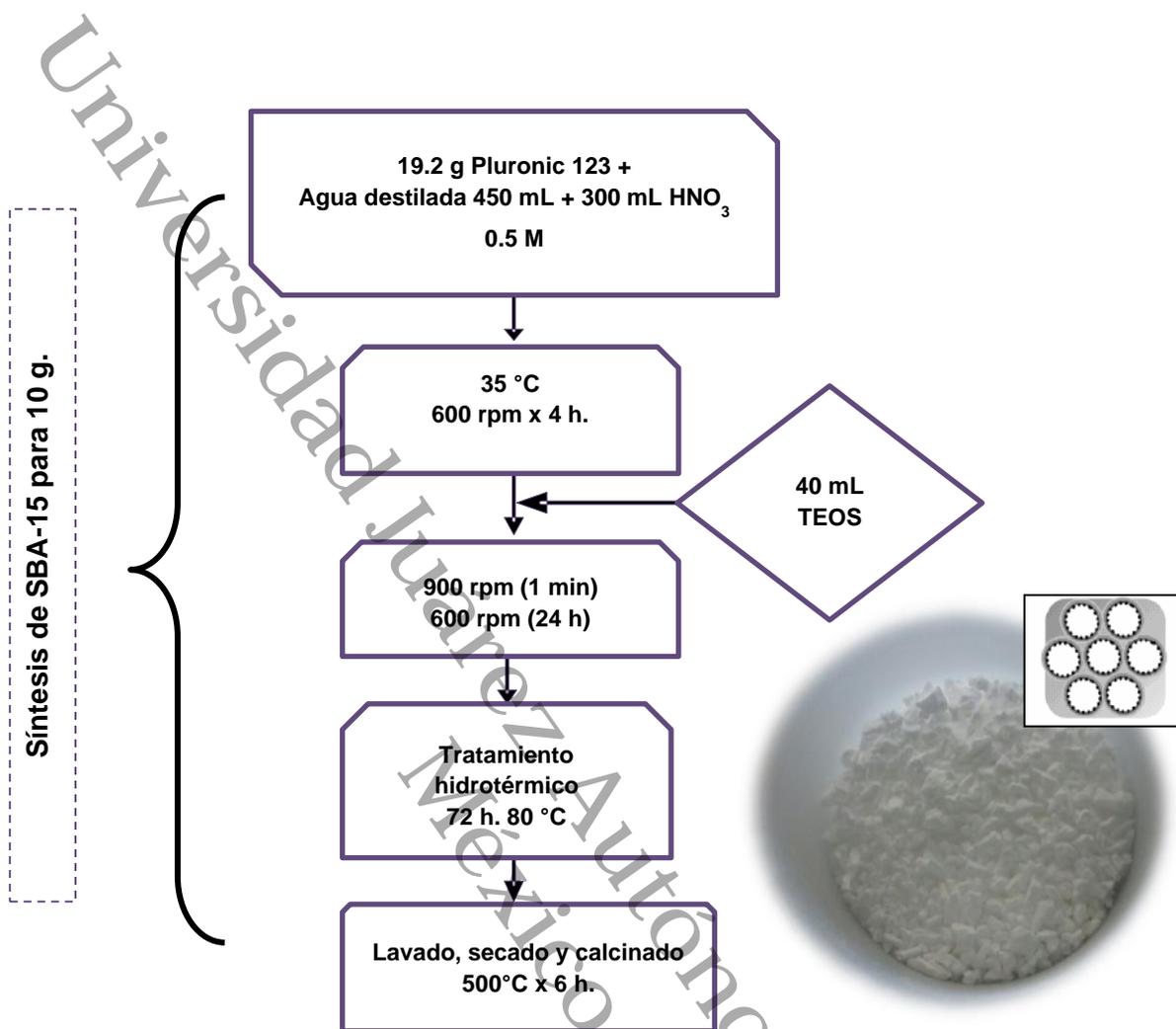


Figura 10. Diagrama de flujo de la síntesis del SBA-15.

En este diagrama se observa el procedimiento que se realizó detalladamente, realizando paso a paso el procedimiento de sol-gel el cual, partiendo de precursores como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos orgánicos inorgánicos [84].

3.1.2 Preparación del soporte SBA-15/TMB

Para la obtención de 6 g del soporte SBA-15/TMB se disolvieron 24 g de Pluronic en 120 mL de agua destilada y se agregó 720 g de HNO_3 0.5 M (*Stucky et al.*, usaron HCl 2 M) en un bote de polipropileno. Se agitó a temperatura ambiente hasta disolver el Pluronic. Posteriormente la disolución se calentó a 35 °C y se agitó a 600 rpm. Después de 2 h se agregaron 18 g de TMB y 2 h después 51 g de TEOS. Se agitó vigorosamente durante un minuto a 900 rpm, posteriormente se dejó en agitación moderada (600 rpm) durante 24 h. Se colocó en un bote cerrado herméticamente en una estufa a 80 °C durante 72 h ^[42]. El producto se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro, se filtró, se secó a una temperatura ambiente y se calcinó en aire a 500 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. En la figura 11 se muestra el diagrama de flujo de la preparación de la síntesis del SBA-15/TMB para 6 g.

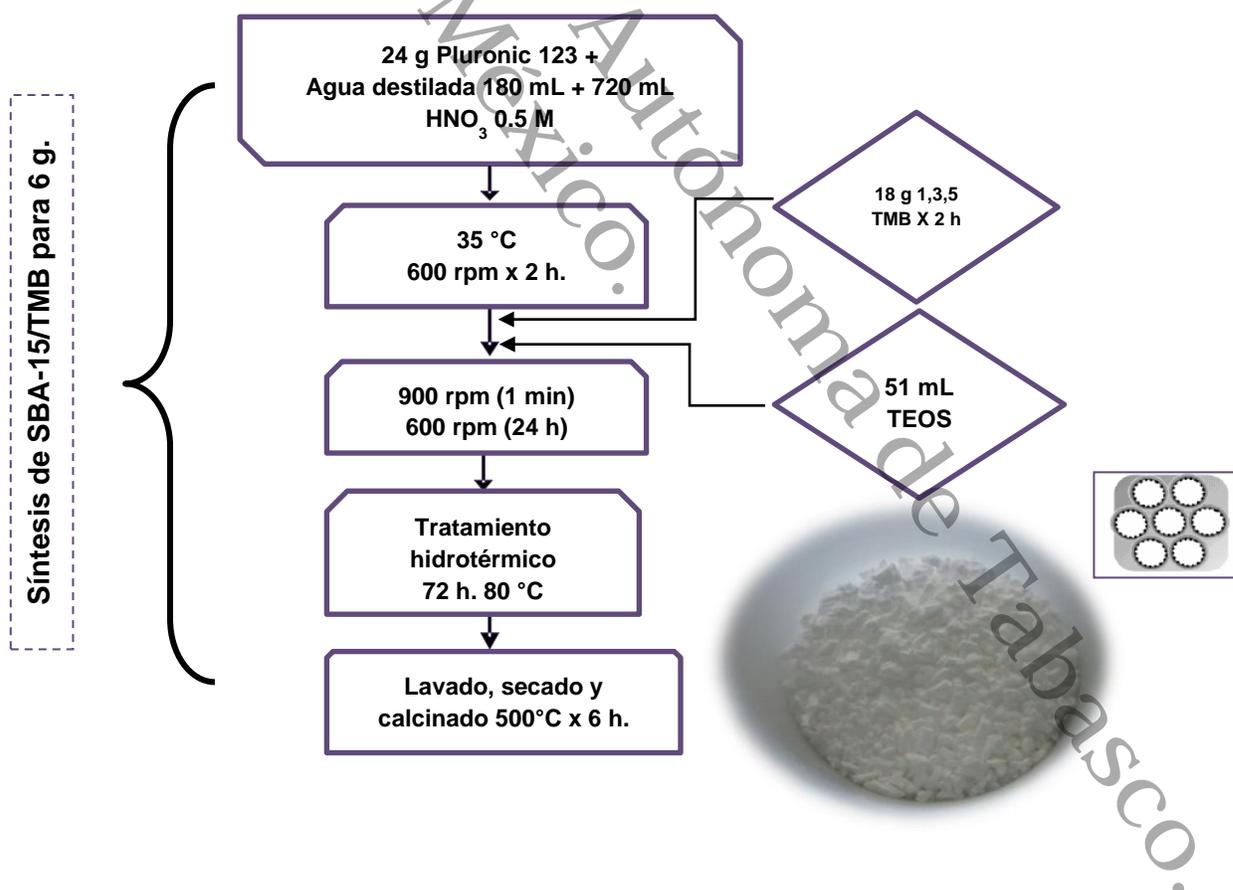


Figura 11. Diagrama de flujo de la síntesis de la SBA-15/TMB.

3.1.3 Preparación del TiO₂

Para la preparación del polvo de TiO₂ se preparó por el método sol-gel que se describe a continuación:

El soporte de TiO₂ se preparó utilizando butóxido de titanio IV (Aldrich 97%) como precursor de TiO₂, agua y alcohol (t-butanol) y unas gotas de NH₄OH. En un matraz de vidrio de 3 bocas se colocó agua y el alcohol. En otro matraz de separación se colocó butóxido de titanio IV y alcohol. Se adaptó un sistema de reflujo colocando los matraces como se observa en la figura 12.

Se ajustó el pH a 7 con 5 gotas de NH₄OH en agitación continua durante 24 h, el matraz de 3 bocas a temperatura constante de 70 °C. Por goteo lento se dejó caer la solución que contenía el butóxido de titanio IV (matraz de separación).

La relación molar usada para iniciar las etapas de hidrólisis y condensación de alcóxido-agua fue de 1:16 y la relación de alcóxido-butanol fue de 1:8. El soporte se sometió a un proceso de evaporación de alcohol/agua mediante el uso de un rotavapor hasta sequedad y colocándolos en una estufa a 120 °C durante 12 h. la muestra fue calcinada a 500 °C durante 4 h con rampa de calentamiento de 2 °C/min.



1. Sistema de reflujo



2. Etapa de hidrólisis y condensación



3. Proceso de evaporación alcohol/agua

Figura 12. Proceso de preparación del TiO_2 .

El rotavapor alcohol/agua funciona al someter una mezcla al calor que elimina los componentes volátiles rápidamente por la acción de vacío y rotación. Los componentes volátiles se condensan y recogen. De esta manera, los materiales sensibles a la temperatura pueden eliminar los disolventes de la mezcla sin dañar el producto.

3.1.4 Preparación del soporte SBA-15/TiO₂

Del soporte SBA-15 obtenido en el apartado 3.1.1 se pesó 6 g y el precursor de TiO₂ que se obtuvo en el apartado 3.1.3 se adicionó en cantidades tales que se logró el 1, 3 y 5 % en peso de TiO₂ respectivamente, siguiendo el método de impregnación a volumen de poro (Post-síntesis). La impregnación a volumen de poro es una sencilla técnica que, en principio, no conduce a interacción en el momento en que el soporte y agente activo se ponen en contacto. La preparación consiste en agregar, gota a gota y bajo agitación, un volumen de disolución acuosa de TiO₂ igual al volumen de poros y al agua correspondiente a la masa del soporte empleada. La disolución penetra en los poros por capilaridad, repartiéndose de forma homogénea. Una vez finalizado el proceso de impregnación los catalizadores fueron secados durante 12 h a presión atmosférica en una estufa a una temperatura de 120 °C. Una vez secadas las muestras se calcinaron durante 6 h a 550 °C en mufla con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. La preparación de los soportes SBA-15-TiO₂ que se obtuvieron se muestra en la figura 13.

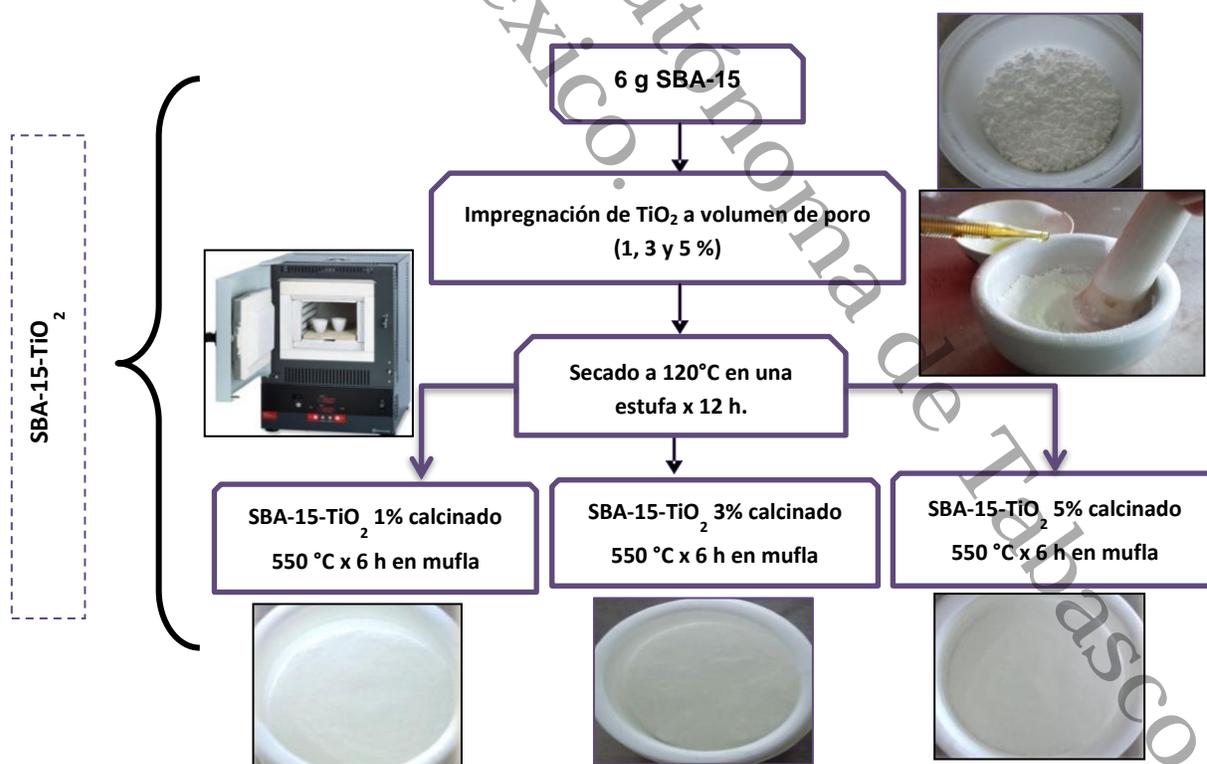


Figura 13. Diagrama de flujo de la impregnación de TiO₂ a la SBA-15.

3.1.5 Preparación de los catalizadores Fe₂₀/SBA-15/TMB y Co₂₀/SBA-15/TMB

El soporte obtenido de la SBA-15/TMB del apartado 3.1.2, se procedió a impregnar el soporte a volumen de poro (20 % en peso) respectivamente de hierro y cobalto, agregando la sal precursora de FeCl₃ y Co (NO₃). Posteriormente el catalizador de Fe₂₀/SBA-15/TMB se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 750 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min en aire e hidrógeno. El catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 350 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Los catalizadores obtenidos se muestran en la figura 14.

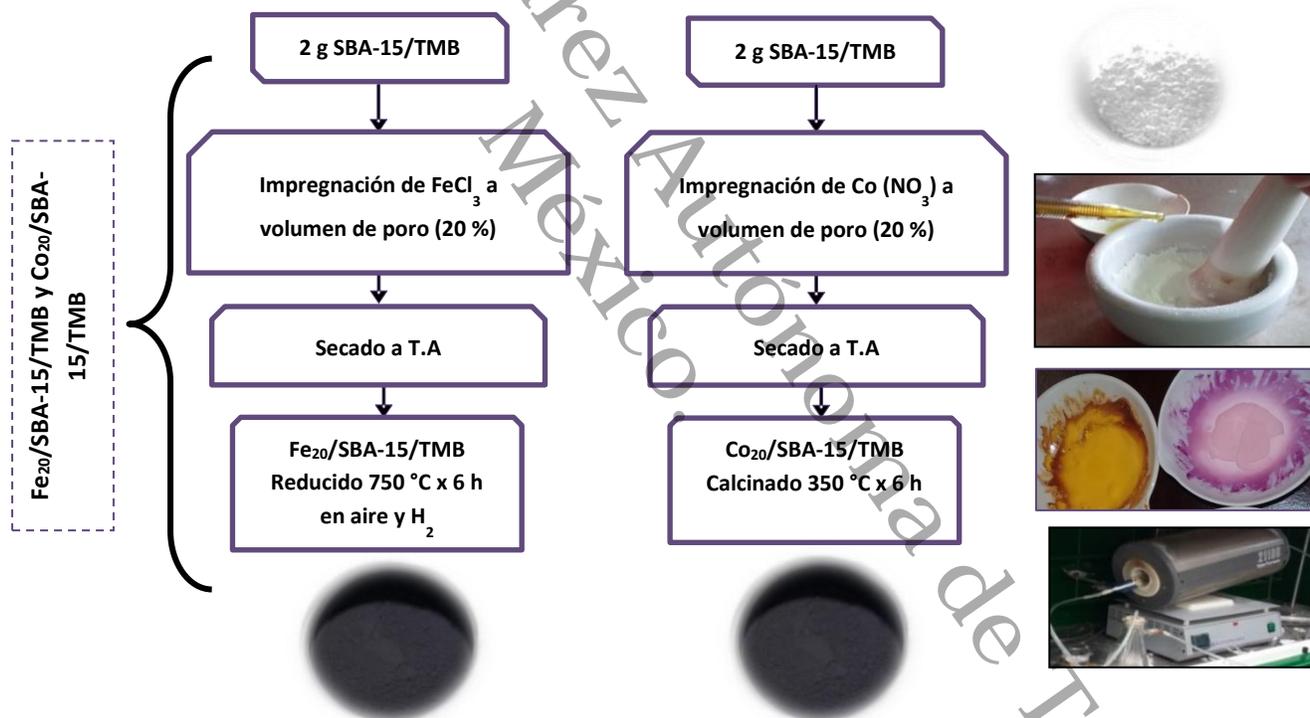


Figura 14. Diagrama de flujo de la impregnación del soporte SBA-15/TMB con la sal precursora FeCl₃ y Co (NO₃).

3.1.6 Preparación del soporte SBA-15/TMB-TiO₂

El soporte obtenido de la SBA-15/TMB del apartado 3.1.2, se procedió a impregnar a volumen de poro (1, 3, 5 % en peso) respectivamente de TiO₂. Una vez finalizado el proceso de impregnación los catalizadores SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5%) fueron secados durante 12 h a presión atmosférica en una estufa a una temperatura de 120 °C. Una vez secadas las muestras se calcinaron durante 6 h a 550 °C en mufla con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. La preparación de los catalizadores que se obtuvieron se muestra en la figura 15.

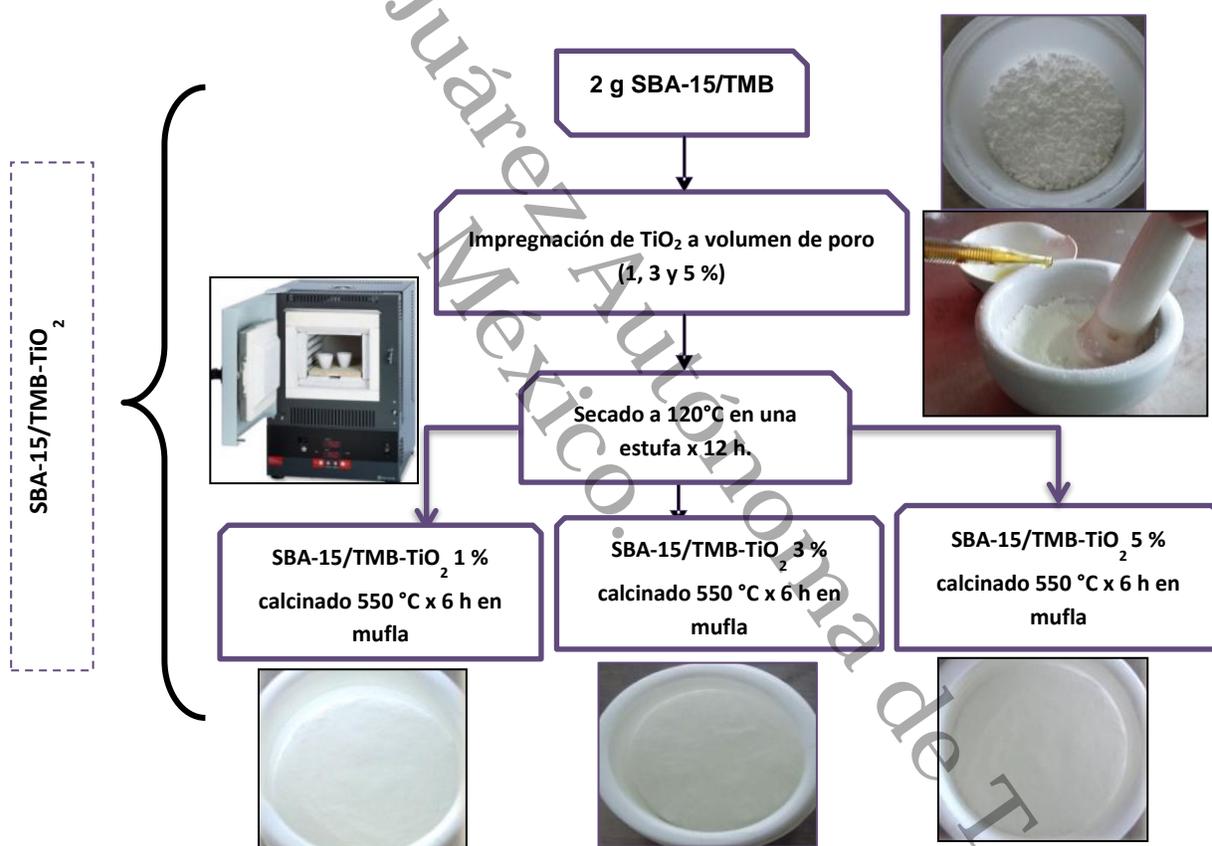


Figura 15. Diagrama de flujo de la impregnación del soporte SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5 % en peso).

3.1.7 Preparación de los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$

Los catalizadores obtenidos del apartado 3.1.6, se procedieron a impregnar cada lote de SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5%) a volumen de poro (20% en peso) respectivamente de hierro y cobalto, agregando la sal precursora de FeCl₃ y Co (NO₃). Posteriormente los catalizadores de $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5%) se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron a 750 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5%) se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron a 350 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Los catalizadores obtenidos se muestran en la figura 16.

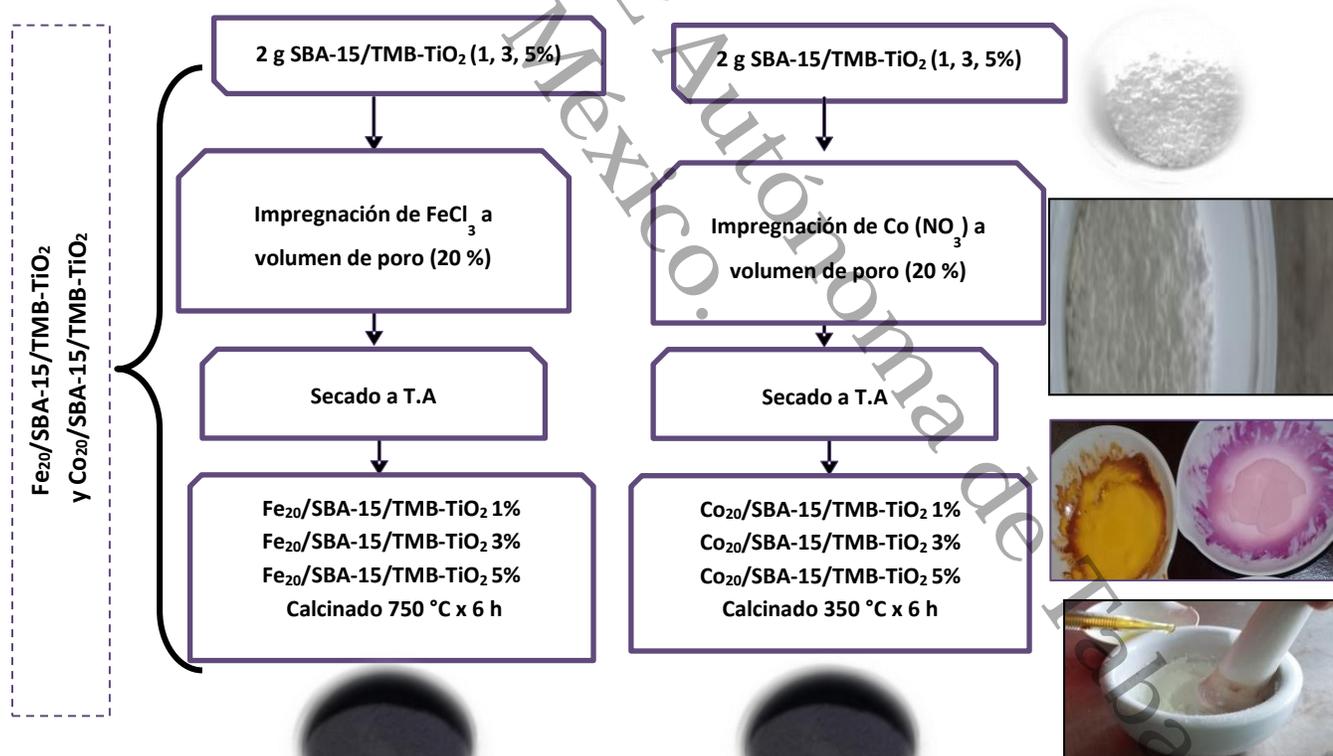


Figura 16. Diagrama de flujo de la impregnación de $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5%) y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5%).

Todos los soportes y catalizadores obtenidos se muestran en la tabla 5, teniendo un total de 5 soportes y 8 catalizadores.

Tabla 5. Soportes y catalizadores sintetizados en este trabajo

No.	Material	No.	Material
Soportes		Catalizadores	
1	SBA-15	1	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB
2	SBA-15/TMB	2	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%
3	SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%	3	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%
4	SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	4	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%
5	SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%	5	Co ₂₀ /SBA-15/TMB
		6	Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%
		7	Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%
		8	Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%

3.2 Resultados y discusiones de las caracterizaciones fisicoquímicas

Es conocido que el valor exacto de PZC del soporte SBA-15 (SiO₂ puro) depende no sólo de la naturaleza química del soporte, sino también de su historia y del método mediante el cual fue fabricado. El Punto de Carga Cero (PZC, por sus siglas en inglés) de la SBA-15 es notablemente bajo (aprox. 3.9, por lo que a valores de pH inadecuados del propio soporte puede disolverse. La adición de TiO₂ (PZC ca. 5.8) impacta los grupos hidroxilo en la superficie de la SBA-15 de dos maneras significativas: en primer lugar, eleva el punto de carga cero (PZC) del soporte de Ti/SBA-15 (de 3 a 4.5 c.a), facilitando así la interacción precursor-soporte de cobalto a un nivel de pH más moderado (pH=6). Dado que el pH de la solución de Co (NO)₃ empleada en este trabajo fue mayor que el PZC de los soportes SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5 %), los grupos hidroxilo del soporte fueron desprotonados y cargados negativamente, permitiendo una fuerte adsorción de cationes Co²⁺. En segundo lugar, las especies de TiO₂ que decoran la superficie del soporte tienen la capacidad de interactuar con las especies de SiO_x aisladas previniendo la formación de la fase inactiva de CoSiO₄ en la reacción OCVH.

3.2.1 Resultados y discusiones de la Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Se estudiaron mediante diversas técnicas el efecto de la carga de TiO_2 en la estructura de la SBA-15 mediante impregnación de humedad incipiente, así como las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %) antes y después de la reacción. El análisis químico de los soportes SBA-15/TMB- TiO_2 (1, 3, 5 %) mostró que el contenido de TiO_2 de todos los materiales determinados por ICP-OES (por sus siglas en inglés) se acercó a los valores nominales, con porcentajes en peso de 1.1, 2.8 y 4.7 % para los materiales SBA-15/TMB- TiO_2 1%, SBA-15/TMB- TiO_2 3% y SBA-15/TMB- TiO_2 5%, respectivamente (tabla 6).

En comparación con los datos de ICP-OES, el porcentaje de fases determinadas por SEM fue un poco menor (*consulte la tabla S1 en anexos*). Comparando los soportes de SBA-15/TMB- TiO_2 (1, 3, 5 %), los catalizadores de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %) muestran una ligera disminución en el contenido de TiO_2 . La presencia de nanopartículas de TiO_2 que decoran la superficie del soporte no influyó en la deposición del precursor de cobalto, como se deduce de la carga similar de especies de óxido de cobalto (19.4-19.7% en peso) de todos los catalizadores (tabla 6).

3.2.2 Quimisorción de CO por pulsos

Para evaluar el impacto de la dispersión de especies de cobalto, estimamos el número de sitios de cobalto tensioactivos mediante quimisorción de pulso de CO. La absorción de CO se presenta en la tabla 6 expresada como $\mu\text{mol CO/g}$. Como puede verse, la absorción de CO aumenta progresivamente al aumentar la carga de TiO_2 .

3.2.3 Resultados y discusiones de la Fisisorción de Nitrógeno (N₂) de los soportes y catalizadores

A continuación, se presentan los resultados de la técnica de Fisisorción de N₂, la cual nos proporciona las propiedades texturales: área superficial específica (S_{BET}) empleando el método BET [85], volumen de poros (V_{poro}) y distribución de diámetro de poros (D_{poro}) por el método BJH [86], de los soportes y catalizadores preparados en este proyecto de investigación.

En la tabla 6, se indican los resultados de las propiedades texturales de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes y catalizadores.

Tabla 6. Composición química y propiedades texturales^a (superficie S_{BET}, volumen de poro V_{poro}, y diámetro de poro D_{poro}) de SBA-15, SBA-15/TMB, SBA-15/TMB-TiO₂, Fe₂₀/SBA15/TMB, Fe₂₀/SBA15/TMB-TiO₂, Co₂₀/SBA15/TMB y Co₂₀/SBA15/TMB-TiO₂.

Muestra	TiO ₂ (%)	Co ₃ O ₄ (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)	CO- absorción ^b μmolCO/g	Muestra	TiO ₂ (%)	Co ₃ O ₄ (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)	CO- absorción ^b μmolCO/g
SBA-15	-	-	835	0.70	8.53	-	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB	-	-	404	0.80	15.74	-
SBA-15/TMB	-	-	737	0.97	17.18	-	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%	-	-	318	0.49	13.44	-
SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%	1.1	-	514	0.71	13.65	-	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	-	-	290	0.47	13.51	-
SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	2.8	-	475	0.66	15.08	-	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%	-	-	263	0.43	15.18	-
SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%	4.7	-	470	0.60	15.10	-	Co ₂₀ /SBA-15/TMB	-	19.4	422	0.65	17.19	67
Co ₂₀ /TiO ₂ ^c	4.1	-	-	-	-	46	Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%	0.9	19.7	338	0.49	13.58	70
							Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	2.3	19.6	304	0.46	15.28	82
							Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%	3.9	19.7	233	0.45	15.32	75

^a Determinado por isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C.

^b La absorción de CO se determinó mediante quimisorción por pulsos.

^c 4.1% en peso de Co₃O₄ soportado sobre material comercial de TiO₂ (Degussa P25; 57 m²/g) para archivar una carga de Co₃O₄ por m² similar a la de la muestra de Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 5% (9.53 x 10⁻⁶ átomos de cobalto por m²).

En la figura 17 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno N₂ de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB. Se observa que la isoterma para el soporte

SBA-15 es de tipo IV con un ciclo de histéresis *tipo H1* (según la clasificación de la IUPAC) típico de estos materiales, lo que refleja que se trata de empaquetamientos compactos de poros cilíndricos de forma ordenada [96-100]. Sin embargo, en el soporte modificado con TMB (SBA-15/TMB) el lazo de histéresis es distinto: es de *tipo H2*, lo que nos indica que se tienen poros no cilíndricos conocidos como poros en forma de tintero de McBain [88].

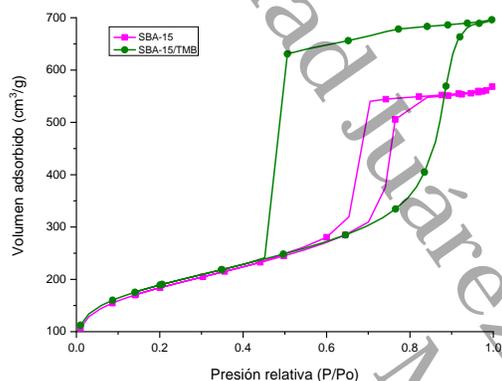


Figura 17. Isotermas de Adsorción-desorción de N₂ de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB.

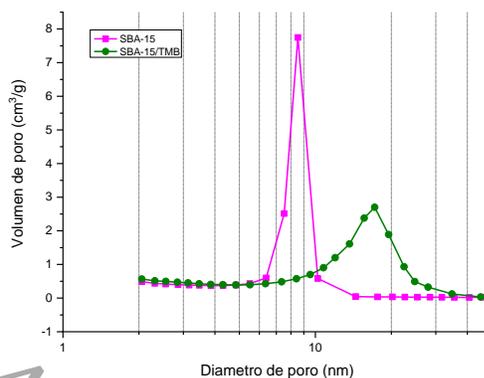


Figura 18. Distribución de tamaño de poros de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB.

Estos poros están caracterizados por el radio de la cavidad más ancha (esférica) y el radio de su cavidad más estrecha (capilar cilíndrico) [101-102], en los cuales el cuerpo es más grande que la boca, de ahí que tengamos diferentes diámetros de poro en la adsorción y desorción (figura 18) con una distribución de diámetro de poro más ancha [103]. Al adicionar el TMB se aumentó el diámetro y volumen de poro, los valores fueron de 17.18 nm y 0.97 cm³/g respectivamente. La SBA-15/TMB con un diámetro de poro más grande tenía un volumen de poro superior, mientras que la SBA-15 con el diámetro de 8.53 nm proporciona área específica más alta de 835 m²/g, esto coincide con lo reportado en otros estudios que emplean agentes expansores para ampliar el tamaño de poro [41,104], siendo el TMB el compuesto más común para aumentar el tamaño de poro de la SBA-15, [41,105-108]. Así también, se reporta que con la adición de TMB se produce una transición de fase desde hexagonal a una espuma meso celular cuando la relación de TMB/P123 excede de

0.3 [109], el valor máximo teórico del tamaño de los poros antes de la transición de fase es 12 nm, que también ha sido demostrado experimentalmente [104].

Este valor ha sido superado en este estudio al igual como lo reportan otros autores que han utilizado otros agentes de hinchamiento tales como hexano en presencia de NH_4F [110], donde NH_4F aumenta el volumen hidrófilo de P123, también el uso de heptano parece para expandir de manera eficiente el volumen de la micela hidrófoba, lo que da como resultado poros más grandes [111].

La figura 19 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %) y la figura 20 los diámetros de poros de los catalizadores calcinados, respectivamente.

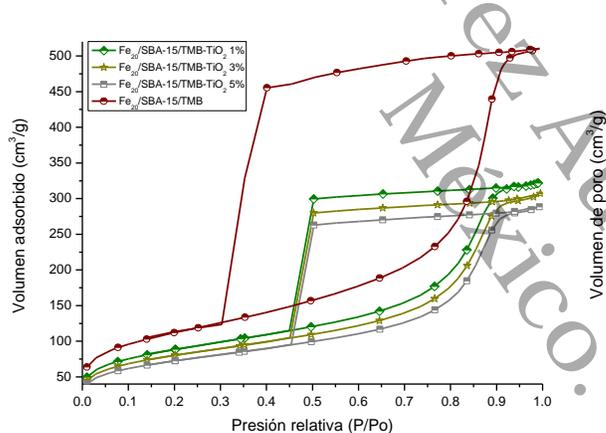


Figura 19. Isothermas de Adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$.

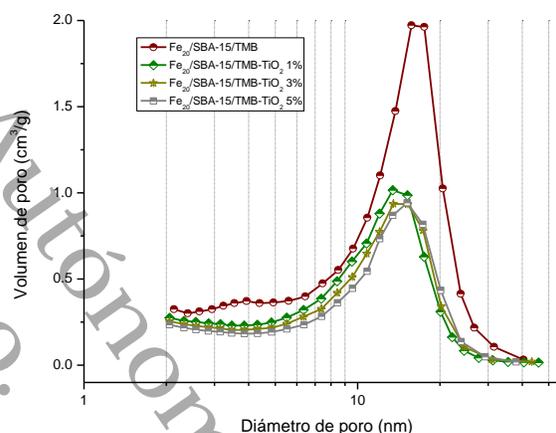


Figura 20. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$.

Según la clasificación IUPAC, todos los catalizadores sintetizados presentan Isothermas de tipo IV [112]. Sus bucles de histéresis son de tipo H2, como se observa en la figura 19, indican poros de desorción y efectos de bloqueo que ocurren cuando la distribución del tamaño de la cavidad del poro es estrecha en comparación con la distribución del tamaño del cuello ancho [112].

Este tipo de histéresis es típico de los materiales mesoporosos ordenados SBA-15 que tienen canales cilíndricos uniformemente distribuidos [112]. Las agudas

inflexiones entre lo relativo las presiones $P/P_0=0.4-0.6$ corresponden a condensación capilar dentro de mesoporos uniformes. Se observaron cambios significativos en la histéresis después de la incorporación de hierro y TiO_2 , indicando que el orden de los poros hexagonales de SBA-15 fue alterado por la incorporación de óxidos metálicos.

Tras la deposición del hierro, se observó una reducción sustancial en las propiedades texturales (tabla 6). Entre los catalizadores estudiados, el catalizador libre de TiO_2 ($Fe_{20}/SBA-15/TMB$) mostró la disminución más significativa de la superficie en comparación con su correspondiente soporte ($SBA-15/TMB-TiO_2$ 1%). En contraste, la disminución relativamente pequeña en el área superficial después de la carga de hierro en TiO_2 que contienen sustratos, sugiere una mayor dispersión de especies de hierro en TiO_2 que contienen catalizadores con respecto al catalizador $Fe_{20}/SBA-15/TMB$ sin TiO_2 . Los valores S_{BET} de los catalizadores con hierro siguen el orden $Fe_{20}/SBA-15/TMB > Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$ 1% > $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$ 3% > $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$ 5%.

La deposición de especies de hierro disminuye significativamente el diámetro de los poros en la muestra $Fe_{20}/SBA-15/TMB$ (en 15.74 nm). Mientras tanto, se observó una disminución más pequeña de alrededor de 15.18-13.44 nm en las muestras cargadas de TiO_2 . El volumen total de poros mostró una reducción significativa después de la incorporación de hierro siendo esta disminución intensificada con el aumento contenido de TiO_2 . El cálculo del S_{BET} normalizado (tabla 6) del catalizador a través de la ecuación (5) se utilizó para evaluar la posible ubicación de nanopartículas hierro dentro de la red de poros de los catalizadores $Fe_{20}/SBA-15/TMB$:

$$NS_{BET Fe_{20}/SBA-15/TMB} = [S_{BET Fe_{20}/SBA-15/TMB}] / [(1 - y) * S_{BET SBA-15/TMB}] \dots (5)$$

donde NS_{BET} es el S_{BET} normalizado, $Fe_{20}/SBA-15/TMB = Fe_{20}/SBA-15/TMB$, $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$ 1%, $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$ 3% o $Fe_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$ 5%, y "y" es la fracción en peso de la especie de hierro. A diferencia del catalizador $Fe_{20}/SBA-15/TMB$, los catalizadores que contienen TiO_2 presentaron la localización

principal de especies de hierro fuera de la estructura porosa del soporte, como se deduce de sus valores similares NS_{BET} alrededor de 15.74. Es de destacar que todos los catalizadores que contienen TiO_2 presentaron la misma cantidad de especies de hierro localizadas en la estructura superficial del soporte, indicando que la localización previa de las especies de TiO_2 inhibió la formación de hierro dentro de los poros.

Las figuras 21 y 23 muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los soportes puros y catalizadores calcinados, respectivamente.

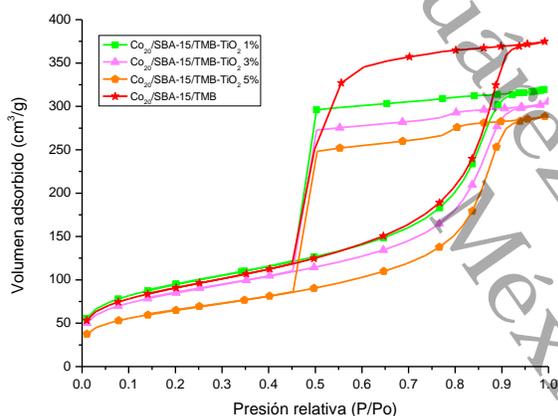


Figura 21. Isotermas de Adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores de $Co_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$.

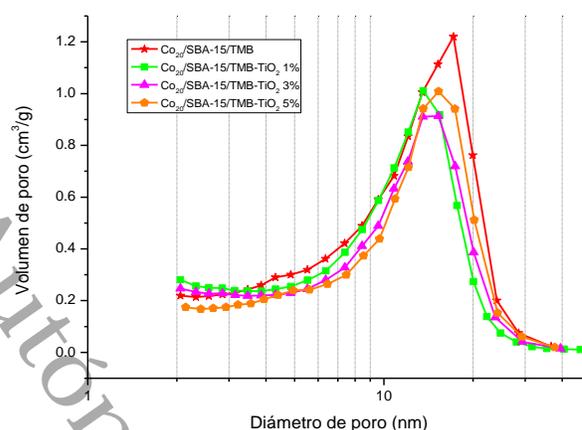


Figura 22. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores de $Co_{20}/SBA-15/TMB-TiO_2$.

Según la clasificación IUPAC, todos los materiales sintetizados presentan Isotermas de tipo IV ^[112]. Sus bucles de histéresis de tipo H2 (figuras 21 y 23) indican poros de desorción y efectos de bloqueo que ocurren cuando la distribución del tamaño de la cavidad del poro es estrecha en comparación con la distribución del tamaño del cuello ancho ^[112].

Este tipo de histéresis es típico de los materiales mesoporosos ordenados SBA-15 que tienen canales cilíndricos uniformemente distribuidos ^[112]. Las agudas inflexiones entre lo relativo las presiones $P/P_0 = 0.4-0.6$ corresponden a condensación capilar dentro de mesoporos uniformes. No se observaron cambios significativos en la histéresis después de la incorporación de TiO_2 y cobalto,

indicando que el orden de los poros hexagonales de SBA-15 no fue alterado por la incorporación de óxidos metálicos. Una ligera desviación en la rama de adsorción de la muestra SBA-15/TMB-TiO₂ 1% hacia la parte inferior presión relativa (de 0.43 a 0.38 de P/P₀) en comparación con sus contrapartes sugiere una disminución en el tamaño de los poros y/o puede deberse a la rugosidad de las paredes de los poros de la sílice SBA-15 (figura 23) [113].

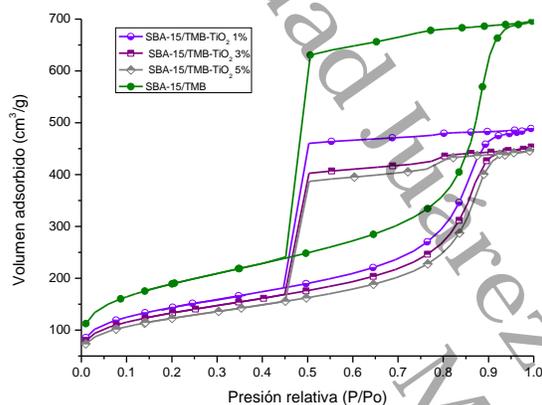


Figura 23. Isotermas de Adsorción-desorción de N₂ de los soportes SBA-15/TMB-TiO₂.

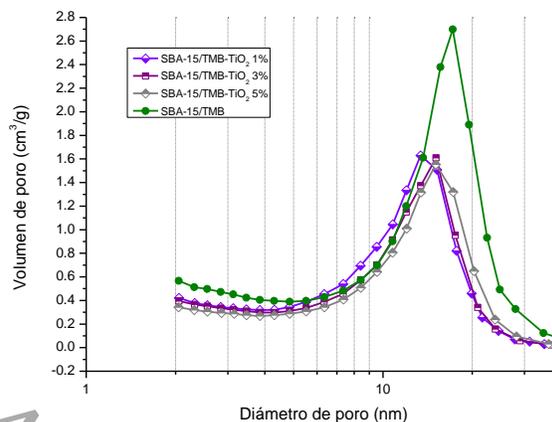


Figura 24. Distribución de tamaño de poros de los soportes SBA-15/TMB-TiO₂.

Se puede obtener más información comparando las distribuciones de tamaño de poros de los sustratos libres de TiO₂ y que contienen TiO₂ que se muestran en las figuras 22 y 24. Teniendo en cuenta la presencia del bucle de histéresis tipo H1 (figura 23), la distribución del tamaño de poro de las entradas de poro se obtuvo analizando la rama de desorción de la isoterma N₂. Todos los soportes muestran una distribución de tamaño de poro muy estrecha.

El diámetro de poro disminuyó de 17.18 nm para SBA-15/TMB a 15.10 nm para el sustrato SBA-15/TMB-TiO₂ 5%, pero permaneció similar para todas las muestras que contenían TiO₂ (en el rango de 15.08 a 13.65 nm) figura 23. La tabla 6 proporciona parámetros de estructura de poro, incluidos el área específica (S_{BET}), el diámetro del poro principal (d_{poro}) y volumen de poro acumulativo (V_{poro}). Como era de esperar, la deposición de TiO₂ en la superficie del sustrato SBA-15 resultó en una disminución en el área de superficie específica y volúmenes de poro acumulativo, ambos valores disminuyeron al aumentar el contenido de TiO₂

siguiendo el orden: SBA-15/TMB > SBA-15/TMB-TiO₂ 1% > SBA-15/TMB-TiO₂ 3% > SBA-15/TMB-TiO₂ 5%. La disminución significativa de la superficie específica y la relativa, y la disminución del volumen total de poros sugiere que una gran cantidad de TiO₂ se localiza en la superficie interna de los poros. Esto se confirma a través del cálculo del S_{BET} normalizado (NS_{BET}) (tabla 6) usando la ecuación (6):

$$NS_{BET\ of\ S-x} = [S_{BET\ of\ S-x}] / [(1 - y) \times S_{BET\ of\ SBA-15/TMB}] \dots \dots \dots (6)$$

donde NS_{BET} es S_{BET} normalizado, SBA-15x = SBA-15/TMB-TiO₂ 1%, SBA-15/TMB-TiO₂ 3% o SBA-15/TMB-TiO₂ 5%, y “y” es la fracción de peso de TiO₂. Los valores NS_{BET} de SBA-15 que contiene TiO₂ fueron < 1, lo que indica que la SBA-15 condujo a una ubicación importante de las especies de TiO₂ dentro de la estructura del material mesoporos SBA-15.

Tras la deposición del óxido de cobalto, se observó una reducción sustancial en las propiedades texturales (tabla 6). Entre los catalizadores estudiados, el catalizador libre de TiO₂ (Co₂₀/SBA-15/TMB) mostró la disminución más significativa de la superficie en comparación con su correspondiente soporte (SBA-15/TMB-TiO₂ 1%). En contraste, la disminución relativamente pequeña en el área superficial después de la carga de cobalto en TiO₂ que contienen sustratos, sugiere una mayor dispersión de especies de cobalto en TiO₂ que contienen catalizadores con respecto al catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB sin TiO₂. Los valores S_{BET} del óxido de cobalto los catalizadores siguen el orden Co₂₀/SBA-15/TMB > Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 1% > Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% > Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 5%.

La deposición de especies de cobalto aumenta significativamente el diámetro de los poros en la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB (en 17.19 nm). Mientras tanto, se observó una disminución más pequeña de alrededor de 15.32-13.58 nm en las muestras cargadas de TiO₂. El volumen total de poros mostró una reducción significativa después de la incorporación de óxido de cobalto siendo esta disminución intensificada con el aumento de TiO₂ contenido. El cálculo del S_{BET} normalizado (tabla 6) del catalizador a través de la ecuación (7) se utilizó para evaluar la posible

ubicación de nanopartículas de CoO dentro de la red de poros de los catalizadores Co₂₀/SBA-15/TMB:

$$NS_{BET\ Co_{20}/SBA-15/TMB} = [S_{BET\ Co_{20}/SBA-15/TMB}] / [(1 - \gamma) * S_{BET\ SBA-15/TMB} \dots (7)$$

donde NS_{BET} es el S_{BET} normalizado, Co₂₀/SBA-15/TMB-x = Co₂₀/SBA-15/TMB, Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 1%, Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% o Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 5%, y “γ” es la fracción en peso de la especie de cobalto. A diferencia del catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB, los catalizadores que contienen TiO₂ presentaron la localización principal de especies de cobalto dentro de la estructura porosa del soporte, como se deduce de sus valores similares NS_{BET} alrededor de 17.19. Es de destacar que todos los catalizadores que contienen TiO₂ presentaron la misma cantidad de especies de óxido de cobalto localizadas en la estructura interna del soporte, indicando que la localización previa de las especies de TiO₂ no inhibió la formación de óxidos de cobalto dentro de los poros.

3.2.4 Resultados y discusiones de Difracción de Rayos X (DRX)

3.2.4.1 Difracción de Rayos X a alto ángulo

Con la difracción de rayos X a alto ángulo se obtuvieron los difractogramas de los materiales sintetizados en este proyecto de tesis, estos resultados muestran las fases cristalinas presentes en los soportes y catalizadores.

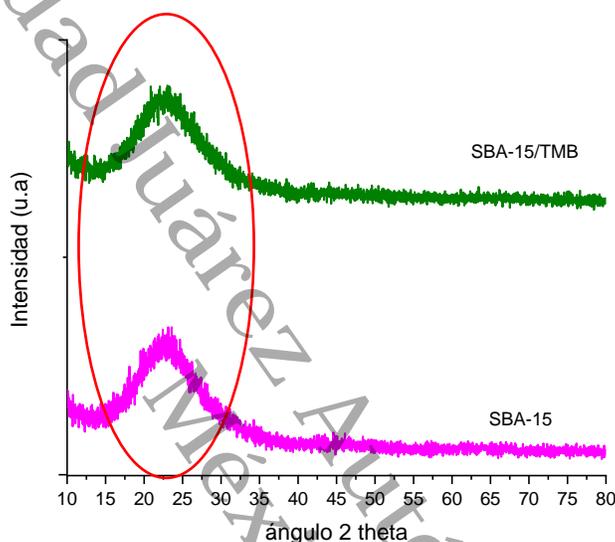


Figura 25. DRX a alto ángulo, difractogramas de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB.

En la figura 25, se muestran los patrones de Difracción de Rayos X a alto ángulo del material mesoporoso tipo SBA-15 y SBA-15 modificado con TMB (SBA-15/TMB). Los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB presentan el pico característico de la SBA-15 a 23° , el cual se confirma que no hubo ningún cambio en la estructura al agregar el TMB y además de que se trata de la sílice mesoporosa SBA-15.

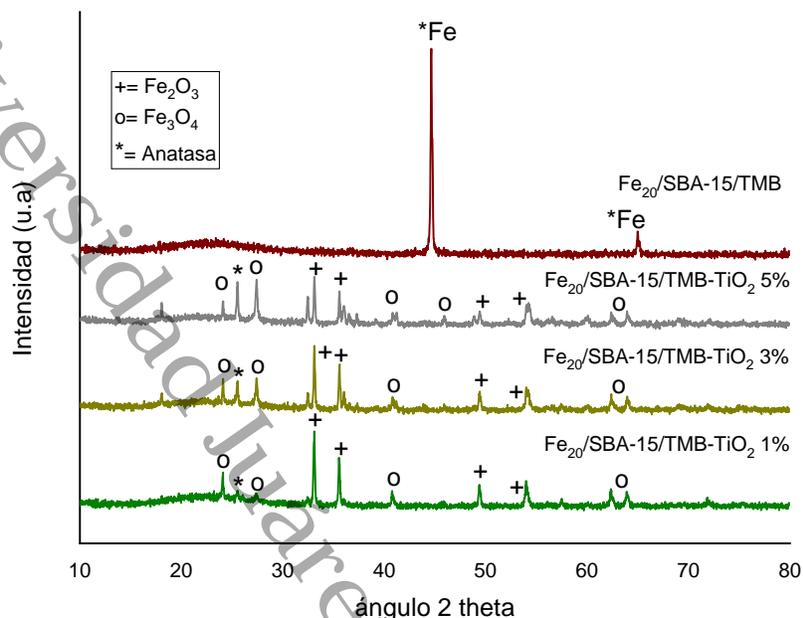


Figura 26. DRX a alto ángulo, difractogramas de los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$.

Se observa que en la figura 26, el patrón DRX del catalizador $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$, muestra un ligero estiramiento de la banda ancha entre 20° y 30° , que se atribuye a la parte amorfa del óxido de silicio. En el caso de los catalizadores calcinados de $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %), esta región no es notable debido a que no hay recubrimiento de la superficie de apoyo con óxido de hierro. El catalizador $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$, presenta picos de hierro metálico a 45° y 65° debido a la reducción con hidrógeno a 750°C , y los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5%) presentan picos característicos de óxido de hierro evidentes a 24° , 28° , 33° , 36° , 41° , 49° , 54° , 63° y 64° en donde se muestran las fases: hematita Fe_2O_3 (PDF 33-0664) y magnetita Fe_3O_4 (PDF 190629). Como puede observarse también en la figura 26, el TiO_2 presenta picos que fueron observados en grado 2θ a 25.28° (101) con ficha (JCPDS 21-1272). Esta suposición se deriva de la disminución observada de la intensidad y desaparición de ciertos picos característicos atribuidos a la fase anatasa. Sin embargo, también se observa que la intensidad muestra un ligero aumento a medida que el contenido de TiO_2 aumenta.

No se observan picos característicos de la SBA-15 a los 23° , ya que la intensidad de los picos asociados al Fe es de mayor intensidad y “tapan” o “ahogan” a la poca intensidad del soporte, lo que podemos inferir como un desarreglo en la estructura mesoporosa ordenada debido a la adición de TMB que causa cambio de fase (espuma meso celular) como lo reportan otros autores [114-116].

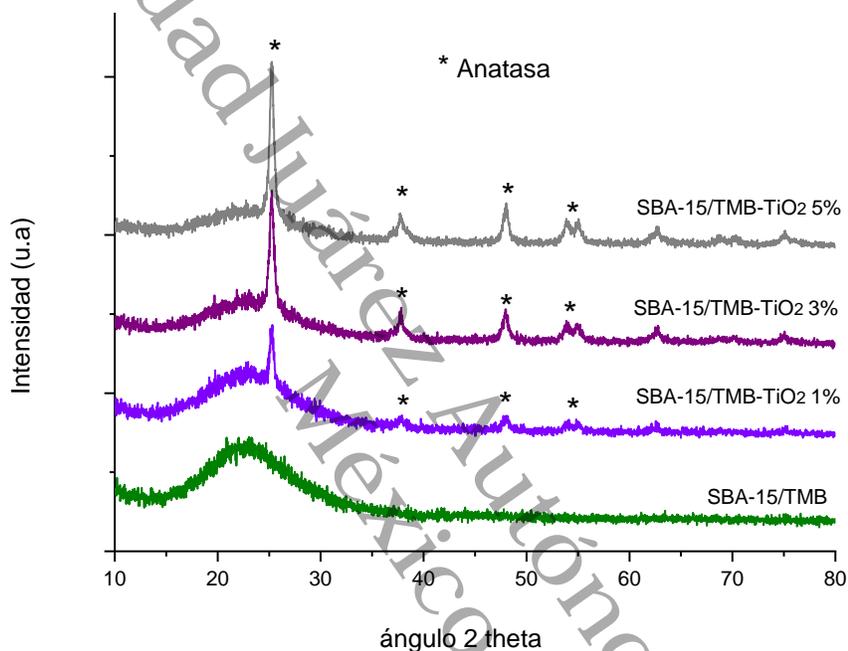


Figura 27. DRX a alto ángulo, difractogramas de los soportes SBA-15/TMB y SBA-15/TMB-TiO₂.

Las propiedades cristalográficas de los catalizadores se investigaron a través de un amplio ángulo de difracción de rayos X. En la figura 27 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los soportes sintetizados y en la figura 28 los patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de los catalizadores en el rango 2θ de 10° a 80° . Como era de esperarse, los patrones DRX de los soportes (figura 27) muestran un estiramiento de banda ancha entre 20° y 30° , que se atribuye a la parte amorfa del óxido de silicio. En el caso de los catalizadores calcinados de cobalto (figura 28),

esta región es notablemente menos prominente debido al recubrimiento de la superficie de apoyo con óxido de cobalto.

Tabla 7. Tamaño del cristalito calculado por la ecuación de Scherrer

Soporte	Tamaño del cristalito (nm)
SBA-15/TMB	7.6
SBA-15/TMB/TiO ₂ (1%)	8.1
SBA-15/TMB/TiO ₂ (3%)	10.8
SBA-15/TMB/TiO ₂ (5%)	13.2

Los soportes SBA-15 que contienen TiO₂ exhibieron picos de difracción característicos de la fase anatasa de TiO₂ (figura 27). La intensidad de estos picos de difracción aumentó, y al mismo tiempo, se notó una disminución en el valor de FWHM en función de la carga de TiO₂. El tamaño de cristal promedio para las partículas de TiO₂ se calculó usando la ecuación de Scherrer, basada en el FWHM de las difracciones correspondientes. El promedio más pequeño del tamaño del cristal fue de 8.1 nm como se muestra en el soporte SBA-15/TMB-TiO₂ (1%) con la carga de TiO₂ más baja. Este valor aumentó con la carga de TiO₂, alcanzando 10.8 nm y 13.2 nm para las muestras SBA-15/TMB-TiO₂ (3%) y SBA-15/TMB-TiO₂ (5%), respectivamente (tabla 7). Estos hallazgos podrían sugerir que el TiO₂ en la superficie lleva a formar partículas más grandes a medida que aumenta el contenido de TiO₂.

Como puede verse en la figura 28, el TiO₂ es una mezcla de partículas dispersas de óxido de cobalto, los picos fueron observados en grado 2θ a 25.28° (101), 48.1° (200) y 55.1° (211) con ficha (JCPDS 21-1272). Esta suposición se deriva de la disminución observada de la intensidad y desaparición de ciertas difracciones atribuidas a la fase anatasa. Sin embargo, también se observa que la intensidad muestra un ligero aumento a medida que el contenido de TiO₂ aumenta.

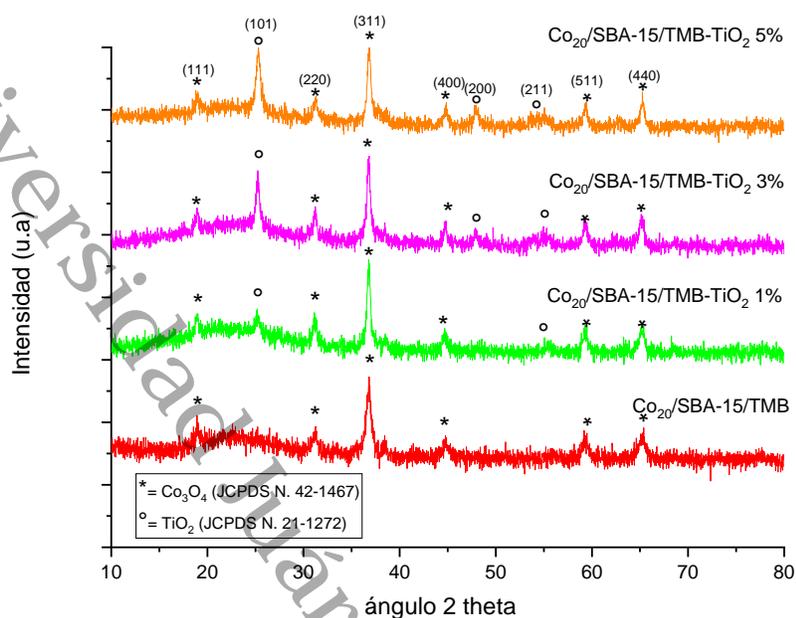


Figura 28. DRX a alto ángulo, difractogramas de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$.

Además de la fase anatasa de TiO_2 , el patrón DRX de todos los catalizadores muestran los picos de difracción de Bragg bien desarrollados del sistema cúbico típico de Co_3O_4 y de naturaleza policristalina. Los picos de difracción alcanzan su punto máximo en (2θ) 19.0, 31.27, 36.85 (fuerte), 44.8, 59.36 y 65.24 corresponden a las reflexiones (111), (220), (311), (400) (511) y (440) respectivamente, de la fase Co_3O_4 con estructura de espinela (grupo espacial $Fd3m$; Ficha JCPDS no. 42-1467).

La intensidad y el ancho promedio de estas difracciones mantienen una similitud constante para todos los catalizadores. El tamaño medio del cristal, que se calculó mediante la ecuación de Scherrer, fue de aproximadamente de 9.7 ± 0.2 nm. Se puede observar que la presencia de TiO_2 no parece afectar la dispersión de las especies de óxido de cobalto, ya que sus tamaños siguen siendo muy similares en todas las muestras.

3.2.4.2 Difracción de Rayos X a bajo ángulo

Por medio de esta técnica se obtuvieron los Difractogramas de Rayos X a Bajo Ángulo de los materiales sintetizados en este proyecto de tesis, estos resultados muestran los planos presentes en los soportes y catalizadores.

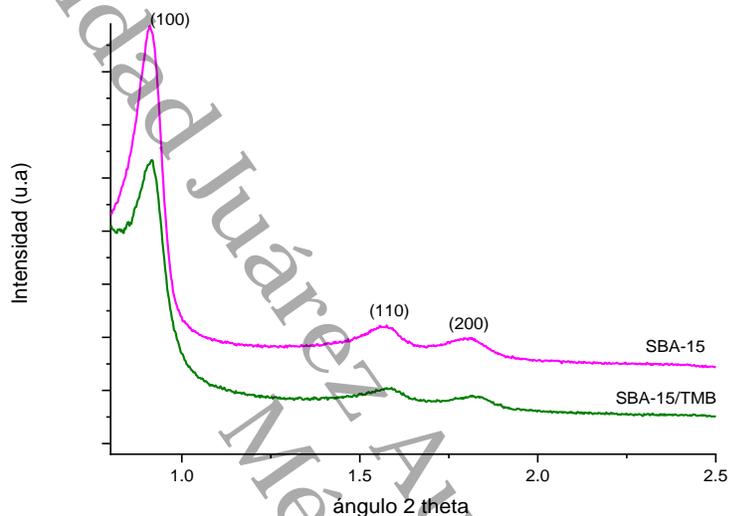


Figura 29. DRX a bajo ángulo, difractogramas de los soportes SBA-15 y SBA-15/TMB.

En la figura 29, se muestran los patrones de Difracción de Rayos X a Bajo Ángulo de los soportes SBA-15 y SBA-15 modificado con TMB. Como puede observarse, las muestras muestran tres picos de difracción bien definidos, ubicados en $2\theta = \sim 0.91$ (muy intenso), $\sim 1.52^\circ$ y $\sim 1.74^\circ$, correspondientes a distancias interplanares de 10.5, 6.0 y 5.3 nm, respectivamente. Estos son los picos característicos de los planos cristalinos de difracción (100), (110) y (200) de la SBA-15 que tiene una estructura mesoporosa 2D de simetría hexagonal bien definida perteneciente al grupo espacial $p6mm$ [117]. Evidentemente, la estructura hexagonal altamente ordenada estaba bien preservada después de la adición del TMB, lo que sugiere que la meso estructura se mantiene.

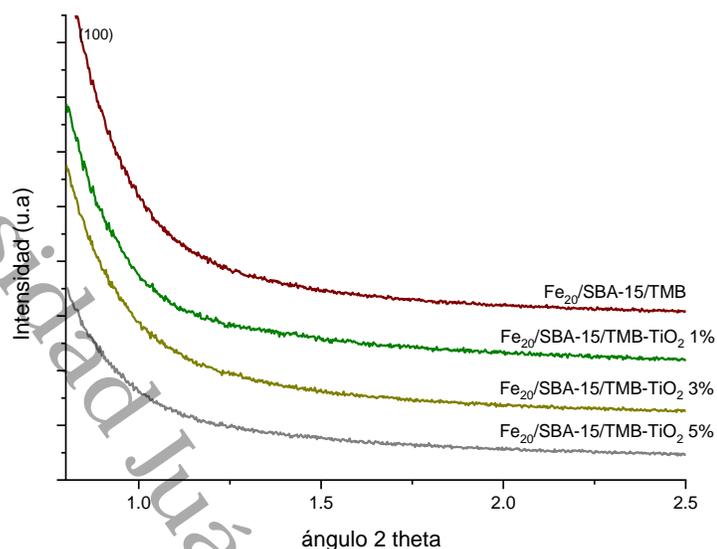


Figura 30. DRX a bajo ángulo, difractogramas de los catalizadores Fe₂₀/SBA-15/TMB y Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂.

En la figura 30, se muestran los patrones de Difracción de Rayos X a Bajo Ángulo de la SBA-15 impregnado con hierro y modificado con TMB y TiO₂ en concentraciones (1, 3 y 5 %). En estos patrones de difracción se observan en el plano (100) que son característicos de una estructura hexagonal en 2D ($p6mm$)^[118]. La adición del TMB y TiO₂ obstruye la estructura mesoporosa de la SBA-15, no se logran observar picos de difracción en el plano (100) que corresponde a la SBA-15. Sin embargo, el ordenamiento de los poros se ve disminuido dado que la intensidad de la difracción en los planos (110 y 200) no se observan. Este comportamiento suele atribuirse a la reducción en la periodicidad^[118].

También se observaron en las muestras modificadas con hierro un análisis incompleto (tabla 8). Por lo tanto, el cambio en la estructura cristalina de la SBA-15 modificada con hierro, los compuestos se debieron más bien a la deposición de FeCl₃ a 750 °C que al contacto con aire húmedo a 80 °C durante la hidrólisis. Los valores de red hexagonal y espesor de pared se resumen en la tabla 8. Solo se

muestran resultados de diámetros de poros porque no hubo un máximo en el patrón de difracción dentro del rango de puntos experimentales.

Los difractogramas mostrados en la figura 30, y los resultados resumidos en la tabla 8, se sugiere que la estructura mesoporosa del SBA-15 cambia durante la modificación con hierro. La presencia de un solo pico ancho indica que el ordenamiento de largo alcance de la estructura resultante es bajo. Con todos los resultados que se muestran en la tabla 8 se tiene una gran disminución en el grado de orden de la estructura SBA-15, pero teniendo en cuenta otros datos (el área de superficie específica, los volúmenes de poros y los radios de los poros) se puede concluir que el sistema de poros no ha sido dañado, solo ha desaparecido el orden en el espacio.

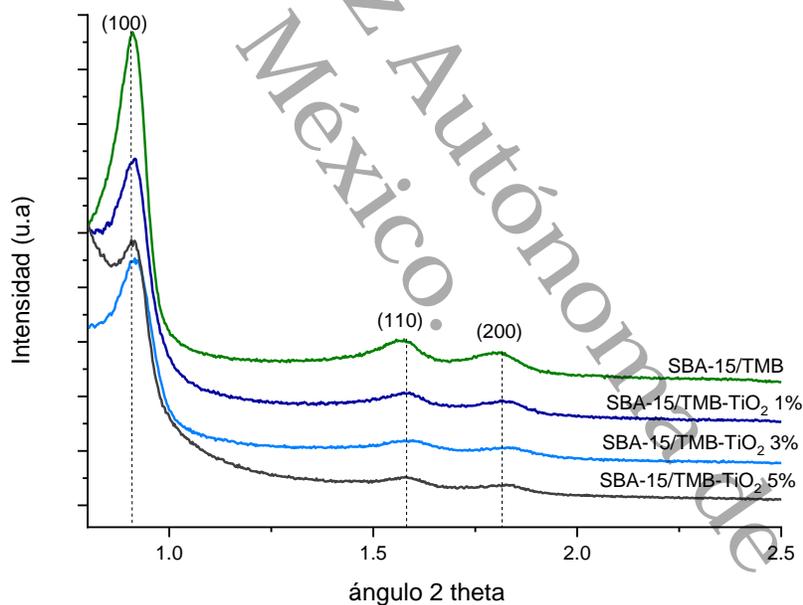


Figura 31. DRX a bajo ángulo, difractogramas de los soportes SBA-15/TMB y SBA-15/TMB-TiO₂.

En la figura 31, se evaluó el efecto de la adición de SBA-15 con TiO₂ y modificada con TMB en la disposición de los poros mediante difracción de rayos X a bajo ángulo. Las figuras 31 y 32 presentan los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo de los soportes puros y catalizadores de óxido de cobalto, respectivamente.

Resultados y discusión

Como puede verse, todas las muestras muestran tres picos de difracción bien definidos, ubicados en $2\theta = \sim 0.91$ (muy intenso), $\sim 1.52^\circ$ y $\sim 1.74^\circ$, correspondientes a distancias interplanares de 10.5, 6.0 y 5.3 nm, respectivamente. Estos son los picos típicos de los planos cristalinos de difracción (100), (110) y (200) de la SBA-15 que tiene una estructura mesoporosa 2D de simetría hexagonal bien definida perteneciente al grupo espacial $p6mm$ ^[117]. Evidentemente, la estructura hexagonal altamente ordenada no fue modificada después de haberle agregado el TiO_2 . Los datos DRX de bajo ángulo de los catalizadores de óxido de cobalto ilustrados en la figura 32, muestran una disminución sustancial de los picos de reflexión en comparación de los soportes correspondientes. Lo que sugiere que la mesoestructura se mantiene, incluso después de la deposición de óxido de cobalto.

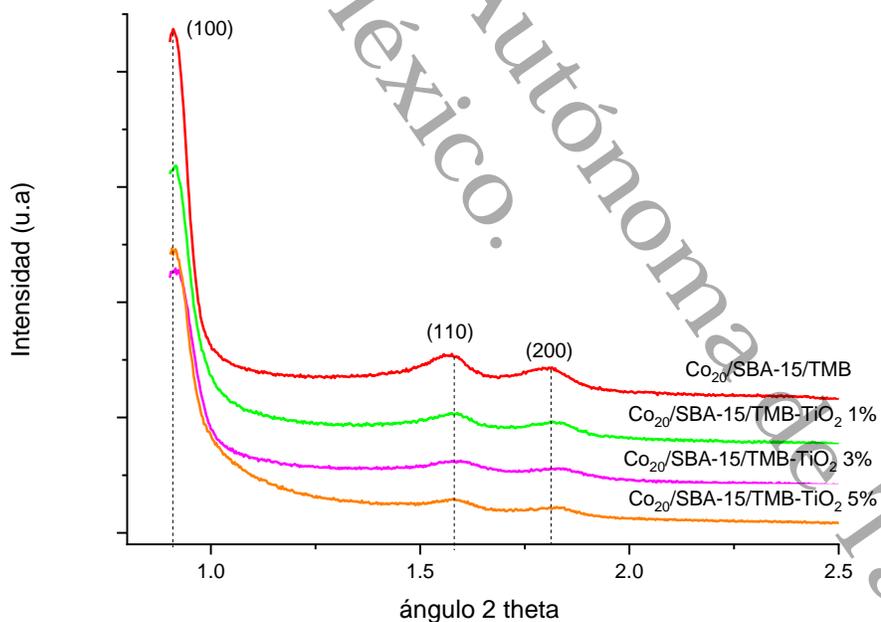


Figura 32. DRX a bajo ángulo, difractogramas de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$.

Resultados y discusión

Los posibles cambios de los parámetros de la celda unitaria después de la adición de la SBA-15 con TiO₂ y TMB se evaluaron calculando los parámetros de la celda unitaria. Como puede verse en la tabla 8, el parámetro de celda unitaria de todos los soportes y catalizadores de óxido de cobalto fueron muy similar (en el rango de 11.12-11.27 nm) y ligeramente superior a la del soporte puro SBA-15/TMB (10.5 nm). Considerando que el soporte de SBA-15/TMB con TiO₂ se realizó por post-síntesis, esto probablemente se deba a la eliminación de los residuos de la plantilla, que no fueron eliminados durante la primera calcinación del sustrato SBA-15 libre de TiO₂.

Tabla 8. Valores de red hexagonal y espesor de pared (t) de los siguientes catalizadores

Muestra	d (100) (nm)	**a ₀ (nm)	*Dp (nm)	t (nm)	Muestra	d (100) (nm)	**a ₀ (nm)	*Dp (nm)	t (nm)
SBA-15	0.91	11.25	8.53	4.55	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%	-	-	13.44	-
SBA-15/TMB	9.13	10.50	17.18	-	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	-	-	13.51	-
SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%	0.963	11.12	13.65	-	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%	-	-	15.18	-
SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	0.963	11.12	15.08	-	Co ₂₀ /SBA-15/TMB	9.76	11.27	17.19	5.73
SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%	0.963	11.12	15.10	-	Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%	9.75	11.26	13.58	-
					Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	9.67	11.17	15.28	-
					Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%	9.76	11.17	15.32	-
					Fe ₂₀ /SBA-15/TMB	-	-	15.74	-
*Diámetro de poro correspondiente al máximo de la distribución.									
** Parámetro de red $a_0 = 2 \times d(100) / \sqrt{3}$									

Los resultados de Rayos X a alto y bajo ángulo, indican que el soporte mesoporoso (SBA-15), presenta una estructura hexagonal en 2D característica de los materiales mesoporosos ordenados (*p6mm*) y al impregnar cobalto la estructura no se deforma, lo que nos indica que estos materiales presentan alto grado de simetría hexagonal después de la calcinación a 350 °C, se muestra además que se tiene una buena estabilidad hidrotérmica. Sin embargo, cuando se agrega hierro el sistema de poros no ha sido dañado, solo ha desaparecido el orden en el espacio, debido al tamaño de partículas grandes que tapan los poros de la SBA-15, por lo que no hay buena actividad catalítica. A alto ángulo, en muestras calcinadas y reducidas con hidrógeno se tiene hierro metálico, en el catalizador Fe₂₀/SBA-15/TMB, debido a la temperatura a la cual se redujo (750 °C), y en el catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB se

observan las fases de óxidos de cobalto (Co_3O_4) por la calcinación que se tuvo a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, los DRX de la SBA-15 modificada con TiO_2 y TMB soló es evidente un pico característico a 23° que corresponde a la sílice mesoporosa y se observan también otros picos a 26° , 38° , 48° y 55° que corresponden a una de las fases de TiO_2 como la anatasa.

3.2.5 Resultados y discusiones de la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes que se obtuvieron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en el soporte y en los catalizadores se muestran en la figura 33. Todas las muestras exhiben morfología de partículas poli dispersas que parecen ser aglomeraciones y cambian ligeramente entre el tipo del material, estas morfologías que se observaron fueron las formas típicas de la SBA-15 tales como fibras, esferas, bastones y barras cortas de ~ 0.5 a $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ de largo que coinciden con lo reportado por otros autores [119-123], la morfología no cambia al introducir el 20% en peso de hierro y cobalto. Sin embargo, observamos partículas principalmente amorfas cuando se modifica el soporte con TMB y se impregna con hierro y cobalto. Las diferentes formas están relacionadas con las condiciones de síntesis como lo menciona *calleja et al* [124], ellos observaron que la velocidad de agitación es una de las principales variables que controlan el tamaño y morfología de las partículas de los materiales mesoporosos y, mencionan que la variación de este parámetro permite preparar esferas de sílice mesoporosa con una estrecha distribución de tamaños de partículas en el intervalo de $200\text{-}700\text{ }\mu\text{m}$ [124]. Además, según *Johansson et al* [116], la longitud y diámetro de las partículas pueden ser influenciados por las variaciones en la concentración de ácido clorhídrico (HCl). Esto es debido al efecto del HCl en la hidrólisis de TEOS. Una concentración mayor de este ácido, aumenta la hidrólisis, lo cual genera menos micelas que pueden adherirse entre sí y la forma final de partícula es más delgada. Simultáneamente, la rápida velocidad de hidrólisis aumenta la tasa de formación de micelas cilíndricas. Por lo tanto, en las concentraciones más altas de HCl, las micelas son más alargadas, estrechas y más homogéneas en longitud en comparación con los sintetizados con HCl de menor

concentración. En este estudio empleamos una concentración menor de ácido (0.5 M) respecto a la síntesis típica que emplean HCl 2M [40] y una agitación constante de 600 rpm, lo cual parece estar relacionado con la morfología final de los soportes y catalizadores obtenidos.

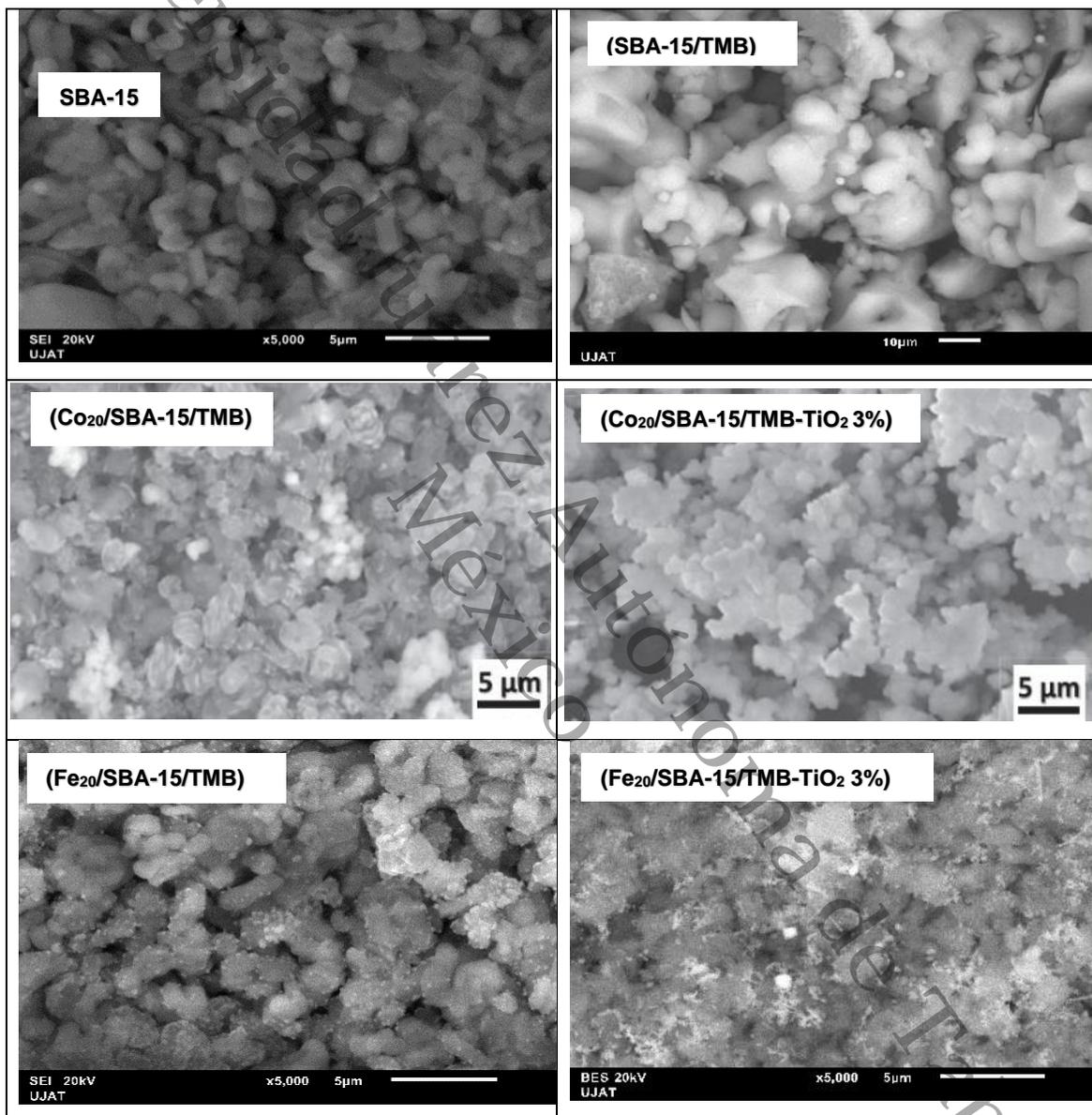


Figura 33. Imágenes MEB de los soportes y catalizadores calcinados.

Los materiales Fe₂₀/SBA-15/TMB y Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% respectivamente obtenidos por el método de impregnación. Se aprecia que al soportar un 20 % de hierro la distribución de partículas no es uniforme y presenta una morfología irregular, originada por la inclusión de hierro en la estructura.

Notablemente, el catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% muestra una estructura porosa más abierta que el catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB libre de TiO₂ y el material SBA-15/TMB.

Tabla 9. Composición química elemental obtenida por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los soportes y catalizadores

SBA-15		SBA-15/TMB		Co ₂₀ /SBA-15/TMB		Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%		Fe ₂₀ /SBA-15/TMB		Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	
Elemento	% masa	Elemento	% masa	Elemento	% masa	Elemento	% masa	Elemento	% masa	Elemento	% masa
C	10.74	C	19.56	C	18.88	C	12.59	C	18.88	C	15.76
O	51.35	O	48.97	O	23.04	O	48.43	O	23.04	O	53.62
Si	37.91	Si	31.47	Si	39.20	Si	17.20	Si	39.20	Si	21.15
Total	100	Total	100	Co	18.82	Ti	2.87	Fe	18.82	Ti	0.17
				Total	100	Co	18.91	Total	100	Fe	9.30
						Total	100			Total	100

En la tabla 9 se muestran los resultados del análisis cuantitativo de la concentración de los elementos químicos obtenidos por EDS (por sus siglas en inglés) de los soportes y catalizadores. Sin embargo, observamos que la carga teórica depositada en los soportes por impregnación a volumen de poro fue de 20 % en peso de hierro y cobalto; y esto por EDS vemos que es inferior: 18.82% en Co₂₀/SBA-15/TMB, 18.91% en Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%, 18.82% en Fe₂₀/SBA-15/TMB y 9.30% en Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%. Demostrando con ello que el método de preparación de los materiales da como resultado hierro y cobalto disperso de manera heterogénea en los soportes como puede apreciarse en las micrografías correspondientes a la figura 33.

3.2.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Las imágenes MET que se muestran en la figura 34, permite visualizar el arreglo hexagonal del material mesoporo SBA-15 impregnado con hierro, ($\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%) en concentración de 20 % en peso del metal y modificado con TiO_2 al 5 % en peso. **Figura 34a.** En la imagen se muestra la estructura del material mesoporoso y la unión de estos mismos en forma de cadena, esto debido a la modificación con TiO_2 . **Figura 34b.** En este es más fácil visualizar el arreglo de los poros del material mesoporo, así como en el patrón de difracción y confirmar que el orden es de largo alcance. Cuando el haz de electrones se encuentra en paralelo se aprecia la estructura ordenada tipo “panal de abeja”, en donde se ve claramente que la partícula de hierro está dentro de esta. **Figura 34c.** En esta imagen vemos la forma hexagonal característica de la SBA-15, donde se puede ver la boca del poro y la estructura de hierro depositada en ella.

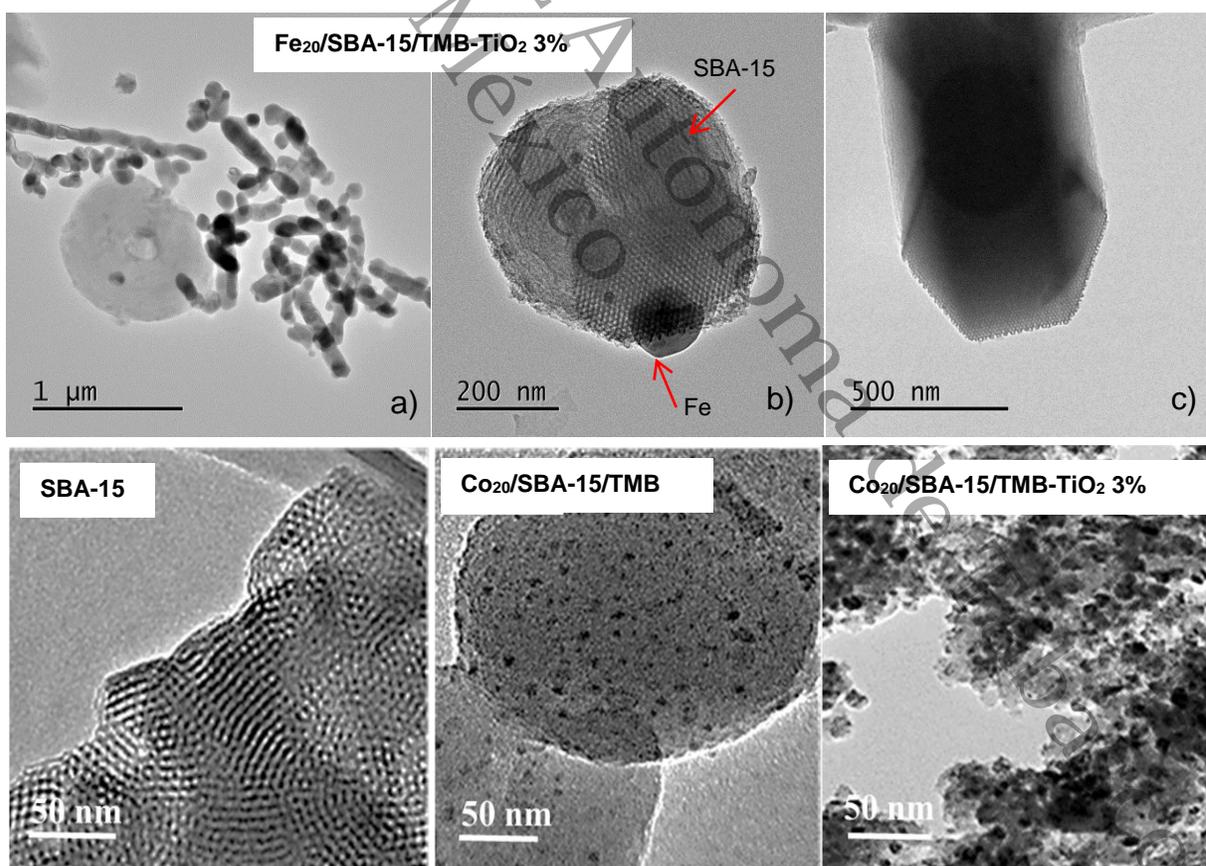


Figura 34. Imágenes MET del soporte puro SBA-15 y de los catalizadores calcinados $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%.

En las micrografías se pudo apreciar que los catalizadores impregnados con hierro y TiO_2 conservaron la estructura del SBA-15, este catalizador obtuvo la concentración más alta en TiO_2 la cual presentó una disminución significativa en el valor del área específica y en la micrografía de dichos materiales se observó el colapso de la estructura ya que únicamente se apreciaron muchas partículas sin orden como en un material amorfo.

La imagen MET de alta resolución del material SBA-15 que se muestra en la figura 34 reveló una matriz que corresponde al material mesoporoso ordenado SBA-15 cuando el haz de electrones es paralelo al eje principal de los poros cilíndricos.

El análisis estadístico del tamaño de partícula que se muestra en la figura 35 sugiere que el tamaño medio de los cristalitas del $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% es mucho menor que el del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ (18.8 frente a 6.4 nm). Es de destacar que, a diferencia del catalizador sin TiO_2 , el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% muestra una distribución de tamaño de partículas estrecha entre 4.5 y 8.5 nm, lo que indica que la presencia de nanopartículas de TiO_2 componen la superficie del soporte e influye en la dispersión de los óxidos de cobalto.

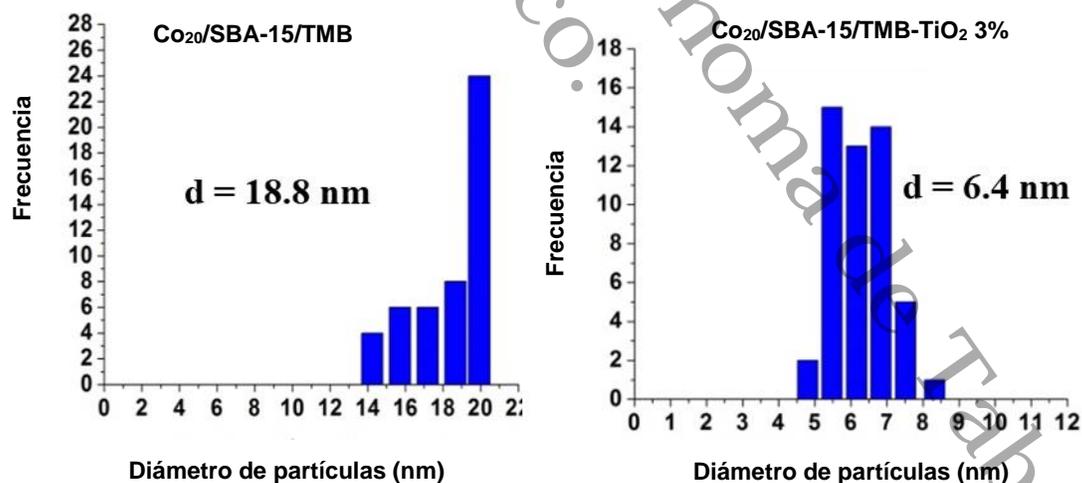


Figura 35. Distribución estática del tamaño de partículas de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% determinados por MET.

Con estas imágenes de MET características del material mesoporoso ordenado, se confirma la estructura hexagonal en dos dimensiones ($p6mm$) reportada previamente en la literatura ^[118] y es acorde con los resultados de DRX a bajo ángulo.

3.2.7 Resultados y discusiones de la Espectrofotometría UV-Vis

Los espectros electrónicos correspondientes de los soportes (figura 36) y los catalizadores calcinados se muestran en las figuras 37 y 38, respectivamente. Como era de esperarse, el soporte SBA-15/TMB muestra bandas de absorción en 255 y 290 en menor cantidad que las anteriores. En las muestras que contienen TiO_2 (figura 36) se pueden distinguir dos bandas de absorción centradas alrededor de 240 y 330 nm. La banda centrada en 230 nm corresponde a las especies de TiO_2 coordinadas tetraédricamente ^[125]. La presencia de estas bandas de absorción sugiere que una fracción de los iones de TiO_2 está incorporada dentro de la estructura de sílice bajo las condiciones de preparación empleadas en este trabajo. La banda de absorción alrededor de 330 nm significa la presencia de una fase anatasa que se ha formado en la superficie ^[126]. A medida que aumenta el contenido de TiO_2 , la intensidad de estas bandas de absorción también aumenta en proporción a la carga de TiO_2 . Sin embargo, la banda atribuida a especies tetraédricas (240 nm) exhibe un menor grado de aumento en comparación con la banda característica de la fase anatasa (330 nm). Esta observación sugiere que, en mayores concentraciones de TiO_2 , se deposita preferentemente en la superficie. Alternativamente, se podría postular que el umbral para la incorporación de iones de TiO_2 en la red de sílice puede haber sido superado. Sin embargo, es importante enfatizar que esta banda de absorción es extremadamente amplia, abarcando desde 210 a 370 nm. En consecuencia, no podemos descartar la formación de especies de TiO_2 parcialmente polimerizadas en la superficie, ya que estas especies exhiben una banda característica alrededor de 285 nm ^[127].

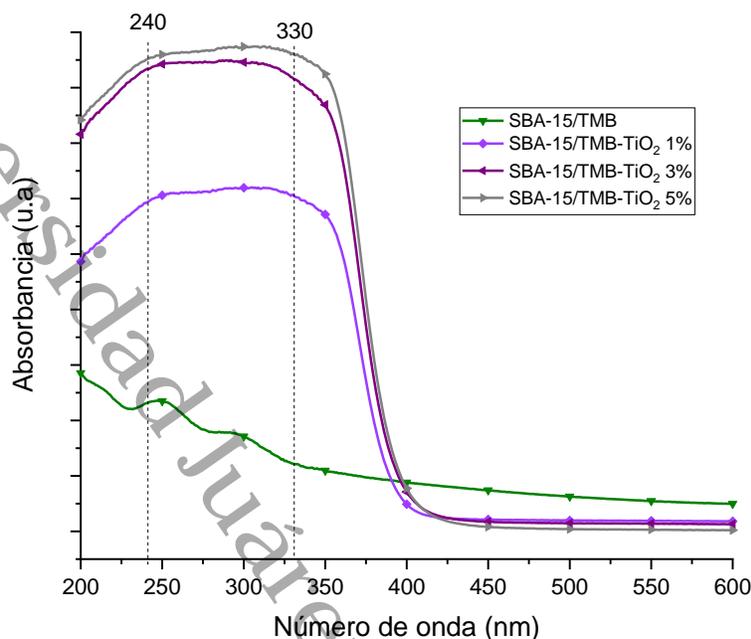


Figura 36. Espectrofotometría UV-Vis de los soportes SBA-15/TMB y SBA-15/TMB-TiO₂.

En la figura 37 se muestran los Espectros UV-Vis de los catalizadores Fe₂₀/SBA-15/TMB y Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5 %). Las muestras modificadas con hierro y TiO₂ presentan una banda de absorción relevante en el intervalo de 250-400 nm con una señal elevada en 250 nm, lo cual es indicativo de que las especies de hierro introducidas en la estructura están coordinadas tetraédricamente [128]. Además, se tiene señal intensa en los 540 y 580 nm, la cual se relaciona al hierro tetraédrico. Lo cual coincide con los DRX, donde no se observó la presencia de reflexiones características de Fe₂O₃. Este resultado confirma que el hierro se ha incorporado exitosamente en la estructura y es acorde con los resultados de otros investigadores [128]. En la muestra modificada con Fe₂₀/SBA-15/TMB se observa una disminución de la absorbancia de 340 nm lo cual indica que el hierro no se ha incorporado completamente en la estructura mesoporosa debido a la presencia de hematita Fe₂O₃ y magnetita Fe₃O₄ lo cual coincide con los resultados de DRX.

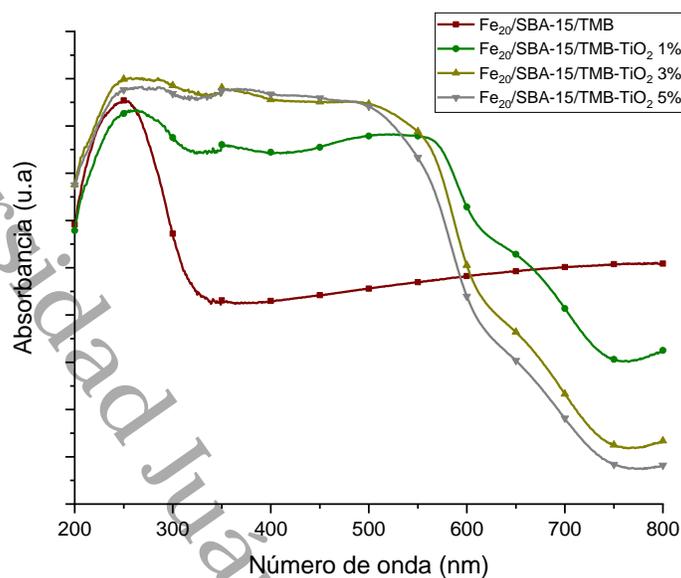


Figura 37. Espectrofotometría UV-Vis de Fe₂O₃/SBA-15/TMB y Fe₂O₃/SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5 %).

La literatura sugiere que las nanopartículas de 3d de Fe₂O₃ presentan una banda alrededor de 550 nm, las especies (2d) FeOx de baja nuclearidad muestran una banda de entre 300 y 550 nm, mientras que una banda por debajo de 300 nm es típica de los centros aislados de Fe³⁺ en un ambiente de óxidos [129].

Las bandas de adsorción observadas a 365, 415, 660 y 750 nm corresponden únicamente a las especies de cobalto (figura 38). Las bandas de absorción a 365, 415 y 750 nm se pueden atribuir a las especies octaédricas de Co²⁺, mientras que la banda de absorción alrededor de 750 nm se atribuye típicamente a las especies octaédricas de Co³⁺ [130]. Por el contrario, la banda de absorción cerca de 660 nm se atribuye a las especies tetraédricas de Co²⁺ [130]. La población de las especies octaédricas Co³⁺ muestra un ligero aumento al aumentar el contenido de TiO₂, mientras que la población de las especies Co²⁺ octaédrico y tetraédrico exhiben un incremento considerable con respecto a la carga de TiO₂. De esto se puede deducir que la cantidad de especies octaédricas de Co²⁺ expuestas en la superficie de las muestras es mayor que las especies tetraédricas.

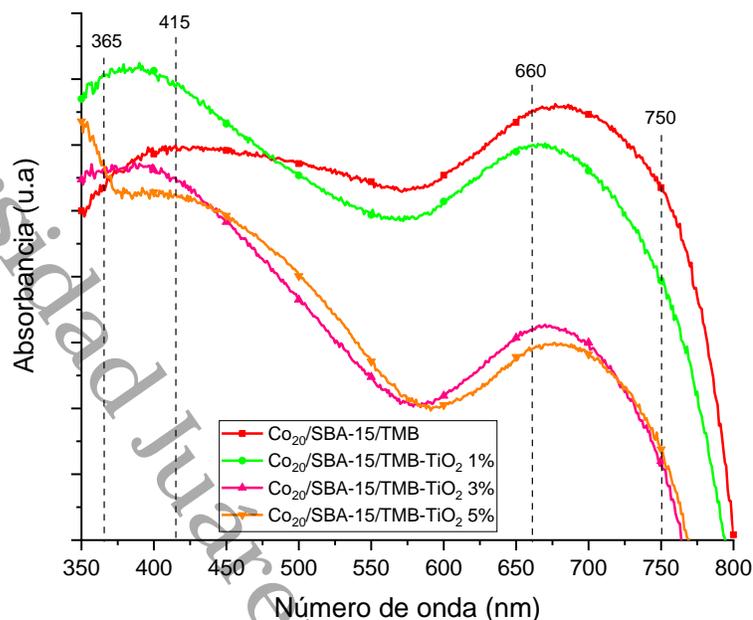


Figura 38. Espectrofotometría UV-Vis de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$.

Se observó una banda de absorción adicional, ubicada a 580 nm, en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$. Esta banda de absorción sugiere la presencia de especies tetraédricas que pueden existir sobre un soporte de sílice, debido a la formación de la fase CoSiO_4 [131]. En este compuesto, los iones de cobalto ocupan sitios tetraédricos de la red de sílice. De hecho, esta reacción ocurre fácilmente a temperaturas tan bajas como 350°C , un valor muy por debajo de las temperaturas de calcinación de nuestras muestras. Dado que esta banda desaparece en los catalizadores que contienen TiO_2 , se podría deducir que la presencia de TiO_2 inhibe la formación de la fase CoSiO_4 , que es inactiva en la reacción OCVH.

Las bandas de absorción (E_g) de los catalizadores con cobalto, se determinaron para la banda a 400 nm usando la ecuación de Tauc. La figura 39 muestra la curva de ajuste de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ para los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ sintetizados. Como se puede observar, los valores de E_g siguen la tendencia: $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1% (5.1 eV) \approx $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ (4.94) $>$ $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% (4.8) $>$ $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% (4.7).

15/TMB-TiO₂ 5% (4.59 eV) > Co₂/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% (4.1 eV). Estos valores confirman que la dispersión de las especies Co₃O₄ es significativamente mejor en el catalizador Co₂/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% más activo.

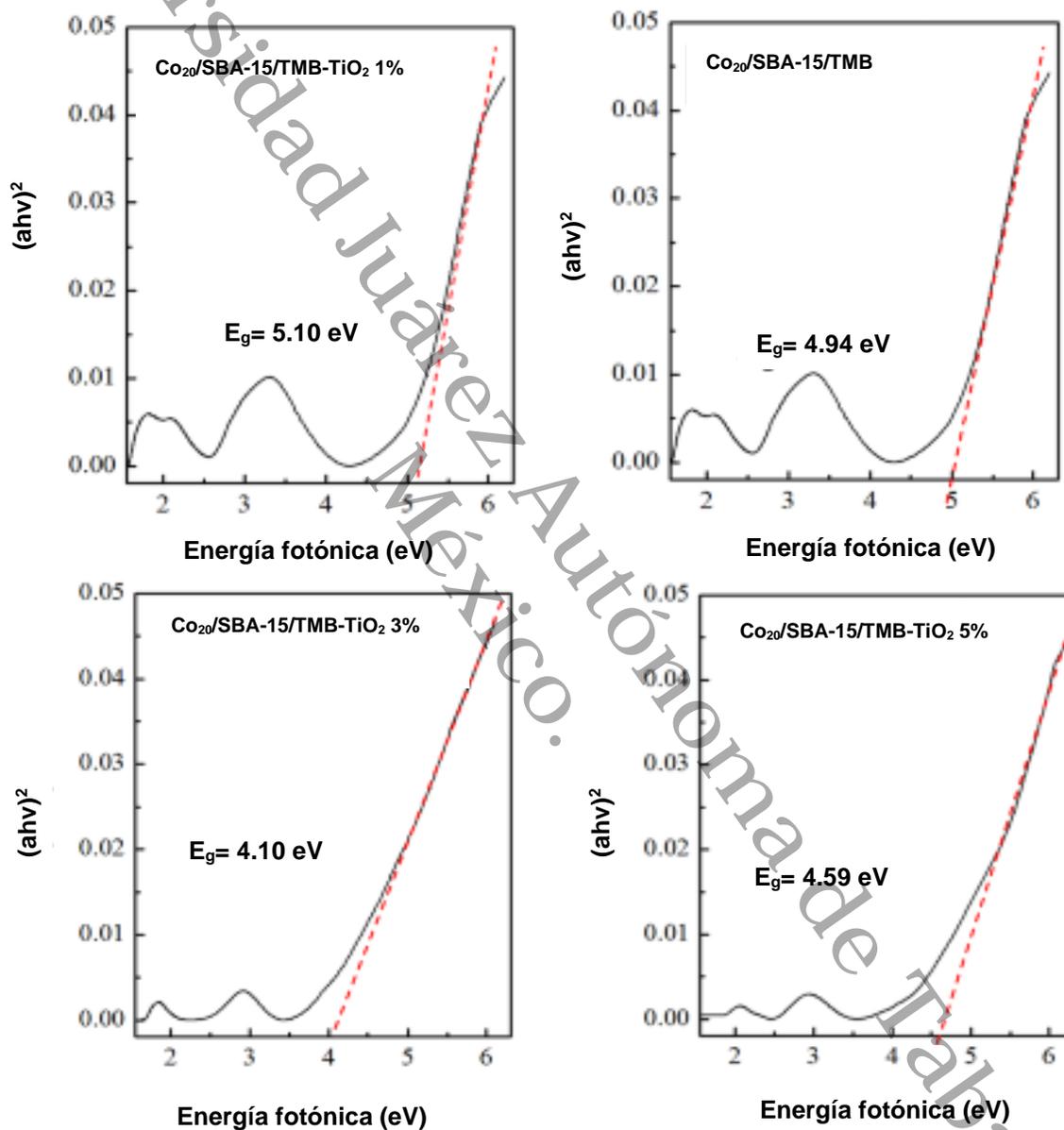


Figura 39. Gráfica de Tauc, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.

3.2.8 Resultados y discusiones de la Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂)

La posible influencia de la presencia de nanopartículas de TiO₂ que componen la superficie del catalizador sobre la interacción metal soporte, se investigó mediante la Reducción a Temperatura Programada de catalizadores calcinados. Sus perfiles TPR (por sus siglas en inglés) se presentan en la figura 40. Como puede verse, el perfil de TPR del catalizador sin TiO₂ (a) es notablemente complejo, con cuatro picos de reducción distintos observados a 395, 430, 505 y 790 °C. El pico con un máximo a 395 °C se puede atribuir a la reducción de especies de óxido de cobalto [132].

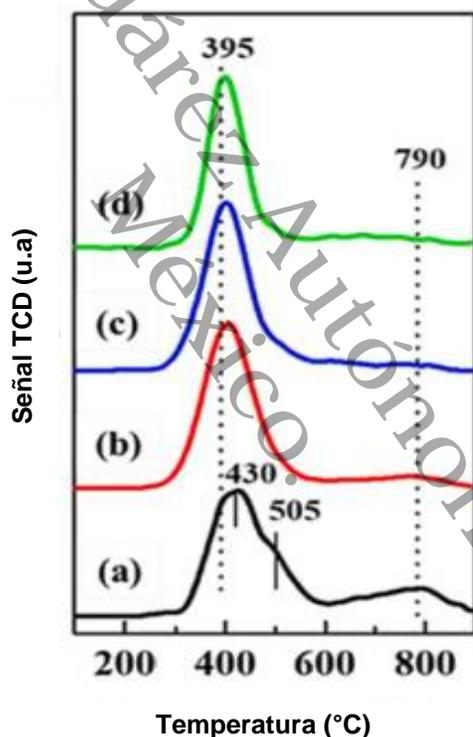


Figura 40. Perfiles TPR de catalizadores calcinados: (a), Co₂₀//SBA-15/TMB; (b), Co₂₀//SBA-15/TMB-TiO₂ 1%; (c), Co₂₀//SBA-15/TMB-TiO₂ 3% y (d), Co₂₀//SBA-15/TMB-TiO₂ 5%.

De manera similar, los picos de reducción observados a temperaturas más altas (430 y 505 °C) también están relacionados con la reducción de estas fases, pero su interacción con el soporte debe ser más fuerte, como se deduce de una mayor temperatura de reducción. Finalmente, el pico de reducción a 790 °C se atribuye a

la reducción de especies de Co^{2+} relacionadas con la fase CoSiO_4 [132]. El pico de reducción a $395\text{ }^\circ\text{C}$ también se observó en los perfiles TPR de todos los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %). Como se esperaba de la carga similar de cobalto, independientemente de la carga de TiO_2 , todos los catalizadores muestran un consumo de hidrógeno similar. El pico a $396\text{ }^\circ\text{C}$ presenta un perfil simétrico y su ancho parece disminuir ligeramente al aumentar el contenido de TiO_2 . Esta observación implica que la interacción entre las especies de cobalto y la superficie del soporte puede disminuir ligeramente en presencia de nanopartículas de TiO_2 .

Finalmente, cabe señalar que el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1% muestra una reducción sustancial del pico atribuido a la reducción de la fase CoSiO_4 ($790\text{ }^\circ\text{C}$) y que la formación de estas especies se inhibe en el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%. Así, la modificación de los catalizadores con TiO_2 evita la pérdida de la fase activa por la formación de esta fase no deseada.

3.2.9 Resultados y discusiones de la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se utilizó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X para determinar el estado químico de los elementos y su exposición superficial antes y después de la reacción en los catalizadores de óxido de cobalto soportados por $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Las figuras 41 y 42 muestran los espectros de los niveles de núcleo de Ti 2p y Co 2p, mientras que las energías de enlace (BE, por sus siglas en inglés) y las relaciones atómicas superficiales se enumeran en la tabla 10.

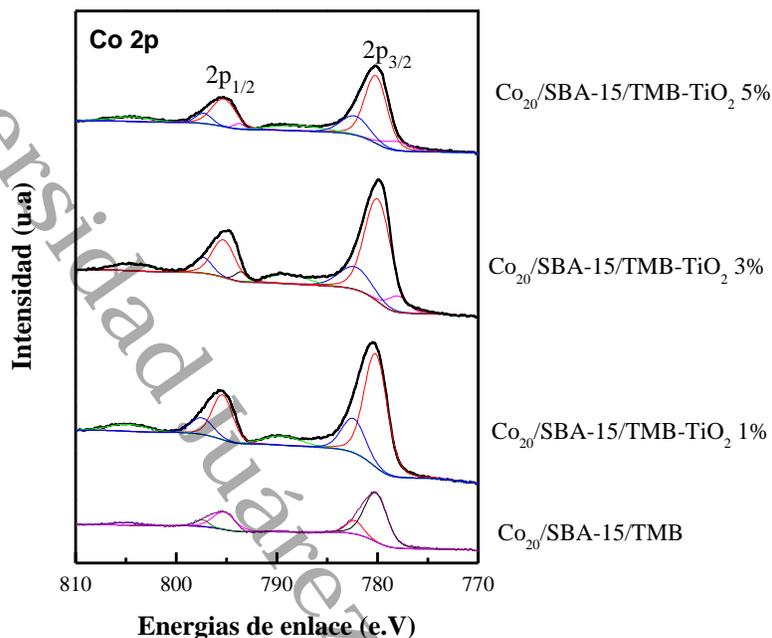


Figura 41. Espectros XPS de alta resolución de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5%) de los electrones del núcleo Co 2p.

Todos los catalizadores muestran el pico Si 2p con un valor BE de 103.4 ± 0.1 eV correspondiente a iones de Si (IV) tetraédricamente coordinados en la fase SiO_2 (figura S3 de anexos) [133]. Como se esperaba, todos los espectros XPS de los catalizadores dopados con TiO_2 están compuestos por dos dobletes que representan el desdoblamiento espín-órbita característico del nivel 2p en los componentes $2p^{3/2}$ y $2p^{1/2}$. Los dos dobletes se revelan mediante el ajuste máximo del componente Ti $2p^{3/2}$ que muestra dos contribuciones (figura S4 de anexos): una energía de enlace inferior (~ 459.1 eV), normalmente asignada a TiO_2 (IV) en coordinación octaédrica en fase anatasa (TiO_2), y/o TiO_2 (IV) interactuando con agua adsorbida o especies penta-coordinadas [134], y otra a alta energía de enlace (460.1 eV), típico de los cationes de TiO_2 que tienen una coordinación cuádruple con aniones de óxido de SiO_2 [135]. De hecho, en titano-silicato (TS) a granel

convencional, se ha informado la energía de enlace para Ti $2p^{3/2}$ aproximadamente 460.1 eV [136].

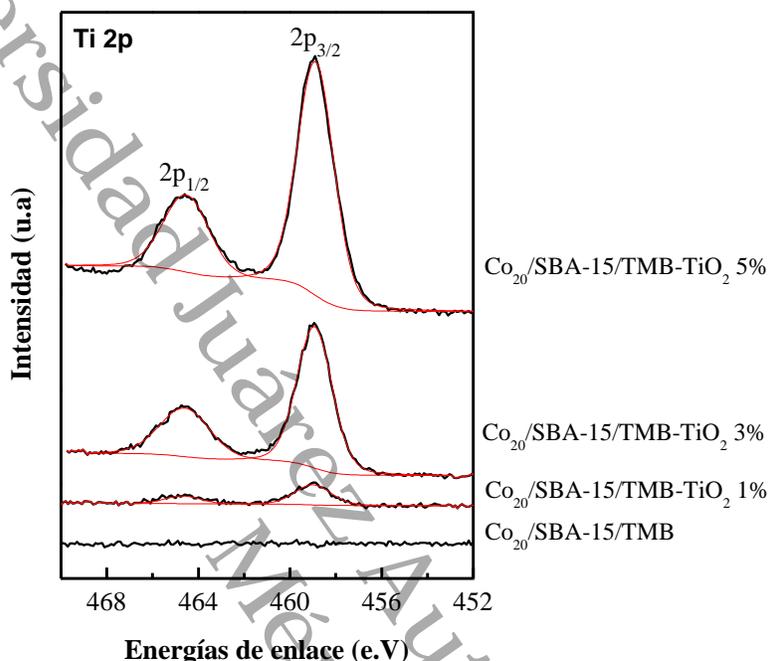


Figura 42. Espectros XPS de alta resolución de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5%) de los electrones del núcleo Ti 2p.

De manera similar, el pico de Co $2p^{3/2}$ de todos los catalizadores exhibe dos señales a 780.2 ± 0.1 eV y $(781.6 \pm 0.2$ eV) correspondientes a Co^{3+} y Co^{2+} , respectivamente, asociados a la fase Co_3O_4 . La presencia de estas señales se confirma aún más por los débiles picos de satélite observados en 786.9 eV, que es característico de la fase Co_3O_4 [137]. La intensidad de la señal de esta fase aumenta drásticamente con un aumento del contenido de TiO_2 de 1 a 3% en peso, siendo más intenso para la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3%. Además, los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 1% muestran el pico a 782.5 eV asociado con las especies Co^{2+} de la fase espinela Co_2SiO_4 .

En particular, la formación de la fase Co_2SiO_4 no deseada se suprimió en los catalizadores con mayor contenido de TiO_2 ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%) y ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%). A medida que aumenta el contenido de TiO_2 , disminuye la cantidad de cationes TiO_2 que tiene una coordinación cuádruple con los aniones de óxido del soporte de sílice, lo que sugiere la tendencia a la segregación de fases en la superficie del soporte. En consecuencia, la anatasa es la fase predominante en las muestras con contenido de TiO_2 superior al 1% en peso.

En un esfuerzo por comprender el impacto del TiO_2 en los defectos de oxígeno en la superficie, se evaluaron la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, que se calculó a partir de las áreas de los picos (Tabla 10). En particular, la relación de intensidad $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ más alta se observó en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%, lo que significa una mayor presencia de defectos de oxígeno superficial en esta muestra en particular. El siguiente orden se observó en la relación de intensidad $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$: $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% (0.88) > $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ (0.75) > $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1% (0.61) = $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% (0.61). Esto implica que la adición de TiO_2 mejora la generación de oxígeno superficial, estos defectos son a menudo asociados con la aparición de vacantes de oxígeno. El efecto del TiO_2 en estos defectos superficiales no aumenta de forma lineal con la adición de más TiO_2 .

Vale la pena señalar que la formación de la fase CoSiO_4 es suprimida por la adición de TiO_2 . De hecho, la aparición de esta fase se vuelve indetectable cuando el contenido de TiO_2 supera el 1% en peso, como se observa claramente en las muestras $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%. La percepción de estos es consistente con nuestras observaciones de los resultados de TPR y UV-Vis, a más alta concentración de TiO_2 ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%), se notó una señal de menor intensidad a 778.1 eV, que es un indicativo de cobalto en su estado metálico. Esta señal alcanza su máximo en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%, que representa una fracción del 9% de Co^0 en comparación con otras fases de cobalto. Sin embargo, a medida que aumenta aún más el contenido de TiO_2 (en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%), la fracción de Co^0 de especies disminuye al 6%.

La dispersión de iones de TiO_2 en la superficie, considerada como Ti/Si , como se esperaba fue aumentando linealmente con un aumento de TiO_2 de 1 a 5% en peso. La dispersión de las especies de cobalto en la superficie aumenta drásticamente con la presencia de TiO_2 , alcanzando su punto máximo en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% (tabla 10). Sin embargo, a medida que el contenido de TiO_2 fue aumentando, la dispersión disminuyó, aunque permaneció por encima del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1%. Por lo tanto, se podría concluir que la incorporación de TiO_2 induce varios efectos notables sobre el tipo de fases formadas y estados electrónicos del cobalto soportado en los catalizadores. El TiO_2 inhibe la formación de la fase CoSiO_4 inactiva, implica la formación de defectos superficiales y favorece la formación de especies de cobalto metálico.

Tabla 10. Energías de enlace obtenidas de los estudios XPS (eV) de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5%)

Catalizadores	Co 2p3/2				Ti 2p3/2		Co ²⁺ /Co ³⁺	Ti/Si	Co/Si
	Co ⁰	Co ³⁺	Co ²⁺	CoSiO ₄	TiO ₂	TiO ₂ -SiO ₂			
Co ₂₀ /SBA-15/TMB	-	780.3 (57%)	781.5 (24%)	782.5 (19%)	-	-	0.39	-	0.019
Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 1%	-	780.2 (62%)	781.7 (26%)	782.6 (12%)	459.1 (54%)	460.1 (36%)	0.43	0.005	0.035
Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 3%	778.1 (9%)	780.1 (53%)	781.8 (38%)	-	459.1 (87%)	460.1 (13%)	0.72	0.023	0.052
Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ 5%	778.0 (6%)	780.1 (62%)	781.8 (32%)	-	459.1 (94%)	460.1 (4%)	0.52	0.036	0.045

(X%) = Porcentaje que corresponde a cada especie, con respecto a los picos en las gráficas de XPS.

3.3.0 Resultados y discusiones de la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

El TiO_2 se caracteriza por la presencia de grupos OH superficiales con acidez media fuerte predominantemente de tipo Lewis. Por lo tanto, la composición de la superficie del soporte SBA-15 con nanopartículas de TiO_2 aumenta la concentración de sitios ácidos de Lewis. Para examinar el tipo de acidez superficial de los catalizadores calcinados antes y después de la reacción, se realizó la adsorción de piridina. La figura 43 muestra los espectros FTIR (por sus siglas en inglés) de la piridina adsorbida de todos los catalizadores calcinados registrados en el rango

1400-1650 cm^{-1} , mientras que la tabla 11 presenta las cantidades calculadas de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis utilizando un análisis cuantitativo de los espectros FTIR. Las cantidades de sitios ácidos de Brønsted y Lewis se determinaron a partir de las áreas integradas de las bandas a 1545 y 1450 cm^{-1} respectivamente, utilizando los coeficientes de extinción informados por Emeis ^[91].

Todos los catalizadores presentan espectros similares, presentando cinco bandas de absorción a 1445, 1492, 1543, 1596 y 1616 cm^{-1} . La banda de alta intensidad en 1445 cm^{-1} y las bandas de menor intensidad en 1543 y 1616 cm^{-1} puede atribuirse a la piridina absorbida en los sitios de Lewis y los sitios de Brønsted, respectivamente ^[91,138]. La banda a 1492 cm^{-1} puede asociarse con piridina absorbida en los sitios de Brønsted y Lewis, mientras que la banda observada a 1596 cm^{-1} está asociado con piridina quimisorbida con enlaces de hidrógeno ^[91,138].

Como se puede observar en la figura 43, el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ presenta menor acidez total en relación con las otras muestras. En particular, presentó una menor intensidad para la banda de absorción asociada a los sitios ácidos de Lewis y la intensidad más alta para la banda ligada a los sitios ácidos de Brønsted en comparación con el resto de las muestras. La acidez total aumentó con la incorporación de TiO_2 , observándose un aumento gradual correspondiente al aumento del contenido de TiO_2 . La acidez de Lewis observó un incremento considerado al aumentar el contenido de TiO_2 .

Tabla 11. Sitios^a ácidos Bronsted y Lewis de los catalizadores basados en Co_3O_4 , $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1,3,5 %)

Catalizadores	Bronsted ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Lewis ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Lewis/Bronsted Ratio	Acidez total ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$)	1.90	1.70	0.90	3.60
($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1%)	1.50	2.20	1.50	3.70
($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%)	1.00	2.80	2.80	3.80
($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%)	1.10	3.30	3.00	4.40

^aSegún se determina mediante espectroscopía FTIR de piridina absorbida

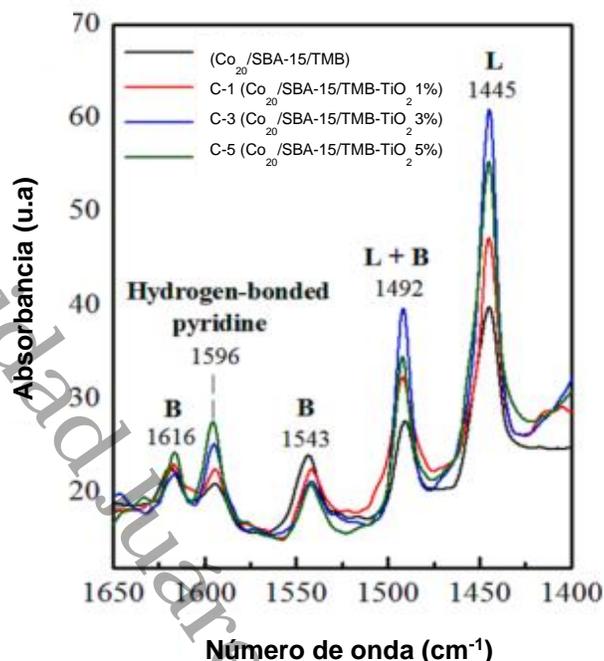


Figura 43. Espectros de adsorción de FTIR-Piridina a 100 °C para Co_3O_4 de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1%, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%.

Por lo tanto, se puede concluir que los sitios ácidos de Lewis se generaron debido a la presencia de TiO_2 en el soporte SBA-15. A diferencia de la acidez de Lewis, la acidez de Brønsted disminuyó hasta el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%, manteniendo un valor muy similar incluso con un catalizador de mayor contenido de TiO_2 $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%. La influencia del TiO_2 en los sitios ácidos de Lewis y Brønsted se puede evaluar con mayor precisión utilizando la relación entre los sitios ácidos de Lewis y Brønsted (L/B). La relación L/B sigue la tendencia $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% (3.28) > $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% (2.79) > $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1% (2.22) > $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ (1.71), lo que sugiere que la presencia de TiO_2 favorece la formación de sitios ácidos de Lewis, al tiempo que suprime la formación de sitios ácidos de Brønsted.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA

4.1 Resultados y discusiones de las pruebas de la actividad catalítica en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del fenol con catalizadores de hierro.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) del fenol. Los catalizadores con hierro fueron evaluados en la oxidación catalítica de fenol por la vía húmeda utilizando oxígeno como agente oxidante (figura 44). Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de acero inoxidable de alta presión de la marca Parr Instruments modelo 4562HT. Dentro del reactor se colocaron 200 ml de una solución de fenol, la cual contiene una concentración de 500 ppm de fenol, y adicionaron 200 mg de catalizador. Previo a la reacción catalítica, se desplazó el aire ambiental mediante la introducción de nitrógeno (99.98%), posteriormente se incrementó la temperatura hasta alcanzar 160 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo una agitación constante de 800 rpm. Una vez alcanzada la estabilidad térmica, se presurizó con oxígeno hasta alcanzar una presión total de 10 bar.



Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ (5%)



Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ (3%)



Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ (1%)

Figura 44. Degradación de los catalizadores Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5 %)

La actividad catalítica del material mesoporoso Fe₂₀/SBA-15/TMB modificado con TiO₂ (1, 3, 5 %), en la degradación de fenol se comparó con la sílice (SBA-15/TMB). En la figura 45 (A) observamos la degradación del fenol en función del tiempo como indicador de la actividad de los materiales que se llevó a cabo a 180 minutos. Se observa que la conversión de fenol del soporte (SBA-15) difiere significativamente ya que solo alcanzó el 28 % de degradación, comparándolo con los otros catalizadores. El orden de las curvas de conversión coincide con la capacidad de degradación; el material más activo fue Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 5% que alcanzó el 62 % de degradación. Esto parece estar relacionado con el efecto del tratamiento térmico que generó la formación de especies de Fe-O-Si durante las calcinaciones e inhibió significativamente la lixiviación del hierro, estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura ^[139] donde los resultados muestran que el hierro es la principal especie presente tanto dentro, como fuera del soporte; esto pudo verificarse por las diversas caracterizaciones, MET, UV-Vis y por DRX, donde no se observó la presencia de reflexiones características de Fe₂O₃ por lo que se espera que el hierro actúe de manera reducida y esto explica un efecto sinérgico entre las propiedades texturales, estructurales y morfológicas en la degradación de fenol.

Observamos que los catalizadores Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 1% y Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% degradaron un 40 y 58 %, estos materiales presentaron las fases hematita Fe₂O₃ (PDF 33-064 y 1-1053) y magnetita Fe₃O₄ (PDF 190629) que tienen un estado de oxidación Fe⁺³ y Fe⁺⁴, lo cual no favoreció una mejora en la OCVH de fenol.

La conversión de compuestos orgánicos totales (TOC, por sus siglas en inglés) que se muestra en la figura 45 (B) fue menor que la conversión de fenol total (figura 45 A), lo que indica que el fenol no se convirtió completamente en CO₂, sino que se transformó en otros subproductos orgánicos durante la reacción de oxidación. La conversión total de compuestos orgánicos se vio potenciada por la incorporación de TiO₂. Comparando la conversión de fenol total con la de los valores de TOC, el rendimiento de la muestra con mayor contenido de TiO₂ Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 5% fue significativamente superior a la muestra libre de TiO₂ Fe₂₀/SBA-15/TMB,

mientras que los catalizadores $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1% y $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% exhiben tendencias similares para los valores de TOC hasta 80 min de reacción. Pasando este tiempo, la muestra $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% logra la mayor conversión de compuestos orgánicos, alcanzando el 62% a los 180 min de reacción.

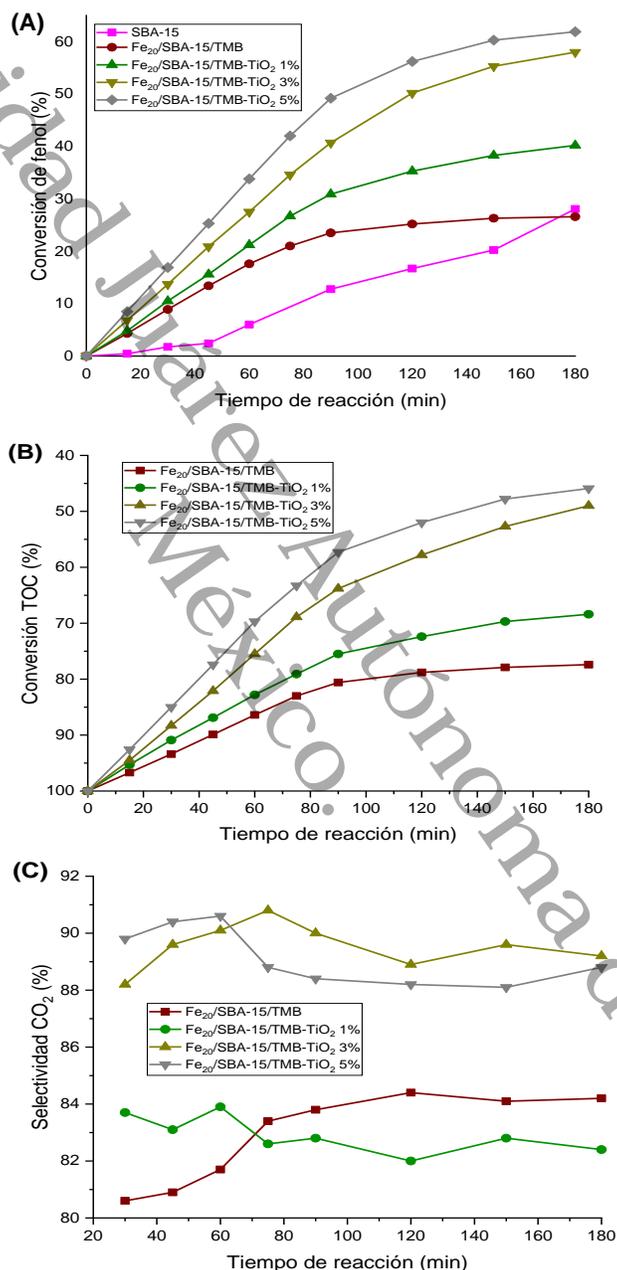


Figura 45. Variaciones en la conversión de fenol (A); conversión de carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo de reacción (B); selectividad de CO_2 en función del tiempo de reacción (C); y la comparación de selectividades de productos con una conversión del fenol del 30%. Condiciones de reacción: reactor batch, $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10\text{ bar}$, agitación rpm = 800.

La figura 45 (C) muestra la selectividad al CO₂, que indica el grado de combustión completa de los compuestos orgánicos. La selectividad hacia la formación de CO₂ mejoró drásticamente con la adición de TiO₂.

En general, la selectividad hacia la formación de CO₂ tiende a disminuir alrededor de los 60 min de reacción, excepto para la muestra Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%, en esta muestra hay un aumento en la selectividad del CO₂ hasta alrededor de los 80 min de tiempo de reacción, después esta vez, la selectividad hacia el CO₂ disminuye con respecto al avance de la reacción. La muestra Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 5% exhibió la mayor conversión de fenol y mostró la menor disminución en la selectividad de CO₂, con una caída de apenas un 1% en la selectividad hacia CO₂ a los 180 min de tiempo de reacción en comparación con la selectividad inicial de CO₂. Las muestras Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 1% y Fe₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%, a los 180 min de reacción, presentaron una pérdida de selectividad del 2% y 1% respectivamente. Por el contrario, la muestra libre de TiO₂ tiene un aumento en la selectividad de CO₂, subiendo un 4% a los 180 min de tiempo de reacción.

Tabla 12. Intermediarios de la oxidación del Fenol para los diferentes catalizadores con hierro

Intermediarios	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (1%)	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (3%)	Fe ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (5%)
Hidroquinona	Id.	Id.	Id.
Catecol	Id.	Id.	Id.
Ácido benzoico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Ácido Maleico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Ácido Oxálico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Ácido Fumárico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Ácido fórmico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Id. Intermediario identificado			
N. Id. Intermediario no identificado			

La oxidación de fenol no se logró en los catalizadores a los 120 min de reacción y el número de subproductos intermediarios fueron identificados por Cromatografía de Gases en la solución después de la reacción, de estos subproductos sólo se observaron algunos intermediarios identificados y no identificados (aunque no

cuantificados) tabla 12. La oxidación de la hidroquinona aumenta en el catalizador $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% que en el caso de la oxidación del catecol disminuye.

El mecanismo propuesto por el que se lleva a cabo la reacción de oxidación del fenol es por radicales libres, que puede ser tanto de un grupo fenólico como de un hidroxilo. La oxidación de un grupo aromático puede comenzar por la activación de la molécula de oxígeno o de la molécula de hidrocarburo y el oxígeno puede participar en la reacción como una especie adsorbida en la superficie del catalizador o desde la estructura del óxido metálico. El mecanismo de reacción de la degradación del fenol puede ser descrito de la siguiente manera: durante los primeros pasos de la reacción, el fenol es degradado a compuestos aromáticos (como hidroquinona y catecol), lo que se observó en el cambio de color de la solución. A las muestras tomadas en el transcurso de la reacción se les realizó lecturas de pH. Los resultados obtenidos fueron: pH inicial en tiempo cero fue de 7.5, en los cuales no hubo cambios significativos en las lecturas de pH tomadas en los primeros tiempos, observándose a los 120 minutos un pH entre 7.0 y 7.2 terminando a los 180 minutos con un pH aproximado de 6.0 en la mayoría de los catalizadores. En el catalizador de $\text{Fe}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% fue el que obtuvo un pH a los 120, 150 y 180 min de 4.5, 4.3 y 4.2 respectivamente, esto indica la presencia de ácidos orgánicos carboxílicos al final de la reacción como son: ácido maleico, ácido oxálico y ácido fórmico los cuales fueron identificados por cromatografía de gases. Estos ácidos carboxílicos formados son los que dan aproximadamente un pH de 4.0 a los 180 minutos de la reacción, la presencia de estos ácidos da como resultado que la solución final sea incolora; lo que indica que los intermediarios aromáticos (hidroquinona y catecol) ya no estén presentes en la solución, estos resultados son acorde a lo reportado por otros autores [140-142].

El mecanismo por el que se llevan a cabo las reacciones de oxidación-reducción entre las especies de Fe (III)/Fe (II) inmovilizadas, pueden ser responsable de parte de la actividad y la estabilidad de los catalizadores heterogéneos (figura 46). Por lo tanto, compuestos orgánicos como el fenol se adsorberá sobre la superficie del catalizador, más probablemente en la vecindad de iones activos de hierro, aunque

la adsorción sobre otros sitios no debe descartarse. De hecho, se han formado iones de hierro (III) que pueden ser oxidantes efectivos para la degradación directa de fenol o intermediarios de la reacción ^[143]. El grado de mineralización y composición química de subproductos procedentes de la oxidación parcial de fenol dependerá de las condiciones de reacción. Finalmente, los intermediarios oxigenados pueden desorberse en la solución acuosa.

Santos y col, quienes han demostrado que la composición del medio de reacción, tiene una influencia crítica en la lixiviación de las especies metálicas soportadas sobre catalizadores heterogéneos en procesos de oxidación en aire húmedo ^[144].

Esto se atribuye a la formación de complejos orgánicos metálicos estables con la especie de hierro soportado. Algunos de ellos experimentan su propia extracción de la superficie del catalizador cuando los subproductos de la oxidación se desorben. En este sentido, en los procesos de OCVH, se supone que este mecanismo es responsable de la disolución parcial de hierro que puede actuar como fuente homogénea de iones de hierro para mejorar el rendimiento catalítico general.

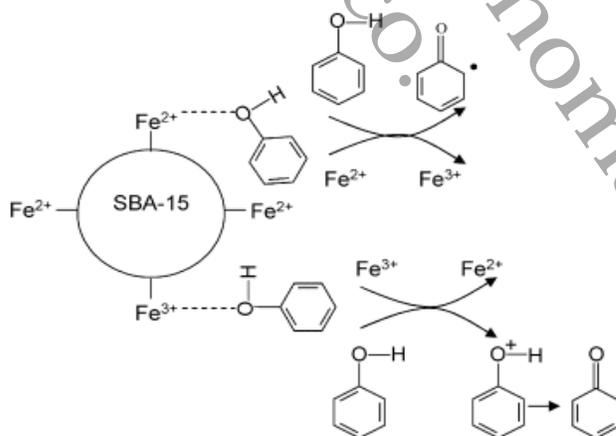


Figura 46. Mecanismo de reacción del hierro en la degradación de fenol.

4.2 Resultados y discusiones de las pruebas de la actividad catalítica en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del fenol con catalizadores de cobalto.

Se evaluó el efecto de la composición del soporte SBA-15/TMB con nanopartículas sobre la actividad y selectividad de sistemas catalíticos de Co_3O_4 soportados en la fase líquida OCVH de fenol. La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y 10 bar de presión utilizando aire como oxidante.

Las figuras 47 (A) y 47 (B) muestran la conversión de fenol y la concentración de carbono orgánico total (TOC), respectivamente, en función del tiempo de reacción. Como puede verse, el comportamiento de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 5% es diferente al de los catalizadores de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 1%. La adición del soporte con 1% en peso de TiO_2 no fue efectivo porque la conversión de fenol en los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 1% fue similar (aproximadamente 62%) (figura 47 A). Un aumento de la carga de TiO_2 del 1 al 3 % en peso condujo a un aumento de la actividad del catalizador. Sin embargo, un aumento adicional de la carga de TiO_2 del 3 al 5 % en peso no mejoró el comportamiento del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 5% porque muestran periodos de inducción similares en las primeras 1.5 h de la reacción y una conversión de fenol bastante similar después de 3 horas de tiempo de reacción (alrededor del 79%). La conversión no fue completa probablemente debido a factores combinados de limitaciones del equilibrio, desactivación del catalizador con limitaciones de tiempo y/o transferencia de masa, así como probablemente relacionados con la activación del oxígeno.

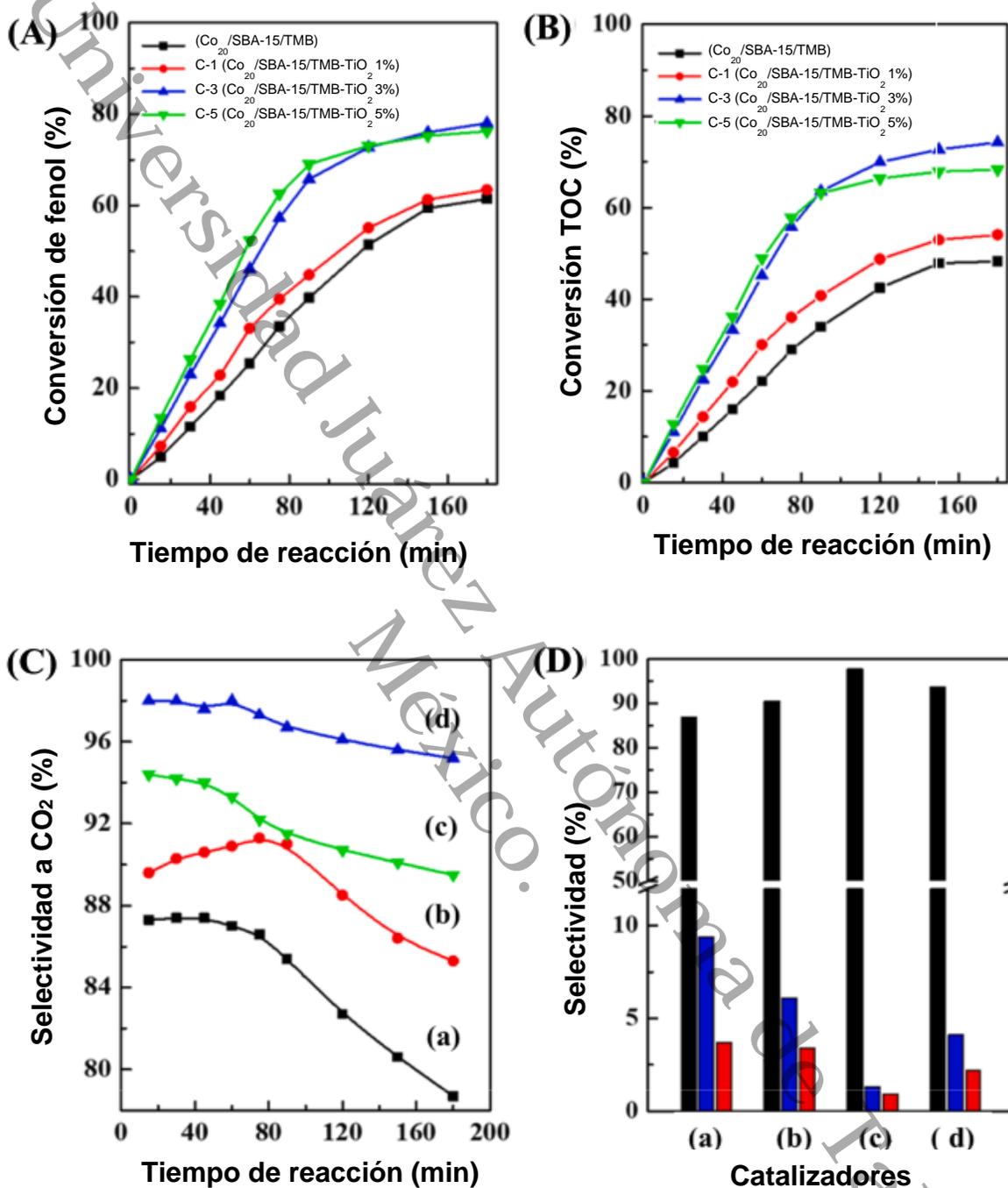


Figura 47. Variaciones en la conversión de fenol (A); conversión de carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo de reacción (B); selectividad de CO₂ en función del tiempo de reacción (C); y la comparación de selectividades de productos con una conversión del fenol del 30% (D). (a), SBA-15/TMB, (b), Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 1%, (c), Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%, (d), Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 5%. ■ CO₂, ■ productos intermedios (hidroquinona, catecol, p-benzoquinona, o-benzoquinona y ácidos carboxílicos), ■ Polímeros en solución. Condiciones de reacción: reactor batch, T= 160 °C, P= 10 bar, agitación rpm= 800.

La conversión de compuestos orgánicos totales (TOC) (figura 47 B) fue menor que la conversión de fenol total (figura 47 A), lo que indica que el fenol no se convirtió completamente en CO_2 , sino que se transformó en otros subproductos orgánicos durante la reacción de oxidación. La conversión total de compuestos orgánicos se vio potenciada por la incorporación de TiO_2 . Comparando la conversión de fenol total con la de los valores de TOC, el rendimiento de la muestra con menor contenido de TiO_2 $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1% fue significativamente superior a la muestra libre de TiO_2 $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$, mientras que los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% exhiben tendencias similares para los valores de TOC hasta 80 min de reacción. Pasando este tiempo, la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% logra la mayor conversión de compuestos orgánicos, alcanzando el 74% a los 180 min de reacción, en contraste con una conversión del 67% de la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%.

Para investigar el impacto del TiO_2 en la eficiencia del catalizador hacia la oxidación de fenol, la velocidad de reacción inicial se calculó utilizando un modelo cinético de pseudo de primer orden (tabla 13). A modo de comparación, incluimos la velocidad de reacción inicial de un catalizador de $\text{Co}_{20}/\text{TiO}_2$ de referencia, asegurándonos de que su carga de óxido de cobalto por m^2 sea similar a la de la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%, comparable con una densidad de sitio entre las muestras (ver nota al pie en la tabla 13). Como puede verse, los catalizadores de cobalto en SBA/TMB mostraron una mayor velocidad de reacción por masa del catalizador, que el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{TiO}_2$ de referencia. La velocidad de reacción inicial en las muestras de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %) aumentó en función del contenido de TiO_2 , alcanzando su valor más alto para la muestra de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%.

Sin embargo, es importante señalar que, cuando se evalúa en función de la masa del catalizador, es posible que no se revele completamente el impacto real de la adición de TiO_2 en la densidad de los sitios activos de cobalto. Los valores TOF, que fueron calculado normalizando la tasa inicial con el número proyectado de sitios de cobalto tensioactivos, reveló la influencia significativa del contenido de TiO_2 en

la actividad intrínseca del catalizador. Es de destacar que cuanto mayor el valor de TOF del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ con respecto al catalizador de referencia $\text{Co}_{20}/\text{TiO}_2$ indicó el papel positivo del SBA-15 cuando se usó el material SBA-15 modificado con TiO_2 para soportar la fase activa de Co_3O_4 .

Tabla 13. Velocidades de reacción iniciales y valores de TOF para la OCVH de fenol sobre $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %) y dos catalizadores de referencia

Catalizador	Relación ^b $\times 10^{-8}$ ($\text{mol}_{\text{fenol}} \text{g}^{-1}_{\text{cat}} \text{s}^{-1}$)	TOF ^c $\times 10^{-3}$ (s^{-1})
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$	46	68
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1%)	52	73
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (3%)	77	93
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (5%)	83	108
$\text{Co}_{20}/\text{TiO}_2^{\text{a}}$	28	60

^a 4.1% en peso de Co_3O_4 soportado sobre material comercial de TiO_2 (Degussa P25; $57 \text{ m}^2/\text{g}$) para archivar una carga de Co_3O_4 por m^2 similar a la de la muestra de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% (9.53×10^{-6}) átomos de cobalto por m^2 .

^b se calculó la velocidad de reacción inicial por masa de catalizador, asumiendo una reacción cinética pseudo modelo de primer orden.

^c los valores de la frecuencia de rotación se calcularon normalizando la tasa inicial al número de sitios de cobalto en la superficie medidos en moles de CO correspondientes al peso del catalizador.

La figura 47 (C) muestra la selectividad al CO_2 , que indica el grado de combustión completa de los compuestos orgánicos. La selectividad hacia la formación de CO_2 mejoró drásticamente con la adición de TiO_2 .

En general, la selectividad hacia la formación de CO_2 tiende a disminuir alrededor de los 60 min de reacción, excepto para la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1%, en esta muestra hay un aumento en la selectividad del CO_2 hasta alrededor de los 80 min de tiempo de reacción, después esta vez, la selectividad hacia el CO_2 disminuye con respecto al avance de la reacción. La muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% exhibió la mayor selectividad hacia la formación de CO_2 y mostró la menor

disminución en la selectividad de CO_2 , con una caída de apenas un 2% en la selectividad hacia CO_2 a los 180 min de tiempo de reacción en comparación con la selectividad inicial de CO_2 . Las muestras $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1%, a los 180 min de reacción, presentaron una pérdida de selectividad del 4% y 6% respectivamente. Por el contrario, la muestra libre de TiO_2 tiene una disminución drástica en la selectividad de CO_2 , cayendo un 10% a los 180 min de tiempo de reacción. La figura 47 (D) muestra la comparación de la selectividad de los productos al 30% de conversión de fenol durante la oxidación catalítica vía húmeda de fenol (hidroxibenceno) catalizada por Co_3O_4 . Para todos los catalizadores, la trayectoria de degradación fue la misma que se puede deducir de la formación de los compuestos principales: hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno), catecol (1,2-dihidroxibenceno), p-benzoquinona (1,4-benzenodionas) y o-benzoquinona (1,4-benzenodionas) figura 48.

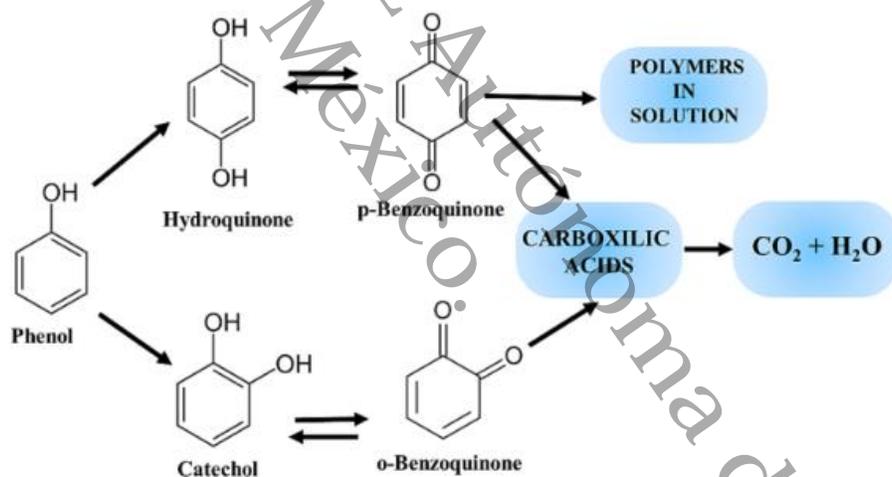


Figura 48. Vía de reacción plausible para la oxidación catalítica vía húmeda de fenol catalizada por catalizadores basados en Co_3O_4 soportados sobre sustratos de SBA-15/TMB- TiO_2 .

Los principales intermediarios de ácido carboxílico detectados por cromatografía de gases fueron ácido maleico, ácido fumárico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acrílico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido acético y ácido fórmico. Teniendo en cuenta los informes bibliográficos ^[92,145-146] y los productos detectados, la ruta de reacción plausible se muestra en la figura 48.

La presencia de TiO_2 inhibió la formación de compuestos polifenólicos. Sin embargo, este efecto no fue lineal. La menor producción de estos compuestos se observó en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%, que presentó la mayor selectividad hacia la formación de CO_2 . Se observó una mayor cantidad de hidroquinona y p-benzoquinona en la muestra de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$, lo que sugiere que estos compuestos probablemente contribuyan a la formación de polifenoles en solución. La concentración de estos compuestos disminuye en las muestras cargadas de TiO_2 , lo que se correlaciona con una reducción en la formación de compuestos polifenólicos. Por el contrario, la presencia de TiO_2 parece aumentar la formación de catecol y o-benzoquinona, lo que sugiere que estos compuestos pueden facilitar la formación de ácidos carboxílicos, que son compuestos intermediarios en el proceso hacia la oxidación completa. Las mismas tendencias de conversión de compuestos de fenol y TOC (*consulte la figura S5 en anexos*) demuestran que la adsorción es el paso de reacción principal, mientras que tasas de mineralización más lentas sugieren que la oxidación superficial es el paso de la velocidad determinante de la reacción OCVH sobre catalizadores basados en espinela de Co_3O_4 , en buena concordancia con el estudio de *Arena et al.* [6].

Desde un punto de vista práctico, es necesario investigar la reutilización de los catalizadores durante ciclos consecutivos. Para esta investigación, se eligieron los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ libre de TiO_2 y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% para evaluar su estabilidad durante tres ciclos de eliminación de fenol mediante la reacción OCVH. Cada experimento implicó el uso de una solución de fenol nueva y los catalizadores recuperados del ciclo anterior. La figura 49 muestra las conversiones de fenol y TOC durante reacciones de OCVH sobre catalizadores de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%. La conversión de fenol sobre la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ disminuyó significativamente después del segundo y tercer ciclo de reacción. Se observó una disminución del 32% en la conversión a los 180 min de reacción entre el primer y tercer ciclo. Por el contrario, la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% solo mostró una disminución del 3% en la conversión entre el primer y el segundo ciclo, y hasta una disminución del 12% entre el primer y el tercer ciclo de reacción.

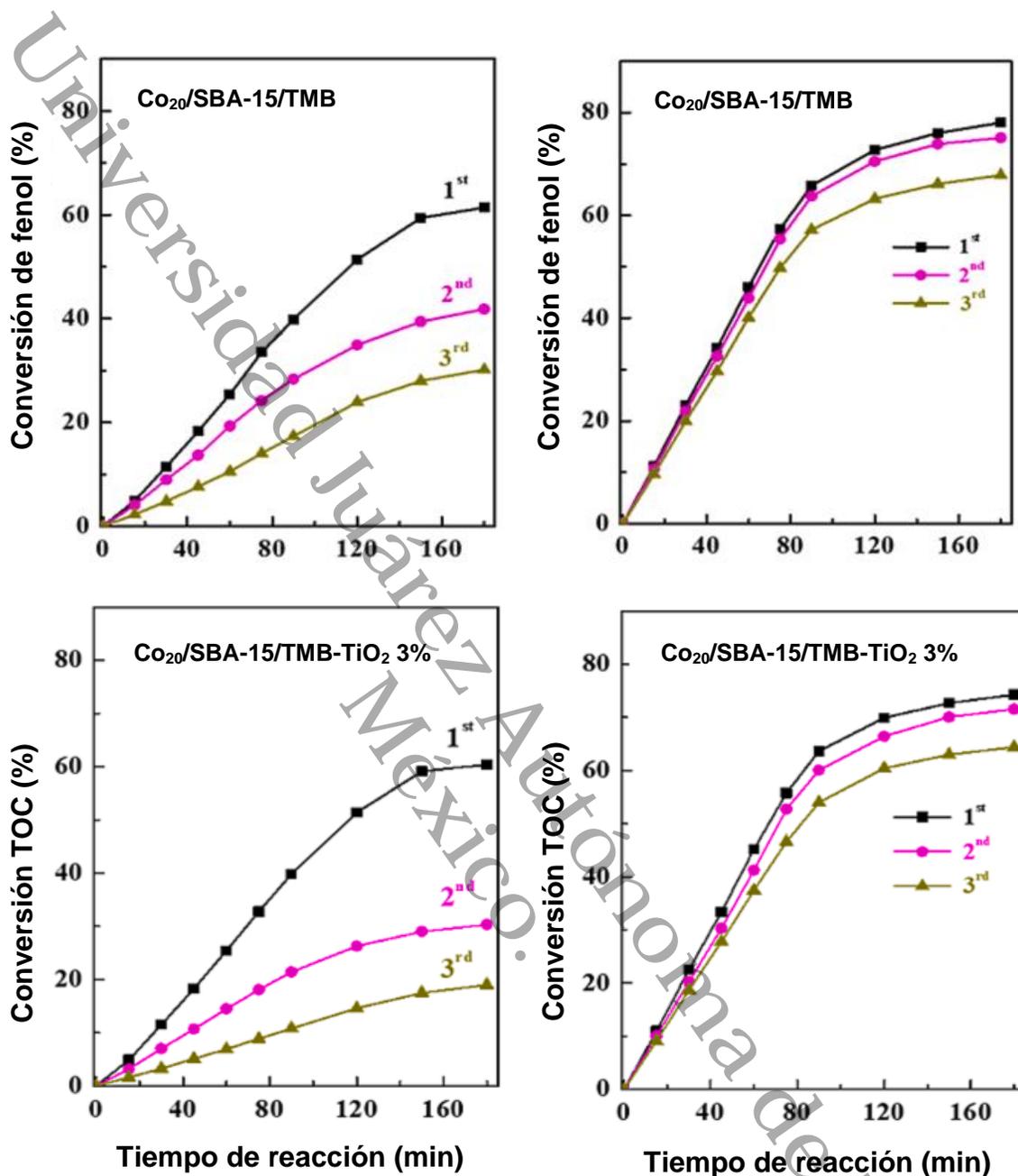


Figura 49. Conversión de fenol (arriba) y oxidación de carbono orgánico total (TOC) durante las reacciones cíclicas de la oxidación catalítica vía húmeda de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (3%). Condiciones de reacción como en la figura 47.

Se encontraron diferencias significativas entre la eficiencia de ambos catalizadores para la conversión de TOC (figura 49). Se encontró que la disminución en la conversión de compuestos orgánicos totales era más severa para la muestra de

Co₂₀/SBA-15/TMB en comparación con la conversión de fenol en la misma muestra. A los 180 min de la reacción, la conversión de TOC para la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB disminuye un 51% del primer al segundo ciclo, y cae hasta un 70% del primer al tercer ciclo. Para la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%, se observó una disminución del 3% en la conversión de TOC del primer al segundo ciclo de reacción. Entre el primer y el tercer ciclo de reacción se observó una pérdida más notable de conversión de TOC, alrededor del 14%. Con base en estos hallazgos, se puede inferir que la incorporación de TiO₂ no sólo mejora la conversión de fenol, sino que también mejora significativamente la estabilidad del catalizador.

En la figura 50 se compara la selectividad de los productos al 30% de conversión de fenol durante una serie de reacciones cíclicas durante las reacciones de OCVH de los catalizadores Co₂₀/SBA-15/TMB y Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%. La selectividad hacia la formación de CO₂ sobre la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB disminuye significativamente con cada ciclo de reacción. Simultáneamente, la selectividad hacia los ácidos carboxílicos intermedios y los compuestos polifenólicos aumenta con cada ciclo, observándose un aumento más sustancial para la formación de compuestos polifenólicos en solución. Esta tendencia se vuelve más evidente cuando se consideran las selectividades de la relación ácido polifenólico/carboxílico. Durante el primer ciclo de reacción, esta relación se registró como 0.39, con un aumento a 0.58 y 0.64 en el segundo y tercer ciclo de la reacción, respectivamente. Esto sugiere que la formación de compuestos poliméricos en la solución se ve favorecida en comparación con la producción de productos intermedios, esto probablemente debido a cambios importantes en el catalizador.

La selectividad hacia la formación de CO₂ en la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% es mayor que los valores observados en la muestra libre de TiO₂, lo que resulta en una selectividad considerablemente menor hacia los ácidos carboxílicos y compuestos polifenólicos en comparación con la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB.

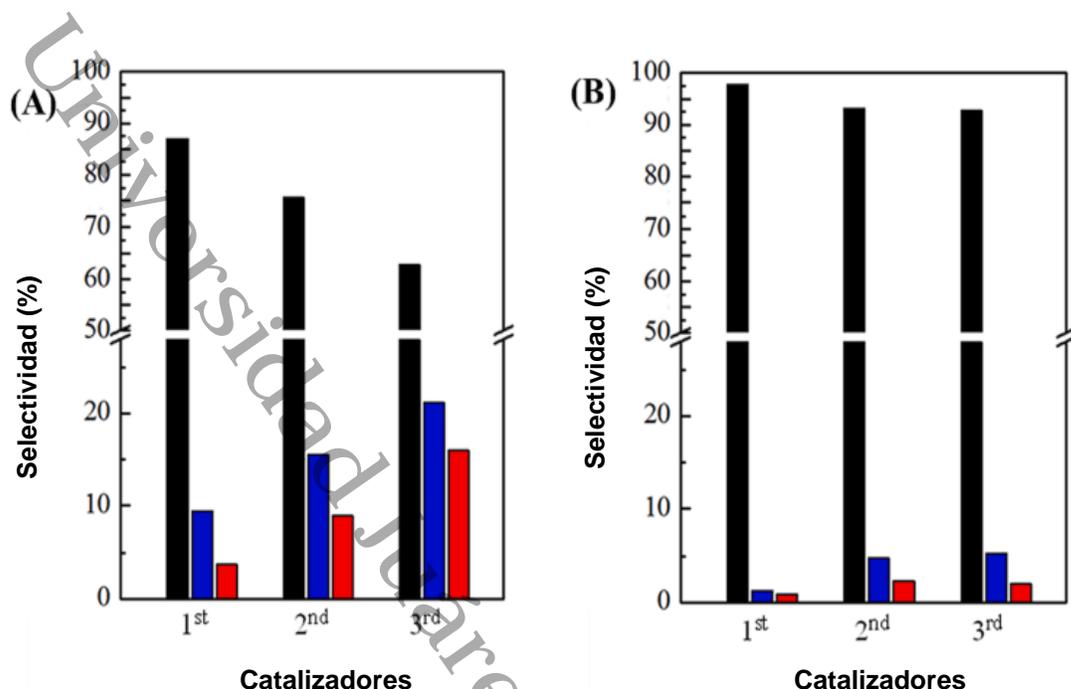


Figura 50. La selectividad de los productos al 30% de conversión de fenol durante las reacciones catalíticas cíclicas de oxidación catalítica vía húmeda de los catalizadores Co₂₀/SBA-15/TMB (A) y Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ (3%) (B): ■ CO₂, ■ Intermediarios (hidroquinona, catecol, p-benzoquinona, o-benzoquinona y ácidos carboxílicos), ■ Polímeros en solución. Condiciones de reacción como en la figura 47.

La selectividad de CO₂ sobre la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% disminuye ligeramente con cada ciclo de reacción. Al mismo tiempo, la selectividad hacia los ácidos carboxílicos y los compuestos polifenólicos aumenta con cada ciclo, observándose un aumento más pronunciado para la formación de ácidos carboxílicos. Para esta muestra, la proporción de selectividad de polifenólicos a ácido carboxílico disminuye en función de los ciclos de reacción. Esta relación se registró como 0.59, 0.52 y 0.39 para el primer, segundo y tercer ciclo de reacción respectivamente. De esto resultan beneficios potenciales al incorporar TiO₂ a los catalizadores para la OCVH del fenol. La incorporación de TiO₂ mantuvo una mayor selectividad a CO₂ y una menor selectividad hacia los ácidos carboxílicos y compuestos polifenólicos.

4.3 Caracterización de catalizadores después de la reacción

Los parámetros texturales de los catalizadores después de la reacción de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% se presentan en la tabla 14. Los valores de d_{poro} y V_{poro} en el catalizador de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% (después de la reacción) reflejan que los valores observados en la muestra calcinada, solo se observó una ligera reducción de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ en la muestra después de la reacción. Por el contrario, la muestra sin TiO_2 ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ después de la reacción) mostró una disminución drástica en sus parámetros texturales. Para esta muestra, el valor de S_{BET} disminuyó en $115 \text{ m}^2/\text{g}$, acompañado de reducciones de hasta 30% y 37% para los valores de d_{poro} y V_{poro} , respectivamente. Estos hallazgos demuestran una influencia significativa del TiO_2 en la estabilidad del catalizador. La muestra de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% mostró cambios mínimos en los parámetros texturales. Esto sugiere que la incorporación de TiO_2 mantuvo efectivamente la estabilidad del catalizador durante ciclos de reacción repetidos.

Tabla 14. Composición química^a y propiedades texturales^b de catalizadores seleccionados después del tercer ciclo de reacción

Catalizadores	TiO ₂ (% en peso)	Co ₃ O ₄ (% en peso)	Lixiviación (%)	S _{BET} (m ² /g)	Pérdida S _{BET} (m ² /g)	D _{poro} (nm)	V _{poro} (cm ³ /g)
Co ₂₀ /SBA-15/TMB	-	12.1	37.6	307	115	11.4	0.4
Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (3%)	2.4	19.2	2.1	294	10	14.5	0.4

^a según lo determinado por ICP-AES.
^b Según lo determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C

La posible lixiviación de la fase activa durante la reacción OCVH en fase líquida se evaluó mediante análisis químico de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% probados en tres ciclos de reacción OCVH (tabla 14). La comparación de los valores de TiO_2 de los catalizadores nuevos y después de la reacción que figuran en las tablas 6 y 14, respectivamente, indica que su contenido de TiO_2 es similar. Por el contrario, al comparar la carga de óxido de cobalto entre las muestras calcinadas y después de la reacción, el contenido de cobalto en el catalizador de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% disminuyó un 2.5%, mientras que el

Co₂₀/SBA-15/TMB mostró una notable disminución en la carga de cobalto del 37.6%. Por lo tanto, el catalizador que contenía TiO₂ mostró una disminución significativamente menor en el contenido de óxido de cobalto en comparación con el catalizador sin TiO₂. Este hallazgo sugiere que la presencia de TiO₂ mejora la interacción de las especies de cobalto con la superficie del catalizador después de la reacción, limitando significativamente la lixiviación de las especies de cobalto en las condiciones de reacción empleadas.

Los patrones de difracción de rayos X de alto ángulo de los catalizadores después de la reacción Co₂₀/SBA-15/TMB y Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% se muestran en la figura 51. Como puede verse, el patrón DRX del catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% muestra los picos de difracción de Bragg bien desarrollados correspondiente al sistema cúbico Co₃O₄ de naturaleza policristalina. Los picos de difracción en 2 Θ de 19.0, 31.27, 36.85 (fuerte), 44.8, 59.36 y 65.24 ° corresponden a las reflexiones (111), (220), (311), (400), (511) y (440), respectivamente, de la fase Co₃O₄ con estructura de espinela (grupo espacial Fd3m; JCPDS 42-1467). Como se esperaba, se produce la transformación de la fase Co₃O₄ en condiciones OCVH, como se deduce del pico en 2 Θ de 61.8 ° correspondiente a (220) reflexión de la fase CoO. Otros informaron sobre la transformación de Co₃O₄ a la fase CoO₂ en condiciones de reacción de evolución de oxígeno (REA)^[95]. Así, suponemos que la fase real en condiciones OCVH podría ser CoO₂ (Co (VI)). De manera similar, además de los picos debidos a la fase Co₃O₄, el patrón de DRX del catalizador después de la reacción exhibió picos de difracción en 2 Θ de 36.6°, 42.6° y 61.8° correspondientes a los planos de red (111), (200) y (220), respectivamente, de CoO cúbico (JCPDS 75-0533). Así, a diferencia del catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%, el patrón DRX del catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB revela la transformación de fase durante la reacción de Co₃O₄ hexagonal a CoO.

Al comparar los picos de difracción de los catalizadores Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% y Co₂₀/SBA-15/TMB, se encontró que el primer catalizador tenía anchos de picos más bajos, lo que indica que este catalizador tenía un tamaño de partícula más alto. El cálculo del tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer indica que el

tamaño de cristal de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% fue de 7.6 y 18.5 nm, respectivamente. Así, en comparación con los catalizadores calcinados, la fase Co_3O_4 del $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ no solo sufre transformación a fase CoO sino que también se produce su redispersión. Por el contrario, los cristales de Co_3O_4 de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% se sintetizaron durante el tiempo de reacción.

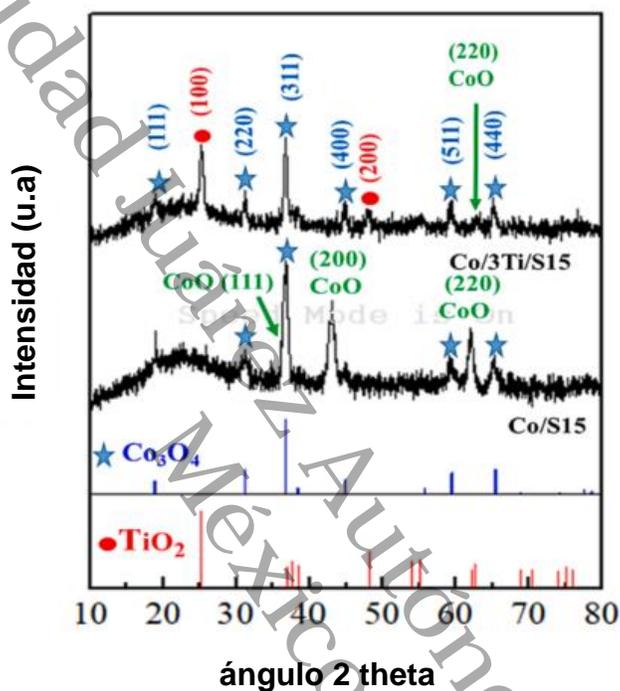


Figura 51. Patrones de difracción de rayos X de alto ángulo de los catalizadores después de la reacción $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%. Las líneas roja y azul corresponden a patrones DRX simulados de la fase anatasa de TiO_2 (tarjeta JCPDS 21-1272) y la fase Co_3O_4 (tarjeta JCPDS 42-1467), respectivamente.

La figura 52 (A) muestra los niveles centrales de Co 2p de los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% después del tercer ciclo de la reacción OCVH. Es de destacar que los niveles centrales de Co 2p revelan una diferencia significativa en los estados de oxidación de cobalto entre las muestras recién calcinadas y aquellas que han pasado la reacción. Como puede observarse, el catalizador que contiene TiO_2 presenta una mayor cantidad de iones Co^{3+} que el catalizador sin TiO_2 . Como las especies de Co^{3+} tienen mayor capacidad para activar y suministrar oxígeno que las especies de Co^{2+} , esto podría explicar la mayor

actividad y estabilidad del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% con respecto al catalizador libre de TiO_2 . La integración de TiO_2 parece ser decisivo para influir en los estados iónicos de cobalto; parece mejorar la estabilidad de las especies Co^{3+} , como lo demuestra su rendimiento sostenido a lo largo de ciclos sucesivos.

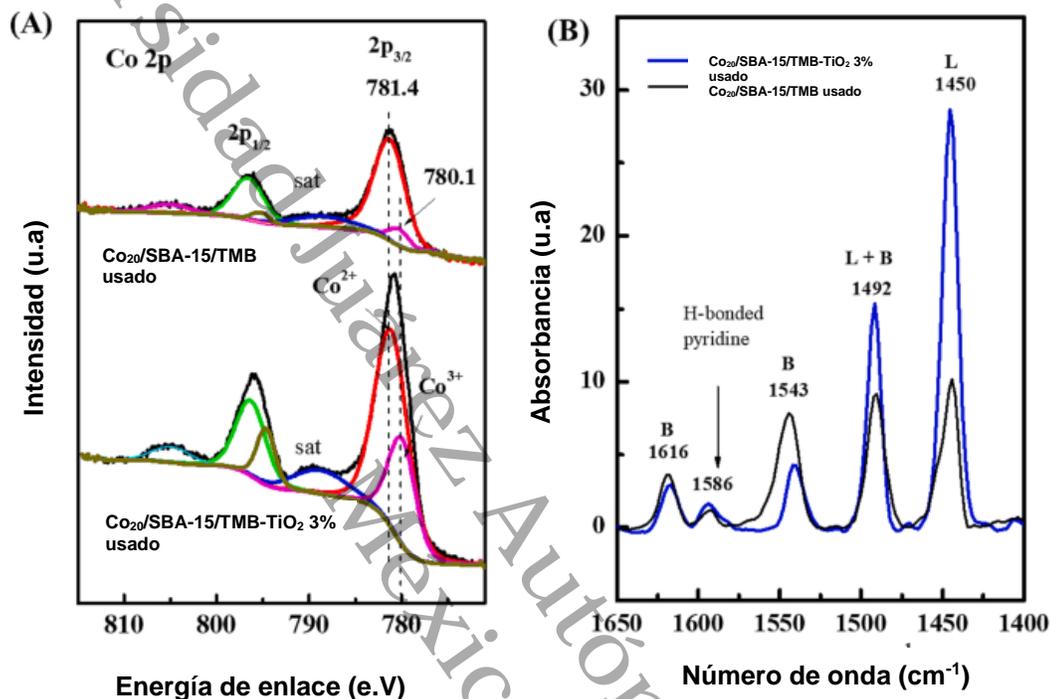


Figura 52. Espectros de niveles centrales de Co 2p (A) y espectros FTIR de absorción de piridina a 100 °C (B) de catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% después del tercer ciclo de reacción OCVH.

La figura 52 (B) muestra los espectros FTIR de adsorción de piridina a 100 °C de los catalizadores después de la reacción de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%, mientras que la tabla 15 presenta sus cantidades correspondientes de los tipos de sitios ácidos de Lewis y Brønsted. Después del tercer ciclo de reacción, los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% exhiben una adsorción de piridina similar a la de los catalizadores calcinados. Se observó una disminución en la acidez total en las muestras después de los ciclos de reacción. Los catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% mostraron una disminución en la acidez total del 38% y 15%, respectivamente, lo que indica la

disminución en la concentración de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted. La acidez tipo Brønsted disminuye un 24.8% para la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB y un 20% para la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%. En contraste, la acidez tipo Lewis disminuyó drásticamente en la muestra sin TiO₂ (aproximadamente 52%), mientras que la muestra Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% mostró solo una disminución del 13%.

La muestra después de la reacción de Co₂₀/SBA-15/TMB mostró una relación L/B de 0.6 (tabla 15), que es aproximadamente un 30% menos en comparación con la muestra calcinada nueva (tabla 11). Por otro lado, la muestra de Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% exhibió un valor de relación L/B de 2.9, aproximadamente un 7% superior al del catalizador calcinado. Una vez más se puede comprobar que el TiO₂ tiene una influencia beneficiosa sobre las propiedades ácidas de las muestras, la pérdida de sitios ácidos fue menos pronunciada en presencia de TiO₂, siendo el aspecto más notable la preservación de la proporción de sitios ácidos de Lewis incluso después de múltiples ciclos de reacción, propiedad que es crucial para determinar la selectividad y el rendimiento de los catalizadores.

Tabla 15. Sitios ácidos Brønsted y Lewis^a de los catalizadores después de la reacción

Catalizadores	Brønsted ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{cat}$)	Lewis ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{cat}$)	Relación Lewis/ Brønsted	Acidez total ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{cat}$)
Co ₂₀ /SBA-15/TMB	1.4	0.8	0.6	2.2
Co ₂₀ /SBA-15/TMB-TiO ₂ (3%)	0.8	2.4	3.0	3.2

^a FTIR de piridina absorbida a 100 °C.

Para evaluar la fuerza de los sitios ácidos, realizamos espectros FTIR dependientes de la temperatura de desorción de piridina para las muestras Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% y Co₂₀/SBA-15/TMB después del tercer ciclo de reacción (*figura S6 de anexos*). La tabla S2 (*anexos*) muestra la evolución de su número de sitios ácidos de Lewis y Brønsted con el aumento de la temperatura de adsorción de piridina. La banda relacionada con la piridina quimisorbida con enlaces de hidrógeno mostró una marcada disminución al aumentar la temperatura de adsorción de piridina, desapareciendo por completo después de la adsorción de piridina a 400 °C (*figura S6 de anexos*). Como se esperaba, un aumento en la temperatura condujo a una menor adsorción de piridina en los sitios ácidos de tipo Brønsted y Lewis, siendo

esta disminución mayor para los sitios ácidos de tipo Lewis. Independientemente de la temperatura de desorción de piridina, la relación de acidez L/B del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% es mayor que la del $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$, lo que sugiere su mayor proporción de sitios ácidos de Lewis, sin embargo, a alta temperatura de 500 °C, el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% muestra una menor adsorción de piridina en los sitios ácidos de Lewis que el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$, lo que indica una menor proporción de dichos sitios ácidos. Por lo tanto, se esperaría una alta concentración de sitios ácidos de Lewis en la superficie del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%, junto con una menor potencia de estos sitios ácidos.

La cantidad de compuestos carbonosos formados se determinó mediante análisis TGA/DTA de los catalizadores después de la reacción realizado en el rango de temperatura de 100 °C a 1100 °C. Antes de evaluar la cantidad de compuestos carbonosos depositados sobre los catalizadores, las muestras se secaron a 500 °C bajo un flujo de argón (99.9%) durante 1 h, con el fin de eliminar posibles hidrocarburos, gases permanentes y agua adsorbida en la superficie de las muestras. Posteriormente, la combustión de los compuestos carbonosos depositados se llevó a cabo calentando gradualmente las muestras en una mezcla de 20% de oxígeno y gas nitrógeno. La pérdida de peso y los perfiles de DTA de los catalizadores se muestran en las figuras 53 (A) y (B), respectivamente.

La muestra sin TiO_2 ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$) exhibe una pérdida de masa mucho mayor debido a la combustión del compuesto carbonoso (23%) que los catalizadores de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% (7%). La alta formación de compuestos carbonosos en la superficie del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ podría explicar su alta disminución en el valor de S_{BET} (115 m^2/g) después del tercer ciclo de reacción (tabla 14). La información sobre el tipo de compuesto carbonoso formado en la superficie del catalizador se obtuvo mediante el análisis de los perfiles DTA, como se muestra en la figura 53 (B). El catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ exhibió intensos picos de DTA a 571 y 752 °C, atribuidos a la combustión del compuesto carbonoso, siendo este compuesto más grafitico al aumentar la temperatura ^[147-148]. Además, se puede observar un pico menor alrededor de los 300 °C en esta misma muestra, que puede

estar asociado con la combustión de especies de carbono adsorbidas, conocidas por ser precursoras de la formación de compuestos carbonosos grafiticos.

La acidez de los catalizadores parece jugar un papel crítico en la formación de compuestos carbonosos. Se observó que los catalizadores con mayor acidez de Lewis (como la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%) mantuvieron un mayor nivel de actividad a lo largo de los ciclos de reacción. Además, la presencia de TiO_2 en el catalizador ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%) no sólo limitó la formación de compuestos carbonosos, sino que también influyó en su tipo, dificultando la formación de compuesto carbonoso más grafitico (duro) y compuesto carbonoso que es más difícil de eliminar y puede provocar la desactivación del catalizador.

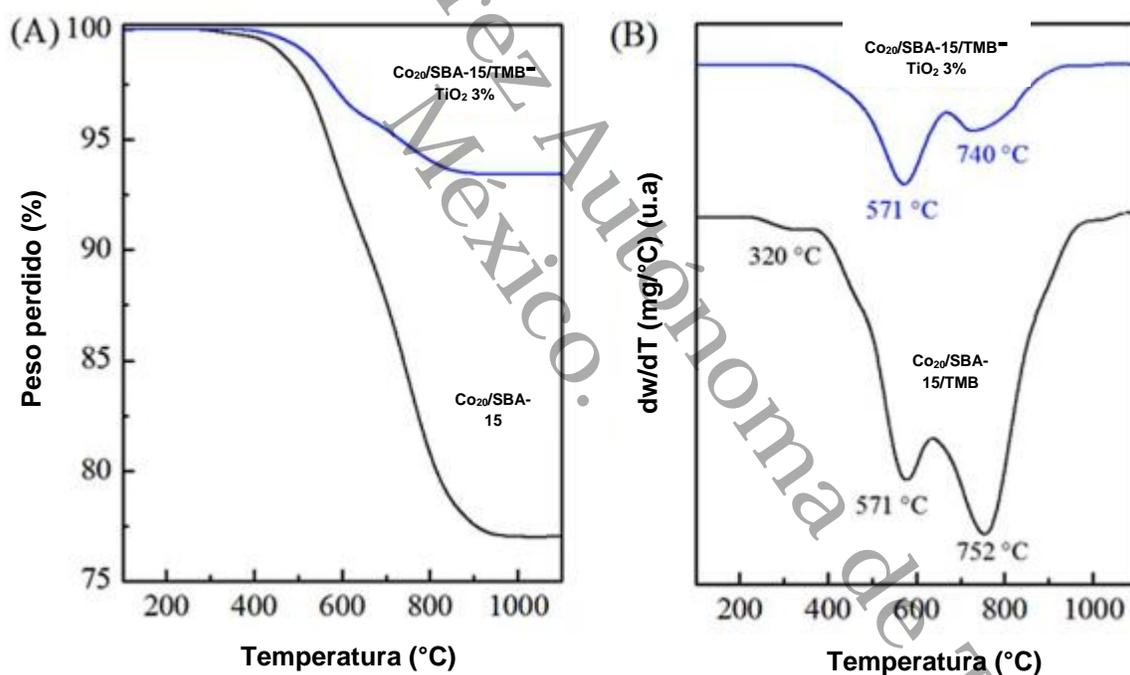


Figura 53. Perfiles TGA (A) y DTA (B) de los catalizadores después de la reacción.

4.4 Correlación actividad-estructura del catalizador

La prueba de actividad demostró el efecto positivo de la incorporación de TiO_2 en el soporte SBA-15/TMB sobre la eficiencia de los catalizadores de cobalto soportados para la eliminación de fenol mediante oxidación catalítica vía húmeda (OCVH). La caracterización del catalizador antes de la reacción mostró que esto se debe a que la presencia de pequeñas nanopartículas de TiO_2 que componen la superficie del sustrato tiene un gran impacto en las propiedades estructurales, texturales y ácidas de los catalizadores y, en consecuencia, en el rendimiento catalítico y la selectividad. Sin embargo, un aumento en la carga de TiO_2 de 3% al 5% en peso condujo a una disminución en la eficiencia de eliminación de fenol del catalizador, lo que indica que la cantidad de TiO_2 es de optimizarse. Esta disminución puede explicarse considerando la posible limitación de la transferencia de masa, de acuerdo con lo observado para los sistemas $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ [149]. De hecho, la caracterización de los soportes y los catalizadores calcinados indica que un aumento de la carga de TiO_2 del 3 al 5% en peso causó el efecto de obstrucción de los poros, como se deduce de la disminución del área de superficie específica BET, el volumen de los poros y diámetro de poros (tabla 6). Además, la capacidad de quimisorción de CO disminuyó (tabla 6) y los patrones de DRX en la (figura S2 de anexos) confirmaron la agregación de partículas de TiO_2 para el soporte SBA-15/TMB- TiO_2 5%. Todos estos factores podrían afectar el contacto del fenol con la fase activa. Dado que esto ocurre a pesar del TOF de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 5% (tabla 13), se podría deducir que el número de fases activas no es un factor promedio que influya en la eficiencia del catalizador para la eliminación de fenol mediante la reacción OCVH.

Es bien sabido que la fuerte adsorción del reactivo/producto sobre la superficie del catalizador puede dificultar la desorción de los productos. En este sentido, la menor fuerza de los sitios ácidos de Lewis de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% con respecto a $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB}$ indica que este catalizador podría tener una adsorción más adecuada, como lo confirma el FTIR de piridina.

La adsorción optimizada de reactivo/producto en la superficie del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% también puede explicar su mayor conversión de fenol, mayor selectividad hacia CO_2 y una disminución en la producción de compuestos intermediarios en comparación con el $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ sin TiO_2 . Esto sugiere que la proporción mantenida de sitios ácidos tipo Lewis en el mejor catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% probablemente contribuye a su mayor actividad catalítica y selectividad, lo que subraya la importancia de las propiedades de acidez en el rendimiento del catalizador. Debido a que el mejor catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% mostró una relación L/B más alta que las otras muestras, está claro que la acidez de Lewis es un factor importante que influye en su actividad. Sin embargo, existen otros factores que podrían contribuir al mejor comportamiento catalítico del $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% en la reacción de la OCVH. Uno de ellos es la inhibición de la formación de la fase CoSiO_4 no deseada para ambos catalizadores con alto contenido de TiO_2 ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%) mientras que esta fase se formó en los catalizadores sin TiO_2 y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 1%. Como consecuencia, se produce la formación de una mayor cantidad de fase activa. Sin embargo, la eficiencia del catalizador en la eliminación de fenol no fue lineal con el aumento de la carga de TiO_2 , y el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% mostró una actividad similar al del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% con mayor contenido de TiO_2 (2.3% frente a 3.95% en peso). En el caso del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% con mayor contenido de TiO_2 , la fuerte adsorción de moléculas de fenol en los sitios Co^{3+} (de XPS) podría explicar su actividad menor a la esperada. Además, la comparación de la banda energética de las muestras de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% y $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5% sugiere fuertemente que la alta eficiencia del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% hacia la degradación del fenol podría estar relacionada con su menor E_{gap} entre los catalizadores estudiados (E_{gap} de 4.1 eV). Por lo tanto, $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% es el catalizador más optimizado para la reacción OCVH.

En este trabajo, encontramos evidencia de que la deposición de TiO_2 en la superficie del soporte SBA-15/TMB puede promover la reducción parcial de especies de Co_3O_4 a especies de CoO . Por lo tanto, ambas especies Co^{2+} y Co^{3+} coexisten en

la superficie de los catalizadores. Debido a la presencia de pares de iones $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ apropiados, la actividad de las moléculas de O_2 aumentó debido a la formación de especies reactivas de oxígeno que afectan la actividad y selectividad de la reacción de oxidación del fenol ^[150]. Cuanto mayor sea el $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ la relación (de XPS) de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3% se puede explicar considerando la promoción por parte del TiO_2 de la reducción parcial de las especies de Co_3O_4 a CoO . La cantidad adecuada de pares iónicos $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ de este catalizador es útil para la activación de moléculas de O_2 para formar especies reactivas de oxígeno ^[151]. Por lo tanto, se puede suponer que, a una temperatura de reacción operativa de 160 °C y 10 bar de presión atmosférica, la fase activa del catalizador podría adsorber oxígeno del aire y crear estados superficiales. A la luz de la influencia favorable del TiO_2 en la estabilidad del catalizador, particularmente observada en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3%, que mantuvo una excelente dispersión y estado electrónico del par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ incluso después del tercer ciclo de reacción, consideramos válido el modelo propuesto por *Deng et al.* ^[150]. En este modelo, se supone que el oxígeno puede adsorberse en la superficie de Co_3O_4 en tres configuraciones distintas. La interacción del oxígeno adsorbido con el fenol debería ser similar a la propuesta para la descomposición de compuestos orgánicos volátiles utilizando catalizadores mesoporosos de Co_3O_4 ^[150]. De manera similar, los catalizadores de cobalto soportados con carbón activado que tienen especies de CoO y Co_3O_4 coexistentes y pares iónicos redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ adecuados mostraron una excelente eliminación de tolueno por oxidación ^[151]. El posible mecanismo de reacción se muestra en la figura 54.

Curiosamente, la formación de subproductos (p-benzoquinona, o-benzoquinona y otros) varió según la presencia de TiO_2 en los catalizadores. La presencia de TiO_2 en los catalizadores inhibió la formación de compuestos fenólicos, particularmente en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15/TMB-TiO}_2$ 3%, y fomentó la formación de compuestos intermediarios hacia la oxidación completa. Aunque no se puede excluir el papel del TiO_2 como eliminador de subproductos, son más importantes los cambios inducidos por el TiO_2 en las propiedades fisicoquímicas del catalizador, que influyen directamente en su comportamiento catalítico. Así, a partir de la correlación

estructura-actividad del catalizador, la reducción de la producción de polímero en solución, así como la inhibición de la lixiviación de la fase activa pueden explicarse considerando factores combinados de la mejora de la dispersión de Co_3O_4 (de la quimisorción de CO), la disminución en el tamaño de partícula de Co_3O_4 (de DRX y MET), la presencia de pares iónicos $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (de XPS) y aumento en la acidez de Lewis (de FTIR de piridina).

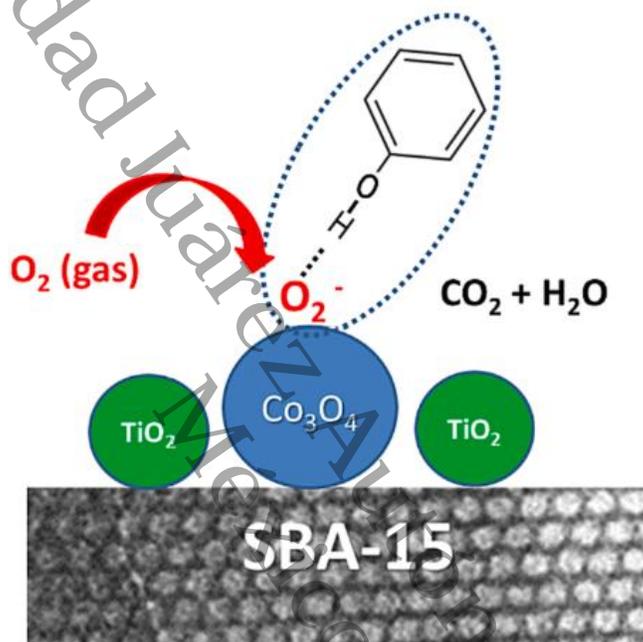


Figura 54. Mecanismo postulado para la reacción del fenol con radicales O_2 adsorbidos en la superficie de la fase Co_3O_4 .

La estabilidad de los catalizadores durante múltiples ciclos de reacción fue otra consideración clave. A diferencia del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%, la muestra libre de TiO_2 ($\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$) experimentó una disminución significativa en la conversión de fenol y la conversión de TOC durante ciclos de reacción sucesivos. Esta observación apoya la hipótesis de que la incorporación de TiO_2 no sólo mejora el rendimiento catalítico, sino que también mejora significativamente la estabilidad del catalizador, haciéndolo más adecuado para operaciones a largo plazo. De hecho, después de 3 ciclos de reacción, el catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% cargado de TiO_2 mostró una mayor conversión de fenol, una mayor

selectividad hacia el CO_2 y una disminución en la producción de compuestos intermediarios en comparación con la muestra de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$ sin TiO_2 . Se propone que la desactivación del catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% podría estar asociada con la reducción parcial de especies de Co_3O_4 a especies de CoO (de XPS), que no pueden reoxidarse eficientemente a Co_3O_4 debido a la movilidad limitada del oxígeno.

El rendimiento catalítico mejorado en la muestra $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3% podría estar relacionado con la mayor estabilidad de sus fases activas ubicadas en la superficie del soporte, como lo confirma la mínima lixiviación de especies de cobalto después de 3 ciclos de reacción consecutivos, además de deberse a las propiedades hidrotérmicas superiores y la resistencia a los ácidos del SBA-15 en comparación con otros materiales de sílice ordenados (por ejemplo, MCM-41). La mayor estabilidad de las fases de Co_3O_4 en la superficie del material SBA-15/TMB- TiO_2 3% se debe a la mayor interacción metal-soporte, inducida por TiO_2 deducida de los experimentos de TPR. En cuanto a la estabilidad del soporte, el estudio de *A. Mikolajczak et al* ^[152] mostraron que la SBA-15 no modificada exhibe estabilidad hidrotérmica hasta 400 °C, que es superior a la temperatura de la reacción OCVH (160 °C). Esto está relacionado con las paredes más gruesas y la estructura regular de la estructura mesoporosa de SBA-15. Después de la deposición de TiO_2 mediante el método post-síntesis, se observó una mejora de la estabilidad hidrotérmica de la SBA-15 ^[152].

La mejora de la conversión de fenol a CO_2 está relacionada con la adición de nanopartículas de TiO_2 , lo que también induce una disminución en la producción de p-benzoquinona, que es un precursor de compuestos poliméricos en solución. Considerando el estudio de FTIR de los catalizadores gastados, la mejora de la conversión de fenol a CO_2 podría estar relacionada con el aumento de los sitios ácidos de Lewis inducido por el TiO_2 , lo que disminuye la producción de p-benzoquinona, que es un precursor de compuestos poliméricos en solución. Muchos informes proponen que la adsorción disociativa de fenol en sitios ácidos de Lewis conduce a la realización de protones que pueden descansar en el sitio básico

adyacente ^[153-154]. Por lo tanto, cabe señalar que cuando el fenol se adsorbe disociativamente en el sitio ácido de Lewis, el plano del anillo aromático se inclina hacia la superficie del catalizador. Por lo tanto, cuando el anillo gira alrededor del eje del enlace oxígeno cobalto-fenol, podría haber muchos obstáculos estéricos para la formación de subproductos. Por tanto, se puede suponer que en tal situación debería favorecerse la formación de metanol.

Además, la acidez de Lewis facilita la orto-oxidación del fenol favoreciendo la formación de hidróxilos ^[152,155]. Como consecuencia de la formación de o-benzoquinona, se favorece la ruta de oxidación de la reacción OCVH, lo que conduce a la producción de CO₂ y H₂O ^[156]. Curiosamente, la formación de subproductos (p-benzoquinona, o-benzoquinona y otros) varió en función de la presencia de TiO₂ en los catalizadores. La presencia de nanopartículas de TiO₂ en la superficie del soporte inhibió la formación de ácidos carboxílicos y compuestos polifenólicos, especialmente en la muestra de SBA-15/TMB-TiO₂ 3%, favoreció la oxidación completa de los compuestos intermediarios a CO₂. En este sentido, se han aportado nuevos conocimientos para el desarrollo de catalizadores eficientes para la reacción OCVH, que permitan el tratamiento eficiente de aguas residuales industriales.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró de manera exitosa sintetizar en forma reproducible el material mesoporoso ordenado tipo SBA-15. Mediante su caracterización fisicoquímica, se confirmó que se trata de un material mesoporoso ordenado con estructura hexagonal en dos dimensiones ($p6mm$), con elevada área específica, distribución estrecha de poros y morfología típica de este material.

Al adicionar el TMB se aumentó el diámetro de poro 100 % y volumen de poro 27 %, los valores fueron de 17.18 nm y 0.97 cm³/g respectivamente. La SBA-15/TMB con un diámetro de poro más grande tenía un volumen de poro superior, mientras que la SBA-15 con el diámetro de 8.53 nm proporciona área específica más alta de 835 m²/g.

Las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno (N₂) de todos los soportes y catalizadores fueron de tipo IV y el lazo de histéresis de estos materiales fue H1 de acuerdo con la IUPAC, y la distribución de los poros evidencian una distribución unimodal. Sin embargo, en los catalizadores modificados con TMB (SBA-15/TMB) el lazo de histéresis es distinto: es de tipo H2, lo que nos indica que se tienen poros no cilíndricos conocidos como poros en forma de tintero de McBain.

Los resultados de Rayos X a alto y bajo ángulo, indican que el soporte mesoporoso (SBA-15), presenta una estructura hexagonal en 2D característica de los materiales mesoporosos ordenados ($p6mm$) y al impregnar cobalto la estructura no se deforma, lo que nos indica que estos materiales presentan alto grado de simetría hexagonal después de la calcinación a 350 °C, se muestra además que se tiene una buena estabilidad hidrotérmica. Sin embargo, cuando se agrega hierro el sistema de poros no ha sido dañado, solo ha desaparecido el orden en el espacio, debido al tamaño de partículas grandes que tapan los poros de la SBA-15, por lo que no hay buena actividad catalítica. A alto ángulo, en muestras calcinadas y reducidas con hidrógeno se tiene hierro metálico, en el catalizador Fe₂₀/SBA-15/TMB, debido a la temperatura a la cual se redujo (750 °C), y en el catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB se observan las fases de óxidos de cobalto (Co₃O₄) por la calcinación que se tuvo a

Conclusiones y recomendaciones

350 °C. Por otra parte, los DRX's de la SBA-15 modificada con TiO₂ y TMB sólo es evidente un hombro a 23° que corresponde a la sílice mesoporosa y se observan también otros picos a 26°, 38°, 48° y 55° que corresponden a una de las fases de TiO₂ como la anatasa.

En los XPS la incorporación de TiO₂ induce varios efectos notables sobre el tipo de fases formadas y estados electrónicos del cobalto soportado en los catalizadores. Específicamente, el TiO₂ suprime la formación de la fase CoSiO₄ inactiva, amplifica la formación de defectos superficiales y favorece la creación de especies de cobalto metálico.

El soporte se modificó con una pequeña cantidad de TiO₂ (1, 3 y 5 % en peso) lo que mejoró la eliminación de fenol de las aguas residuales a través de la reacción de oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) sobre los catalizadores soportados de espinela de Co₃O₄. El catalizador modificado con TiO₂ mostró una actividad catalítica y una estabilidad mejorada en comparación con el catalizador Co₂₀/SBA-15/TMB sin TiO₂. Esta mejora se debió a los factores combinados inducidos por TiO₂, como una mayor dispersión de Co₃O₄, un menor tamaño de partícula de Co₃O₄, una inhibición de la formación de fases de CoSiO₄, una mayor acidez de Lewis, una banda prohibida de energía más pequeña y una fase más activa con una alta concentración de pares de iones redox Co²⁺/Co³⁺.

El TiO₂, reconocido por su conductividad superior en la relación con el SiO₂, ayuda a reducir la energía de banda prohibida del SBA-15 cuando se utiliza para modificar superficies. Esta disminución en la energía de la banda prohibida se debe, en parte, a su conductividad y también surge de defectos en la estructura cristalina, predominantemente relacionados con vacantes de oxígeno, que potencialmente resultan en variaciones y efectos en los pares iónicos redox Co²⁺/Co³⁺.

El paso que controla la velocidad de la reacción OCVH sobre catalizadores basados en espinela de Co₃O₄ fue la formación de catecol y o-benzoquinona. La producción de estos productos mejoró con respecto a los catalizadores modificados con TiO₂.

Conclusiones y recomendaciones

El mejor catalizador $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%, más activo y selectivo hacia el CO_2 , fue reciclado hasta tres veces sin pérdida considerable de actividad.

RECOMENDACIONES

En la síntesis de los catalizadores para la reacción de OCVH, los estudios de reactivación de los catalizadores y la cuantificación de los metales juegan un papel importante y debe ser considerado para obtener catalizadores resistentes a la desactivación y lixiviación.

En cuanto a los catalizadores con hierro abre otras posibilidades para evaluarlos en procesos de tipo fenton para la remoción de contaminantes.

Poder probar estos catalizadores como tratamientos en la eliminación de fenol en efluentes reales.

Además, utilizar estos catalizadores en la degradación de otras moléculas contaminantes en la reacción de OCVH.

REFERENCIAS CITADAS

- [1] R. G. K. A. V. C. P. V. D. Singh, «Bio-inspired remediation of wastewater: A contemporary approach for environmental clean-up,» *Curr. Res. Green Sustain. Chem*, vol. 5, nº 100261, 2022.
- [2] A. I. Z. K. M. A. A. H. K.A. Mohamad Said, «A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.*,» vol. 51, pp. 257-289, 2021.
- [3] M. M. G. B. M.P. Rayaroth, «Advanced oxidation processes for the removal of mono and polycyclic aromatic hydrocarbons,» *A review. Sci. Total Environ*, vol. 857, nº 159043, 2023.
- [4] M. K. A. S. Sushma, «Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review,» *J. Environ. Manage*, vol. 228, pp. 169-188, 2018.
- [5] J. B. T. N. C. M. T.J. Makatsa, «Catalytic wet air oxidation of phenol: Review of the reaction mechanism, kinetics, and CFD modeling,» *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, vol. 51, pp. 1891-1923, 2021.
- [6] C. I. G. D. F. G. T. L. S. F. Arena, «A mechanistic assessment of the wet air oxidation activity of MnCeOx catalyst toward toxic and refractory organic pollutants,» *Appl. Catal. B: Environ*, vol. 144, pp. 292-299, 2014.
- [7] R. O. J. F. X. Z. N. Z. X. H. G. P. Q. Z. H. L. B. C. H. Shan, «Developing Pt-M/C catalyst (M=Pb, Cu) for efficient catalytic wet air oxidation of phenol wastewater under mild conditions,» *J. Environ. Chem. Eng*, vol. 11, 2023.
- [8] X. Z. H. L. B. C. S. Y. N. Z. Z. Y. J. Z. B. C. J. Fu, «Enhancing electronic metal support interaction (EMSI) over Pt/TiO₂ for efficient catalytic wet air oxidation of phenol in wastewater,» *Hazard. Mater*, vol. 426, nº 128088, 2022.
- [9] S.-K. I. K.-H. Kim, «Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review,» *J. Hazard. Mater*, vol. 186, pp. 16-34, 2011.
- [10] F. L. Y. C. D. L. Y. L. L. X. X. L. X. S. Q. Q. Q. C. X. Feng, «Boosting total oxidation of propane over CeO₂@Co₃O₄ nanofiber catalysts prepared by

- multifluidic coaxial electrospinning with continuous grain boundary and fast lattice oxygen mobility,» *J. Hazard. Mater*, vol. 406, nº 124695, 2021.
- [11] M. A. L. J. P. J. T.-T. D. D. I. C. R. I. C.-L. J. B. H. Pérez-Vidal, «Co/SBA-15 modified with TMB in the degradation of phenol,» *J. Appl. Res. Technol*, vol. 16, nº 422-436, 2018.
- [12] W. X. S. W. Z. R. J. D. P. G. W. Tang, «Boosting catalytic propane oxidation over PGM-free Co₃O₄ nanocrystal aggregates through chemical leaching: a comparative study with Pt and Pd based catalysts,» *Appl. Catal. B Environ*, vol. 226, nº 585-595, 2018.
- [13] F. A. I. R.] J. Andas, «Sol-gel derived mesoporous cobalt silica catalyst: Synthesis, characterization and its activity in the oxidation of phenol,» *Appl. Surf. Sci*, vol. 315, pp. 154-162, 2014.
- [14] J. H. K. C. G. Z. H. X. H. Xia, «Toluene oxidation removal from air over CoxOy/AC catalyst,» *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 44, nº 371-380, 2023.
- [15] X. Z. Y. Y. H. Song, «Catalytic wet air oxidation of phenol over Codoped Fe₃O₄ nanoparticles,» *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15 (8), nº 1856, 2013.
- [16] G. T. J. N. L. S. F. Arena, «Optimization of the MnCeOx system for the catalytic wet oxidation of phenol with oxygen (CWAO),» *Appl. Catal. B Environ*, vol. 85, pp. 40-47, 2008.
- [17] Z. K. A. G. F. M. M. Triki, «Preparation and characterization of CeO₂TiO₂ support for Ru catalysts: Application in CWAO of p-hydroxybenzoic acid,» *Micro. Mesopor. Mater*, Vols. %1 de %2117 (1-2), nº 431-435, 2009.
- [18] G. L. A. C. G. D. A. J. B. J. G. T. A. Espinosa de los Monteros, «Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides,» *Catal. Today*, vol. 258, pp. 564-569, 2015.
- [19] C. O. S. K. J. S. G. Almohammadi, «Ti-doped SBA-15 catalysts used in phenol oxidation reactions,» *ACS Omega*, vol. 5 (1), nº 791-798, 2020.
- [20] D. Y. L. Chico, Fe/SBA-15 modificado con titanía y alúmina en la reacción de Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol, Cunduacan, 2018.

- [21] S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas y M. Thommes, «Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density,» Springer, 2004.
- [22] J. R. C. V. Chiola.Vanderpool, US Patente 3 556 725, 1971.
- [23] H. C. R. D. F. Di Renzo, Microp and Mesop. Mat., 1997.
- [24] T. S. K. K. K. B. T. Yanagisawa, Chem Soc Jpn, vol. 63, nº 988, 1990.
- [25] M. L. W. J. T. J. V. J. B. C.T. Kresge, Nature, vol. 359, nº 710, 1992.
- [26] H. S. S. W. H. M. A. M. O. T. Pradeep Shukla, «Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment,» Catalysis Today, vol. 175, pp. 380-385, 2011.
- [27] V. J. M. a. S. W. K. Suranjana V. Mayani, «Catalytic Oxidation of Phenol Analogues in Aqueous Medium Over Fe/SBA-15,» Bull. Korean Chem. Soc, vol. 33, nº 9, 2012.
- [28] F. A. N. F. M. G. F. Jocielys Jovelino Rodrigues, «Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis,» Elsevier, vol. 468, nº 32-37, 2013.
- [29] M. L. T. C. Guolin Jing, «Progress of catalytic wet air oxidation technology,» Arabian Journal of Chemistry, vol. 9, nº S1208–S1213, 2016.
- [30] W. I. T. X, Catalysis Today, vol. 51, nº 233, 1999.
- [31] C. A, Chem. Rev, vol. 97, nº 2373, 1997.
- [32] J. V. G. R. L.-M. M. M. Aguado J., Catalysis Today, vol. 75, nº 95, 2002.
- [33] M. G. O. C. a. B. Y. A. Ü. M. y. T. D. Akca, «"Synthesis and characterization of Co-Pb/ SBA-15 mesoporous catalysts",» J. Phys , vol. 29, nº 287-293, 2005.
- [34] M. S. Wei W., Journal of Non-Crystalline Solids, pp. 153-157, (2006).
- [35] T. V. L. L. B. M. C. Benamor, «Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. Micropor. Mesopor. Mat.,» vol. 153, pp. 100-114, (2012).

- [36] Y. W. X. S. Z. G. Q. T. Q. Z. Q. W. H. Wang, *Catalysis Today*, n° 155-161, pp. 93-95, 2004.
- [37] J. T. X. Xi, *Electrochimica*, vol. 50, n° 5293-5304, 2005.
- [38] M. G. O. Can y B. Y. A. Ü. M. y. T. D. Akca, «Synthesis and characterization of Co-Pb/SBA-15 mesoporous catalysts,» *J. Phys*, vol. 29, pp. 287-293, 2005.
- [39] N. K. A. M. T. y. B. J. Raman, «Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas,» *Chem. Mater*, vol. 8, n° 1682-1701, 1996.
- [40] J. F. Q. H. N. M. G. F. B. C. G. Zhao D.Y., *Science*, n° 548, p. 279, 1998.
- [41] Y. N. M. T. Y. y. O. Y. Wang, «Synthesis of SBA-15 with different pore sizes,» *Catalysis today*, n° 3-9, p. 68, 2001.
- [42] D. G. G. B. F. C. D. Z. N. M. Q. H. J. F. P. Y. D. P. D. M. W. L. J. G. H. F. y. P. S.-W. Stucky. Patente US2007/0256978A1, 2007.
- [43] N. P. Z. M. J. y. C. V. Arellano, «Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela,» *Ciencia* 16, vol. 2, pp. 226-233, 2008.
- [44] S. J. M. Esparza, «Estudio Experimental y Numérico de procesos desorción de N₂ en sólidos porosos modelo,» Tesis DOCTORAL para obtener el grado de doctor en ciencias (Química), Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F, 2007.
- [45] W. J. F. J. M. J. B. W. y. C. H. Comerford, «Mesoporous Structured Silica – An improved catalyst for direct amide synthesis and its application to continuous flow processing,» *Arkivoc*, pp. 282-293, 2012.
- [46] P. S. H. W. S. M. H. y. T. M. Shukla, «Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment,» *Catalysis Today*, vol. 175, p. 380–385, 2011.
- [47] E. M. S. S. H. A. H. T. M. y. W. S. Saputra, *Catalysis Today*, vol. 190, pp. 68-72, 2012.

- [48] F. F. Runge, ("Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation" (On some products of coal distillation), *Annalen der Physik und Chemie*. Runge names phenol "Karbolsäure" (coal-oil-acid, carboic acid). Runge characterizes phenol, vol. 31, 1834, pp. 65-78, 69.
- [49] A. Laurent, "Mémoire sur le phényle et ses dérivés" (Memoir on benzene and its derivatives), *Annales de Chimie et de Physique*. Laurent names phenol "hydrate de phényle" and "l'acide phénique", vol. 3, 1841, pp. 198, 195-228.
- [50] PubChem, US National Library of Medicine, 2023.
- [51] R. M., «Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: degradation, desmineralization and biodegradability enhancement. Tesis Doctoral. Universitat of Barcelona, España.,» (2003). [En línea]. Available: http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UB/UAVAILABLE/TDX-0718103-115659/TOL208.pdf.
- [52] A. f. T. S. a. D. R. (ATSDR), Toxicological Profile for Phenol, Atlanta, GA: U.S: Health Service, 2008.
- [53] M. W. H. J. Z. L. P. H. X.Q. Wang, Elsevier B.V. , (2004).
- [54] F. C. E. S. V. García-Ochoa, «Oxygen transfer and uptake rates during xanthan gum production,» *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 27, nº 680, 2000.
- [55] A. M. S. Arias, Oxidación catalítica de Fenol empleando un subproducto de la industria metalmeccánica como catalizador, Colombia, 2017, p. 12.
- [56] R. R. Raya, Materiales TiO₂ /SiO₂ sintetizados mediante sol-gel, Morelia: Tesis, 2010.
- [57] T. M. T. B. A. B. C. Beck, *J. Catalysis*, nº 428, p. 204, (2001).
- [58] W. Choi, «Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications,» *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 10 (1), pp. 16-28, 2006.
- [59] J. M. Z. Z. L. Q. H. Cheng, *Chem Mater.*, vol. 7, pp. 663-671, (1995).
- [60] P. S. C. A. R. P. V. C. O. Mendoza, «Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes,» *Revista Mexicana de Física*, pp. 12-16.

- [61] G. B. S. R. C. A. L. Busca, «Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 160, nº 268-288, 2008.
- [62] M. L. S. Á. J. C. J. Gonzáles - Muñoz, «Recovery of phenol from aqueous solutions by pertraction,» *Journal of Membrane Science*, vol. 213, nº 181-193, 2003.
- [63] J. G. S. C. A. P. E. Bravo, «Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación,» *Revista Virtualpro*, vol. 35, nº 259 - 264, 2004.
- [64] U. U. S. Environmental Protection Agency, Priority pollutants and toxic pollutants under the clean water act. Code of Federal Regulations at 40 CFR 401.15 Part 423, Appendix A, United States of America, 1980.
- [65] P. E. y. d. C. D. 2455/2001/CE, "Por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE", 2001.
- [66] G. C. Benali M., *Journal of Env. Eng. Sc.*, vol. 6, pp. 543-552, (2007).
- [67] Zimmermann, U.S. Patent 2665249, (1950).
- [68] B. F. M. D. R. F. Kolaczowski S.T., *Process Safety and Environmental Protection.*, nº 75, pp. 257-265, (1997).
- [69] S. P. G. C. F. F. P. Lanzafame, «Synthesis and characterization of Co-containing SBA-15 catalysts,» *J Porous Mater*, vol. 14, nº 305–313, 2007.
- [70] S. R. H. Z. J.-M. T. J. B. S. V. L. Xiang, «Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co-condensation routes,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, nº 1175–1184, 2009.
- [71] J. C. J. R. A. Quintanilla, «Hydrogen peroxide-promoted-CWAO of phenol with activated carbon,» *Elsevier*, vol. 93, nº 339–345, 2009.
- [72] Y. S. S. W. C. D. S. Y. Pan Gao, «Fe₂O₃-CeO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the catalytic wet air oxidation (CWAO) of cationic red GTL under mild reaction conditions,» *Springer Nature*, vol. 12, nº 8, 2018.

- [73] A. L. J. P. J. T.-T. D. D. I. C.-R. I.-L. B. H. Pérez-Vidala, «Co/SBA-15: EFFECT OF PORE SIZE IN THE DEGRADATION OF PHENOL,» Journal of Applied Research and Technology, vol. 16, nº 422-436, 2018.
- [74] K. G. P. K. J. J. K. H. S. J. Masende Z.P., Applied Catalysis B: Environmental, nº 41, pp. 247-267, 2003.
- [75] V. J. S. W. Suranjana V.M., Korean Chem Soc. Vol 33, N. 9, 3009., 2012.
- [76] D. I. M. A. B. J. J. D. D. Keav S., Catalysis B: Environmental, pp. 150-151, 402-410, 2014.
- [77] H. V. B. O. G. M. K.-B. a. J. U. Jordan W., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley-VCH Verlag), (2002).
- [78] J. D. T. B. Brown V.M., Water Res, vol. 1, p. 587, (1967).
- [79] C. F. E. Clayton George. D., Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 4th ed.; John Wiley & Sons Inc, New York 2A, p. 132, (1994).
- [80] J. F. Q. H. N. M. G. F. B. C. G. Zhao D.Y., Science, nº 548, p. 279, 1998.
- [81] A. V. Flodström K., «Microp. and Mesop. Mat,» pp. 59, 167-176, 2003.
- [82] J. F. Q. H. N. M. B. C. G. S. D. Zhao, J. Am. Chem. Soc, vol. 120, nº 6024-6036, 1998.
- [83] W. L. M. C. R. Pitchumani, Catal. Today, vol. 105, nº 618-622, 2005.
- [84] O. A. Garcia, Tesis: Estudio de las propiedades texturales y estructurales de la titania mesoporosa con aplicaciones fotocatalíticas, Morelia, Michoacán, 2013.
- [85] E. P. & T. E. Brunauer S., Journal of the American Chemical Society., nº 60, pp. 309-319., (1938).
- [86] J. G. & H. P. Barret P., Journal of the American Chemical Society., nº 73, pp. 373-380, (1951).
- [87] L. K. D.H. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, IUPAC, 2001.

- [88] L. C. C. Martha Leticia Hernández Pichardo, Caracterización de catalizadores, vol. 41, Mexico, 2014.
- [89] J. Spence, de High-Resolution Electron Microscopy., New York, Oxford University Press, 2003.
- [90] J. Tauc, «Amorphous and liquid semiconductor,» Plenum Press, New York, pp. 159-172, 1974.
- [91] C. Emeis, «Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts,» J. Catal. 141, Vols. %1 de %2347-354, 1993.
- [92] S.-S. L. C.-H. W. S.-H. C. I.-P. Chen, «CWAO of phenol using CeO₂/γ-Al₂O₃ with promoter-effectiveness of promoter addition and catalyst regeneration,» Chemosphere, vol. 66, nº 172-178, 2007.
- [93] F. S. K. S. A. F. C. B. J. F. A. F. S. P. G. F. N. G. R. Marques, «Sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: preparation, characterisation and catalytic performance,» Appl. Catal. b: Environ, vol. 101, nº 306–316, 2011.
- [94] K. S. M. M. R. M. A. F. C. B. J. F. A. F. S. P. G. F. F. Stüber, «Sewage sludge based carbons for catalytic wet air oxidation of phenolic compounds in batch and trickle bed reactors,» Appl. Catal. b: Environ, vol. 110, nº 81-89, 2011.
- [95] S. L. C.-S. H. H. C. X. H. A. Moysiadou, «Hu, Mechanism of oxygen evolution catalyzed by cobalt oxyhydroxide: cobalt superoxide species as a key intermediate and dioxygen release as a rate-determining step,» J. Am. Chem. Soc, vol. 142, nº 11901–11914, 2020.
- [96] E. D. H. R. P. R. R. J. y. S. T. Sing K.S.W, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,» Pure and Applied Chemistry , pp. 603-619, 1985.
- [97] Q. M. D. I. y. S. G. Huo, «Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials,» Chem. Mater, pp. 1147-1160, 1996.
- [98] S. y. P. R. Hitz, «Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts,» Journal of catalysis, vol. 168, nº 194-206, 1997.

- [99] M. y. J. M. Kruk, «Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve poresize analysis using nitrogen adsorption measurements,» *Langmuir*, vol. 13, nº 6267-6273.
- [100] M. y. S. F. Thieme, «Preparación de un alta área de superficie de titanio mesoporoso fosfato a través de una ruta tensioactivo no iónico,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, nº 193-200, 1999.
- [101] D. H. y. S. S. Everet, «Structure and Properties of Porous Materials,» Colston Research Society. Butterworths Symposium, London, pp. 10, 389, 1958.
- [102] S. y. S. K. Gregg, «Adsorption, surface area and porosity,» Academic Press. London and New York, nº 121-194, 1967.
- [103] G. P. M. T. G. y. V. B. Leofanti, «Surface area and pore texture of catalysts,» *Catal. Today*, vol. 4, nº 207-219, 1998.
- [104] J. H. Y. S.-W. P. y. Z. D. Lettow, «Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas,» *Langmuir*, vol. 16, nº 8291-8295, 2000.
- [105] A. S. E. D. J. P. P. J. I.-B. I. y. V.-R. M. Doadrio, «Mesoporous SBA-15 HPLC evaluation for controlled gentamicin drug delivery,» *Journal of Controlled Release*, vol. 97, nº 125-132, 2004.
- [106] H. K. A. T. S. W. G. V. V. y. P. N. G. Jaladi, «Effect of pore diffusional resistance on biocatalytic activity of Burkholderia cepacia lipase immobilized on SBA-15 hosts,» *Chemical Engineering Science*, vol. 64, nº 1474-1479, 2009.
- [107] N. G. A. C. T. D. R. y. F. Calin, «Epoxy-functionalized large-pore SBA-15 and KIT-6 as affinity chromatography supports,» *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, nº 199-206, 2010.
- [108] C. Y.-T. C. J.-J. L. y. S. C. Shih-Yuan, «Tuning pore diameter of platelet SBA-15 materials with short mesochannels for enzyme adsorption,» *J. Mater. Chem*, vol. 21, nº 5693, 2011.
- [109] P. L. W. Z. D. Y. P. C. B. y. S. G. Schmidt-Winkel, «Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows,» *J. Am. Chem. Soc*, vol. 121, nº 254-255, 1999.

- [110] J. Z. H. M. D. C. Y. B. X. K.-H. A. P. N. y. S. D. Sun, «Alkenes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores,» Chem.Comm, nº 5343-5345, 2005.
- [111] E. C. J. M. y. O. M. Johansson, «Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores,» Materials Letters, vol. 63, nº 24-25, 2129-2131, 2009.
- [112] R. G.-N. J. G.-M. M. T. K.A. Cychoz, «Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials,» Chem. Soc. Rev. 46, vol. 389, 2017.
- [113] Y. C. I. D. Y. Awoke, «Controlling particle morphology and pore size in the synthesis of ordered mesoporous materials,» Molecules, 25, nº 4909, 2020.
- [114] P. L. W. Z. D. Y. P. C. B. y. S. G. Schmidt-Winkel, «Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows,» J. Am. Chem. Soc, vol. 121, nº 254-255, 1999.
- [115] J. H. Y. S.-W. P. y. Z. D. Lettow, «Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas,» Langmuir , vol. 16, nº 8291-8295, 2000.
- [116] E. C. J. M. y. O. M. Johansson, «Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores,» Materials Letters, vol. 63, nº 2129-2131, pp. 24-25, 2009.
- [117] J. Tauc, «Amorphous and liquid semiconductor, Plenum Press,» pp. 159-172, 1974.
- [118] G. K. A. C. J. M. J. Taghavimoghaddam, «Catal. A - Chem.,» pp. 277, 379, 2013.
- [119] D. S. J. L. Q. y. S. G. Zhao, «Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15,» Chem. Mater, vol. 12, nº 275-279, 2000.
- [120] M. y. H. L. S. a. M. J. Chao, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, nº 387-394, 2002.
- [121] L. M. M. R. A. L. B. y. G. J. Sierra, «Synthesis of Micron Sized Particles of Mesoporous Silica from TriBlock Surfactants in Presence of Fluoride, Usable as Stationary Phases in HPLC,» Studies in Surface Science and Catalysis

- Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, vol. 154, nº 573-580, 2004.
- [122] K. Y. P. G. S. y. N. G. Amit, «Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles,» *Journal of Chromatography A*, vol. 1122, nº 13–20, 2006.
- [123] M. E. Björk, «Mesoporous Building Blocks– Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Particles and Films. Tesis, Linköping Studies in Science and Technology,» nº 1542, 2013.
- [124] G. V. G. R. y. M. J. Calleja, «Síntesis y aplicación de materiales mesoestructurados: experiencia del grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la universidad Rey Juan Carlos.,» *Anales de la Real Sociedad Española de Química.*, vol. 4, nº 31-42, 2003.
- [125] F. W. Y. Z. K. W. Z. X. X. Z. M. L. M. L. X. Z. L. Jiang, «Two-step synthesis of Ti-rich surface TS-1 with controllable microenvironment of titanium species,» *Appl. Catal. A. Gen.*, vol. 651, nº 119023, 2023.
- [126] R. A.-B. A. K. Z.H. Mahmoud, «Modified anatase phase of TiO₂ by WO₃ nanoparticles: Structural, morphology and spectral evaluations,» *Mater. Today*, vol. 61, nº 022) 799-804, 2022.
- [127] A. T. N. Narang, «Studies on titanium oxide core, transparent polymer shell nanocomposite,» *Mater. Today*, vol. 71.74, p. 37, 2021.
- [128] M. A. M. V. A.S. Diez, *J. Brazil. Chem. Soc.*, nº 1542, p. 26, (2015).
- [129] H. T. H. B. F. G. G. M. F. L. J. R. S. S, *Appl. Phys.*, vol. 75, nº 2945, 1994.
- [130] W. S. Y. Li, «Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides,» *Chem. Soc. rev.*, vol. 43, nº 1543, 2014.
- [131] M. L. C. H. X. S. L. G. B. H. Y. M. Y. Z. D. Han, «Uniformly stable hydroxylated cobalt(II) silicate species embedded within silicalite-1 zeolite for boosting propane dehydrogenation,» *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 352, nº 112516, 2023.
- [132] G. B. P. R. J. M. J. V. J. H. Rojas, «Fierro, Citral hydrogenation over Ir/TiO₂ and Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts,» *Catal. Today*, nº 699–705, pp. 133-135, 2008.

- [133] M. C. J. F. J. P.-P. T. Blasco, «X-Ray photoelectron spectroscopy of Ti-Beta zeolite,» *J. Microporous Mater.* 3, Vols. %1 de %2259-263, 1994.
- [134] G. B.-B. J. C.-a. M. d. F. W. W. J. R. J. F. M.C. Capel-Sanchez, «Grafting Strategy to Develop Single Site Titanium on an Amorphous Silica Surface,» *Langmuir* 25, vol. 7148, nº <https://doi.org/10.1021/la900578u>, 2009.
- [135] X. C. Y. L. S. K. L. B. L. J. I- Khan, «Synthesis of Ni²⁺ cations modified TS-1 molecular sieve nanosheets as effective photocatalysts for alcohol oxidation and pollutant degradation,» *Chinese J. Catal.* 41, Vols. %1 de %21589-1602., nº 10, 2020.
- [136] W. S. P. S. K. B. J.F. Moulder, «Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data; Physical Electronics: Eden Prairie,» 2000.
- [137] L. L. A. G. R. S. M.C. Biesinger, «Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,» *Appl. Surf. Sci.* 257, vol. 887–898, 2010.
- [138] J. C. P. A. M. G. J. L. B. P. J. F. B. Egia, «Surface properties and hydrocracking activity of NiMo zeolite catalysts,» *Appl. Catal. A Gen.* 169, Vols. %1 de %237-53, 1998.
- [139] X. Y. S. D. Hu Longxing., «An easily recyclable Fe/SBA-15 catalyst: Heterogeneous activation of peroxy monosulfate for the degradation of phenol in water.,» *Applied Catalysis B. Environmental*, vol. 102, pp. 19-26, 2011.
- [140] H. S. G. a. H. T. Ohta, «Liquid-phase oxidation of phenol in a rotating catalytic basket reactor,» *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 19, nº 180-185, p. 2, 1980.
- [141] T. J. P. J. F. K. A. D. B. G. S. C. Bhargava S. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, nº 1221-1258, (2006).
- [142] G. A. Mohite R. G, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, nº 468-478, 2017.
- [143] P. Y. A. Q. G. R. F. G.-O. Santos, «Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalyst: Causes and effects,» *Appl. Catal. B. Environ.*, vol. 61, nº 323-333, 2005.

- [144] R. E. M. A.-H. A. D.-B. I. M. D. M. Papadaki, «Sonocatalytic oxidation process for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents,» *Sep. Purif. Technol.*, vol. 34, nº 35-42, 2004.
- [145] L. H. C. C. D. C. Y. X. L. Zhou, «Phenolic compounds removal by wet air oxidation based processes,» *Front Environ Sci Eng*, vol. 12, nº 1, 2018.
- [146] C. O. S. K. J. S. G. Almohammadi, «Ti-doped SBA-15 catalysts used in phenol oxidation reactions,» *ACS Omega*, vol. 5, nº 791–798, p. 1, 2020.
- [147] J. K. Y. W. Q. Zhang, «Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity,» *Chem. Cat. Chem*, vol. 2, nº 1030–1058, 2010.
- [148] S. A. Y. G.-O. A. S.-G. R. N. Y. B. P. J. F.-G. S. F. T.A. Zepeda, «Hydrogenation of CO₂ to Valuable C₂–C₅ Hydrocarbons on Mn-Promoted High-Surface-Area Iron Catalysts,» *Catalysts*, vol. 13, nº 954, 2013.
- [149] . S. Mo, «Efficient depolymerization of PET over Ti-doped SBA-15 with abundant Lewis acid sites via glycolysis,» *Catal. Sci. Technol*, vol. 13, nº 6561–6569, 2023.
- [150] N. C. D. D. Y. L. X. X. Y. W. S. Deng, «Meso- and macroporous coral-like Co₃O₄ for VOCs gas sensor,» *Ceramics Inter*, vol. 41, nº 11004–11012, 2015.
- [151] J. H. K. C. G. Z. H. X. H. Xia, «Toluene oxidation removal from air over CoxOy/AC catalyst,» *Environm. Technol. (united Kingdom)*, vol. 44, nº 371–380, p. 3, 2023.
- [152] M. S. M. L. F.A. Mikolajczak, «Hydrothermal stability of mesoporous SBA15 modified with alumina and titania,» *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol*, vol. 1, nº 60-64, p. 1, 2011.
- [153] R. P. K. W. F.M. Bowker, «Temperature-programmed desorption studies of alcohol decomposition on ZnO: 1-propanol, 1-butanol and 2-butanol,» *J. Catal*, vol. 99, nº 33-61, 1986.
- [154] H. S. N. H. T. Yashima, «Decomposition of 2-propanol over alkali cation exchanged zeolites,» *J. Catal*, vol. 33, nº 486–492, 1974.

- [155] G. L. A. C. G. D. A. J. B. J. G. T. Espinosa de los Monteros, «Torres, Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides,» *Catal. Today*, vol. 258, nº 564-569, 2015.
- [156] . Almohammadi G, «Ti-doped SBA-15 catalysts used in phenol oxidation reactions,» *ACS Omega*, vol. 5, nº 791–798, p. 1, 2020.
- [157] N. A. Fellenz, Tesis: Efecto de la modificación superficial del sistema catalítico Fe/MCM-41 sobre la actividad y selectividad en la síntesis de Fischer-Tropsch.

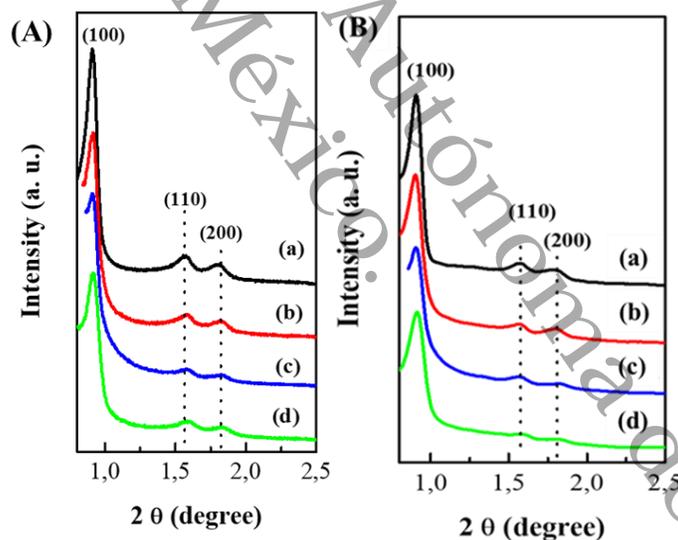
México.

Autónoma de Tabasco.

ANEXOS

*Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)***Tabla S 1.** Composición química (%) de fases para catalizadores calcinados $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %) (MEB)

Catalizadores	Fase (%)		
	SiO_2	TiO_2	Co_3O_4
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB}$	80.7	0.0	19.3
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 3%	79.2	2.2	18.6
$\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ 5%	77.0	4.1	18.9

Difracción de Rayos X a Bajo ángulo (DRX)**Figura S 1.** Patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo de los soportes de $\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %) (A) y catalizadores calcinados de $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %) (B). Los planos cristalinos están indexados según la estructura hexagonal 2D ($p6mm$) de SBA-15 ; (a), (b), (c) y (d) = carga de TiO_2 (0, 1, 3, 5 %) en peso, respectivamente.

Difracción de Rayos X a alto ángulo (DRX)

Los patrones DRX de los soportes SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5 %) se muestran en la figura S2. Como era de esperarse, todos los materiales de sílice muestran una banda ancha entre 20° y 30°, lo que se atribuye a la parte amorfa del óxido de silicio. Los soportes SBA-15 que contienen TiO₂ exhibieron picos de difracción característicos de la fase TiO₂ anatasa. La intensidad de estos picos de difracción aumentó y, al mismo tiempo, se observó una disminución en el valor FWHM en función de la carga de TiO₂. El tamaño de cristal promedio de las partículas de TiO₂ calculado utilizando la ecuación de Scherrer indicó que el tamaño de cristal promedio más pequeño de 8.1 nm mostró la muestra de SBA-15/TMB-TiO₂ 1% con la carga de TiO₂ más baja (1% en peso). Este valor aumentó con un aumento de la carga de TiO₂, alcanzando 10.8 nm y 13.2 nm para las muestras SBA-15/TMB-TiO₂ 3% y SBA-15/TMB-TiO₂ 5%, respectivamente. Estos hallazgos podrían sugerir que el TiO₂ en la superficie conduce a la formación de partículas más grandes a medida que aumenta el contenido de TiO₂.

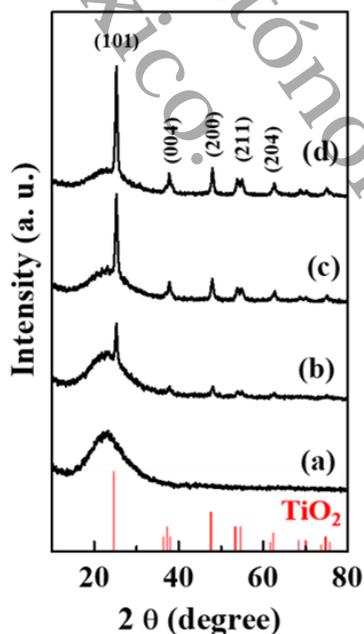


Figura S 2. Patrones DRX de los soportes SBA-15/TMB-TiO₂ (1, 3, 5 %); (a), (b), (c) y (d) = carga de TiO₂ (x) de 0, 1, 3 y 5 % en peso, respectivamente. Las líneas rojas corresponden a la fase anatasa de TiO₂ (JCPDS 21-1272).

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

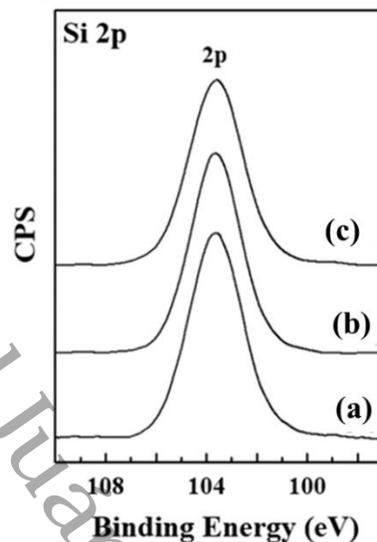


Figura S 3. Espectros de nivel central de Si 2p de catalizadores de espinela de Co_3O_4 calcinados y soportados sobre sustratos de SBA-15/TMB/ TiO_2 (1, 3, 5 %): (a), Co_{20} /SBA-15/TMB; (b), Co_{20} /SBA-15/TMB- TiO_2 (1%) y (c), Co_{20} /SBA-15/TMB- TiO_2 (5%).

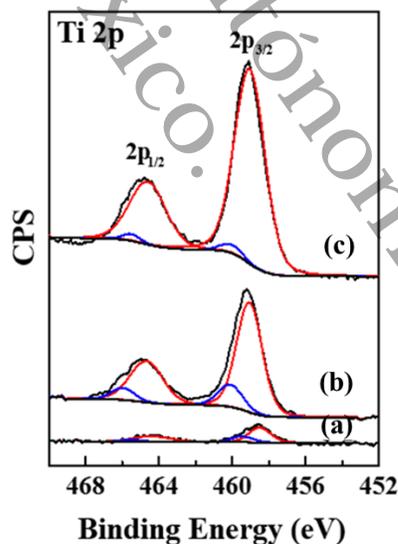


Figura S 4. Espectros de nivel central de Ti 2p de catalizadores de espinela Co_3O_4 calcinados y soportados sobre sustratos de SBA-15/TMB- TiO_2 (1, 3, 5 %): (a), Co_{20} /SBA-15/TMB- TiO_2 (1%); (b), Co_{20} /SBA-15/TMB- TiO_2 (3%) y (c), Co_{20} /SBA-15/TMB- TiO_2 (5%).

Oxidación Catalítica Vía Húmeda de Fenol (OCVH)

Las mismas tendencias de conversiones de compuestos de fenol y TOC (ver figura S1) demuestran que *la adsorción* es el paso de la reacción principal, mientras que las tasas de mineralización más lentas sugieren que *la oxidación superficial* es *paso de determinación* [6]. Por lo tanto, concluimos que la oxidación superficial es un paso determinante de la velocidad de la reacción de fenol OCVH sobre catalizadores a base de espinela de Co_3O_4 , en buena concordancia con el estudio de Arena et al [6].

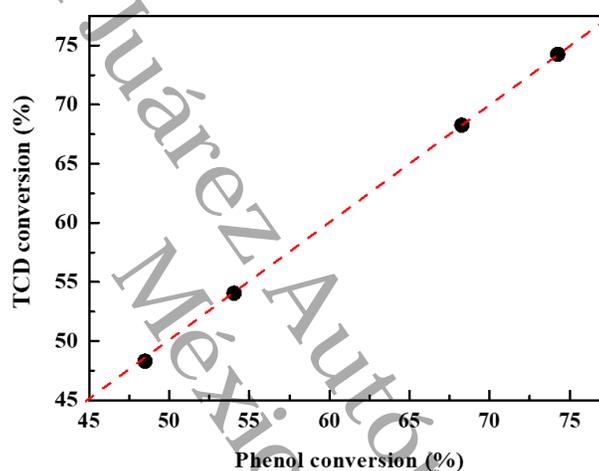


Figura S 5. Conversión de fenol versus conversión TCD en OCVH de fenol sobre catalizadores $\text{Co}_{20}/\text{SBA-15}/\text{TMB-TiO}_2$ (1, 3, 5 %). Condiciones de reacción: reactor discontinuo, $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10$ bar, tiempo de reacción de 3 h.

Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

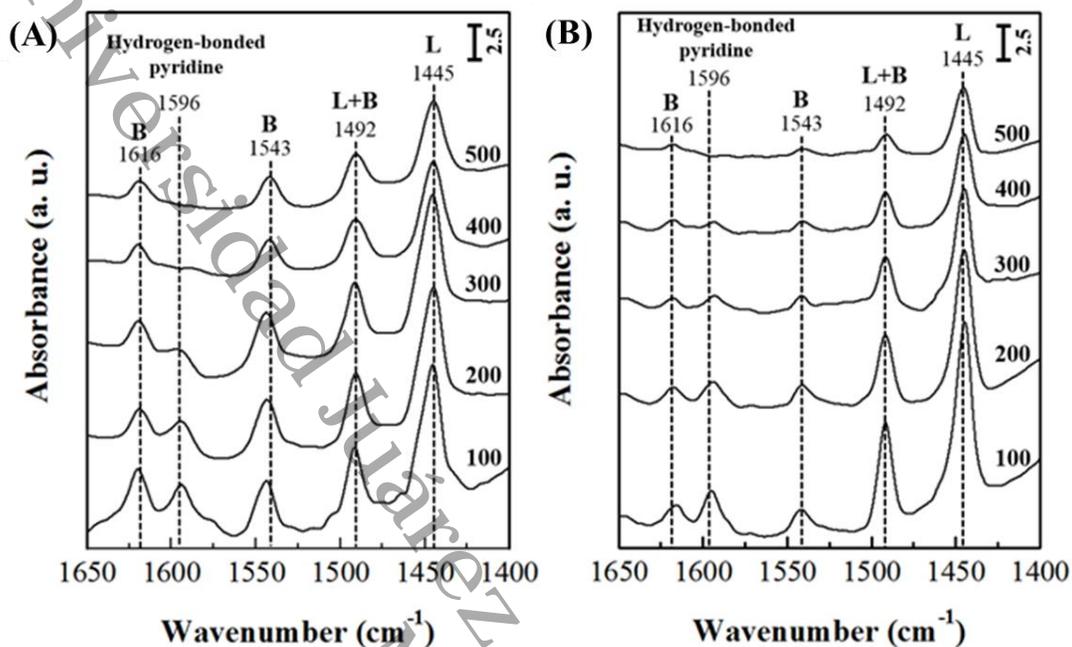


Figura S 6. Espectros FTIR de absorción de piridina a diferentes temperaturas en la superficie de catalizadores calcinados de Co₂₀/SBA-15/TMB (A) y Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% (B).

Tabla S 2. Influencia de la temperatura en la cantidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis (a partir de espectroscopia FTIR de piridina absorbida de catalizadores Co₂₀/SBA-15/TMB y Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%).

Temperatura (°C)	Brønsted (μmol g _{cat} ⁻¹)	Lewis (μmol g _{cat} ⁻¹)	Relación Lewis/Brønsted	Acidez total (μmol g _{cat} ⁻¹)
100	1.0 (1.9)	2.8 (1.7)	2.8 (0.9)	3.8 (3.6)
200	0.8 (1.5)	2.4 (1.7)	3.0 (1.1)	3.2 (3.2)
300	0.5 (1.0)	1.5 (1.6)	3.0 (1.6)	2.0 (2.6)
400	0.4 (0.6)	1.3 (1.2)	3.3 (2.0)	1.7 (1.8)
500	0.2 (0.6)	0.9 (1.1)	4.5 (1.8)	1.1 (1.7)

Alojamiento de la tesis en el Repositorio Institucional			
Título de tesis:	Estudio de Fe y Co soportado en SBA-15 en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda de Fenol		
Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:	M.C. Dulce Yazmin López Chico.		
ORCID:	0000-0003-3879-243X		
Resumen de la Tesis:	<p>En este trabajo se reportan las propiedades fisicoquímicas del hierro y cobalto soportados en un material mesoporoso ordenado tipo SBA-15; el soporte se modificó con 1, 3, 5 Trimetilbenceno (TMB) como agente expansor orgánico, con la finalidad de ampliar el tamaño de poro y obtener soportes catalíticos con propiedades superficiales y estructurales mejoradas para la degradación del fenol. El SBA-15 también fue modificado con TiO₂ (1, 3, y 5 % en peso). La incorporación de hierro y cobalto a los soportes SBA-15/TMB y SBA-15/TMB modificado con TiO₂ se realizó por impregnación a volumen de poro. Se adicionaron las cantidades de Cloruro Férrico (FeCl₃) y Nitrato de Cobalto [Co (NO₃)₂] necesarios para lograr los porcentajes deseados de hierro y cobalto (20 % peso).</p> <p>El catalizador más efectivo fue Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3% con 78% de degradación, para la eliminación de fenol se modificó con una carga optimizada de TiO₂ de 3 % en peso, atribuido a su banda prohibida de energía más pequeña y la mayor cantidad de fase de espinela de Co₃O₄. El catalizador óptimo (Co₂₀/SBA-15/TMB-TiO₂ 3%) mantuvo niveles elevados de CO₂ selectividad (~ 92.7%), exhibió baja selectividad hacia el ácido carboxílico (~ 5.3%) y compuestos polifenólicos (~2%). La actividad y selectividad de los catalizadores fueron influenciado por la fuerza y la naturaleza de los sitios ácidos y los estados de oxidación de fases de cobalto. La presencia de acidez de Lewis podría mitigar la formación de compuestos intermedios y la formación de compuestos carbonosos, previniendo efectivamente el bloqueo de los sitios activos.</p>		
Palabras claves de la Tesis:	OCVH, tratamiento de aguas residuales, degradación de fenol, Catalizadores de espinela Co ₃ O ₄ y SBA-15.		
Referencias citadas:	<table border="1"> <tr> <td>[1]</td> <td>R. G. K. A. V. C. P. V. D. Singh, «Bio-inspired remediation of wastewater: A contemporary approach for environmental clean-up,» Curr. Res. Green. Sustain. Chem, vol. 5, nº 100261, 2022.</td> </tr> </table>	[1]	R. G. K. A. V. C. P. V. D. Singh, «Bio-inspired remediation of wastewater: A contemporary approach for environmental clean-up,» Curr. Res. Green. Sustain. Chem, vol. 5, nº 100261, 2022.
[1]	R. G. K. A. V. C. P. V. D. Singh, «Bio-inspired remediation of wastewater: A contemporary approach for environmental clean-up,» Curr. Res. Green. Sustain. Chem, vol. 5, nº 100261, 2022.		

	[2]	A. I. Z. K. M. A. A. H. K.A. Mohamad Said, «A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. Process Saf. Environ. Prot.,» vol. 51, pp. 257-289, 2021.
	[3]	M. M. G. B. M.P. Rayaroth, «Advanced oxidation processes for the removal of mono and polycyclic aromatic hydrocarbons,» A review. Sci. Total Environ, vol. 857, n° 159043, 2023.
	[4]	M. K. A. S. Sushma, «Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review,» J. Environ. Manage, vol. 228, pp. 169-188, 2018.
	[5]	J. B. T. N. C. M. T.J. Makatsa, «Catalytic wet air oxidation of phenol: Review of the reaction mechanism, kinetics, and CFD modeling,» Crit. Rev. Environ. Sci. Technol, vol. 51, pp. 1891-1923, 2021.
	[6]	C. I. G. D. F. G. T. L. S. F. Arena, «A mechanistic assessment of the wet air oxidation activity of MnCeOx catalyst toward toxic and refractory organic pollutants,» Appl. Catal. B: Environ, vol. 144, pp. 292-299, 2014.
	[7]	R. O. J. F. X. Z. N. Z. X. H. G. P. Q. Z. H. L. B. C. H. Shan, «Developing Pt–M/C catalyst (M=Pb, Cu) for efficient catalytic wet air oxidation of phenol wastewater under mild conditions,» J. Environ. Chem. Eng, vol. 11, 2023.
	[8]	X. Z. H. L. B. C. S. Y. N. Z. Z. Y. J. Z. B. C. J. Fu, «Enhancing electronic metal support interaction (EMSI) over Pt/TiO ₂ for efficient catalytic wet air oxidation of phenol in wastewater,» Hazard. Mater, vol. 426, n° 128088, 2022.
	[9]	S.-K. I. K.-H. Kim, «Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review,» J. Hazard. Mater, vol. 186, pp. 16-34, 2011.
	[10]	F. L. Y. C. D. L. Y. L. L. X. X. L. X. S. Q. Q. Q. C. X. Feng, «Boosting total oxidation of propane over CeO ₂ @Co ₃ O ₄ nanofiber catalysts prepared by multifluidic coaxial electrospinning with continuous grain boundary and fast lattice oxygen mobility,» J. Hazard. Mater, vol. 406, n° 124695, 2021.
	[11]	M. A. L. J. P. J. T.-T. D. D. I. C. R. I. C.-L. J. B. H.

	Pérez-Vidal, «Co/SBA-15 modified with TMB in the degradation of phenol,» J. Appl. Res. Technol, vol. 16, n° 422-436, 2018.
[12]	W. X. S. W. Z. R. J. D. P. G. W. Tang, «Boosting catalytic propane oxidation over PGM-free Co ₃ O ₄ nanocrystal aggregates through chemical leaching: a comparative study with Pt and Pd based catalysts,» Appl. Catal. B Environ, vol. 226, n° 585-595, 2018.
[13]	F. A. I. R.] J. Andas, «Sol-gel derived mesoporous cobalt silica catalyst: Synthesis, characterization and its activity in the oxidation of phenol,» Appl. Surf. Sci, vol. 315, pp. 154-162, 2014.
[14]	J. H. K. C. G. Z. H. X. H. Xia, «Toluene oxidation removal from air over CoxOy/AC catalyst,» Environmental Technology (United Kingdom), vol. 44, n° 371-380, 2023.
[15]	X. Z. Y. Y. H. Song, «Catalytic wet air oxidation of phenol over Codoped Fe ₃ O ₄ nanoparticles,» Journal of Nanoparticle Research, vol. 15 (8), n° 1856, 2013.
[16]	G. T. J. N. L. S. F. Arena, «Optimization of the MnCeOx system for the catalytic wet oxidation of phenol with oxygen (CWAO),» Appl. Catal. B Environ, vol. 85, pp. 40-47, 2008.
[17]	Z. K. A. G. F. M. M. Triki, «Preparation and characterization of CeO ₂ TiO ₂ support for Ru catalysts: Application in CWAO of p-hydroxybenzoic acid,» Micro. Mesopor. Mater, Vols. %1 de %2117 (1-2), n° 431-435, 2009.
[18]	G. L. A. C. G. D. A. J. B. J. G. T. A. Espinosa de los Monteros, «Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on TiO ₂ -CeO ₂ oxides,» Catal. Today, vol. 258, pp. 564-569, 2015.
[19]	C. O. S. K. J. S. G. Almohammadi, «Ti-doped SBA-15 catalysts used in phenol oxidation reactions,» ACS Omega, vol. 5 (1), n° 791-798, 2020.
[20]	D. Y. L. Chico, Fe/SBA-15 modificado con titanía y alúmina en la reacción de Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol, Cunduacan, 2018.
[21]	S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas y M. Thommes, «Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density,» Springer, 2004.
[22]	J. R. C. V. Chiola.Vanderpool, US Patente 3 556 725, 1971.
[23]	H. C. R. D. F. Di Renzo, Microp and Mesop. Mat., 1997.
[24]	T. S. K. K. K. B. T. Yanagisawa, Chem Soc Jpn, vol. 63, n° 988, 1990.

[25]	M. L. W. J. T. J. V. J. B. C.T. Kresge, Nature, vol. 359, n° 710, 1992.
[26]	H. S. S. W. H. M. A. M. O. T. Pradeep Shukla, «Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment,» Catalysis Today, vol. 175, pp. 380-385, 2011.
[27]	V. J. M. a. S. W. K. Suranjana V. Mayani, «Catalytic Oxidation of Phenol Analogues in Aqueous Medium Over Fe/SBA-15,» Bull. Korean Chem. Soc, vol. 33, n° 9, 2012.
[28]	F. A. N. F. M. G. F. Jocielys Jovelino Rodrigues, «Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis,» Elsevier, vol. 468, n° 32-37, 2013.
[29]	M. L. T. C. Guolin Jing, «Progress of catalytic wet air oxidation technology,» Arabian Journal of Chemistry, vol. 9, n° S1208–S1213, 2016.
[30]	W. I. T. X, Catalysis Today, vol. 51, n° 233, 1999.
[31]	C. A, Chem. Rev, vol. 97, n° 2373, 1997.
[32]	J. V. G. R. L.-M. M. M. Aguado J., Catalysis Today, vol. 75, n° 95, 2002.
[33]	M. G. O. C. a. B. Y. A. Ü. M. y. T. D. Akca, «"Synthesis and characterization of Co-Pb/ SBA-15 mesoporous catalysts",» J. Phys , vol. 29, n° 287-293, 2005.
[34]	M. S. Wei W., Journal of Non-Crystalline Solids, pp. 153-157, (2006).
[35]	T. V. L. L. B. M. C. Benamor, «Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. Micropor. Mesopor. Mat.,» vol. 153, pp. 100-114, (2012).
[36]	Y. W. X. S. Z. G. Q. T. Q. Z. Q. W. H. Wang, Catalysis Today , n° 155-161, pp. 93-95, 2004.
[37]	J. T. X. Xi, Electrochimica, vol. 50, n° 5293-5304, 2005.
[38]	M. G. O. Can y B. Y. A. Ü. M. y. T. D. Akca, «Synthesis and characterization of Co-Pb/ SBA-15 mesoporous catalysts,» J. Phys , vol. 29, pp. 287-293, 2005.
[39]	N. K. A. M. T. y. B. J. Raman, «Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas,» Chem. Mater, vol. 8, n° 1682-1701, 1996.
[40]	J. F. Q. H. N. M. G. F. B. C. G. Zhao D.Y., Science, n° 548, p. 279, 1998.

[41]	Y. N. M. T. Y. y. O. Y. Wang, «Synthesis of SBA-15 with different pore sizes,» <i>Catalysis today</i> , nº 3-9, p. 68, 2001.
[42]	D. G. G. B. F. C. D. Z. N. M. Q. H. J. F. P. Y. D. P. D. M. W. L. J. G. H. F. y. P. S.-W. Stucky. Patente US2007/0256978A1, 2007.
[43]	N. P. Z. M. J. y. C. V. Arellano, «Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA- 15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela,» <i>Ciencia</i> 16, vol. 2, pp. 226- 233, 2008.
[44]	S. J. M. Esparza, «Estudio Experimental y Numérico de procesos desorción de N2 en sólidos porosos modelo,» Tesis DOCTORAL para obtener el grado de doctor en ciencias (Química), Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F, 2007.
[45]	W. J. F. J. M. J. B. W. y. C. H. Comerford, «Mesoporous Structured Silica – An improved catalyst for direct amide synthesis and its application to continuous flow processing,» <i>Arkivoc</i> , pp. 282-293, 2012.
[46]	P. S. H. W. S. M. H. y. T. M. Shukla, «Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment,» <i>Catalysis Today</i> , vol. 175, p. 380–385, 2011.
[47]	E. M. S. S. H. A. H. T. M. y. W. S. Saputra, <i>Catalysis Today</i> , vol. 190, pp. 68- 72, 2012.
[48]	F. F. Runge, ("Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation" (On some products of coal distillation), <i>Annalen der Physik und Chemie</i> . Runge names phenol "Karbolsäure" (coal-oil-acid, carboic acid). Runge characterizes phenol, vol. 31, 1834, pp. 65-78, 69.
[49]	A. Laurent, "Mémoire sur le phényle et ses dérivés" (Memoir on benzene and its derivatives), <i>Annales de Chimie et de Physique</i> . Laurent names phenol "hydrate de phényle" and "l'acide phénique", vol. 3, 1841, pp. 198, 195-228.
[50]	PubChem, US National Library of Medicine, 2023.
[51]	R. M., «Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: degradation, desmineralization and biodegradability enhancement. Tesis Doctoral. Universitat of Barcelona, España.,» (2003). [En línea]. Available: http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UB/UAVAILABLE/TDX-0718103-115659/TOL208.pdf .
[52]	A. f. T. S. a. D. R. (ATSDR), Toxicological Profile for Phenol, Atlanta, GA: U.S: Health Service, 2008.

[53]	M. W. H. J. Z. L. P. H. X.Q. Wang, Elsevier B.V. , (2004).
[54]	F. C. E. S. V. García-Ochoa, «Oxygen transfer and uptake rates during xanthan gum production,» <i>Enzyme and Microbial Technology</i> , vol. 27, n° 680, 2000.
[55]	A. M. S. Arias, Oxidación catalítica de Fenol empleando un subproducto de la industria metalmeccánica como catalizador, Colombia, 2017, p. 12.
[56]	R. R. Raya, Materiales TiO ₂ /SiO ₂ sintetizados mediante sol-gel, Morelia: Tesis, 2010.
[57]	T. M. T. B. A. B. C. Beck, <i>J. Catalysis</i> , n° 428, p. 204, (2001).
[58]	W. Choi, «Pure and modified TiO ₂ photocatalysts and their environmental applications,» <i>Catalysis Surveys from Asia</i> , vol. 10 (1), pp. 16-28, 2006.
[59]	J. M. Z. Z. L. Q. H. Cheng, <i>Chem Mater.</i> , vol. 7, pp. 663-671, (1995).
[60]	P. S. C. A. R. P. V. C. O. Mendoza, «Caracterización microestructural y morfología de TiO ₂ para aplicaciones termoluminiscentes,» <i>Revista Mexicana de Física</i> , pp. 12-16.
[61]	G. B. S. R. C. A. L. Busca, «Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, » <i>Journal of Hazardous Materials</i> , vol. 160, n° 268-288, 2008.
[62]	M. L. S. Á. J. C. J. González - Muñoz, «Recovery of phenol from aqueous solutions by pertraction,» <i>Journal of Membrane Science</i> , vol. 213, n° 181-193, 2003.
[63]	J. G. S. C. A. P. E. Bravo, «Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación,» <i>Revista Virtualpro</i> , vol. 35, n° 259 - 264, 2004.
[64]	U. U. S. Environmental Protection Agency, Priority pollutants and toxic pollutants under the clean water act. Code of Federal Regulations at 40 CFR 401.15 Part 423, Appendix A, United States of America, 1980.
[65]	P. E. y. d. C. D. 2455/2001/CE, "Por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE", 2001.
[66]	G. C. Benali M., <i>Journal of Env. Eng. Sc.</i> , vol. 6, pp. 543-552, (2007).
[67]	Zimmermann, U.S. Patent 2665249, (1950).

[68]	B. F. M. D. R. F. Kolaczowski S.T., Process Safety and Environmental Protection., n° 75, pp. 257-265, (1997).
[69]	S. P. G. C. F. F. P. Lanzafame, «Synthesis and characterization of Co- containing SBA-15 catalysts,» J Porous Mater, vol. 14, n° 305–313, 2007.
[70]	S. R. H. Z. J.-M. T. J. B. S. V. L. Xiang, «Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co- condensation routes,» Journal of Hazardous Materials, vol. 172, n° 1175– 1184, 2009.
[71]	J. C. J. R. A. Quintanilla, «Hydrogen peroxide-promoted-CWAO of phenol with activated carbon,» Elsevier, vol. 93, n° 339–345, 2009.
[72]	Y. S. S. W. C. D. S. Y. Pan Gao, «Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ -Bi ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ catalyst in the catalytic wet air oxidation (CWAO) of cationic red GTL under mild reaction conditions,» Springer Nature, vol. 12, n° 8, 2018.
[73]	*. A. L. J. P. J. T.-T. D. D. I. C.-R. I.-L. B. H. Pérez-Vidalá, «Co/SBA-15: EFFECT OF PORE SIZE IN THE DEGRADATION OF PHENOL,» Journal of Applied Research and Technology, vol. 16, n° 422-436, 2018.
[74]	K. G. P. K. J. J. K. H. S. J. Masende Z.P., Applied Catalysis B: Environmental, n° 41, pp. 247-267, 2003.
[75]	V. J. S. W. Suranjana V.M., Koream Chem Soc. Vol 33, N. 9, 3009., 2012.
[76]	D. I. M. A. B. J. J. D. D. Keav S., Catalysis B: Environmental, pp. 150-151, 402-410, 2014.
[77]	H. V. B. O. G. M. K.-B. a. J. U. Jordan W., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley-VCH Verlag), (2002).
[78]	J. D. T. B. Brown V.M., Water Res, vol. 1, p. 587, (1967).
[79]	C. F. E. Clayton George. D., Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 4th ed.; John Wiley & Sons Inc, New York 2A, p. 132, (1994).
[80]	J. F. Q. H. N. M. G. F. B. C. G. Zhao D.Y., Science, n° 548, p. 279, 1998.
[81]	A. V. Flodströn K., «Microp. and Mesop. Mat,» pp. 59, 167-176, 2003.
[82]	J. F. Q. H. N. M. B. C. G. S. D. Zhao, J. Am. Chem. Soc, vol. 120, n° 6024- 6036, 1998.
[83]	W. L. M. C. R. Pitchumani, Catal. Today, vol. 105, n° 618-622, 2005.

[84]	O. A. Garcia, Tesis: Estudio de las propiedades texturales y estructurales de la titania mesoporosa con aplicaciones fotocatalíticas, Morelia, Michoacán, 2013.
[85]	E. P. & T. E. Brunauer S., Journal of the American Chemical Society., nº 60, pp. 309-319., (1938).
[86]	J. G. & H. P. Barret P., Journal of the American Chemical Society., nº 73, pp. 373-380, (1951).
[87]	L. K. D.H. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, IUPAC, 2001.
[88]	L. C. C. Martha Leticia Hernández Pichardo, Caracterización de catalizadores, vol. 41, Mexico, 2014.
[89]	J. Spence, de High-Resolution Electron Microscopy., New York, Oxford University Press, 2003.
[90]	J. Tauc, «Amorphous and liquid semiconductor,» Plenum Press, New York, pp. 159-172, 1974.
[91]	C. Emeis, «Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts,» J. Catal. 141, Vols. 1 de 2347-354, 1993.
[92]	S.-S. L. C.-H. W. S.-H. C. I.-P. Chen, «CWAO of phenol using CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ with promoter-effectiveness of promoter addition and catalyst regeneration,» Chemosphere, vol. 66, nº 172-178, 2007.
[93]	F. S. K. S. A. F. C. B. J. F. A. F. S. P. G. F. N. G. R. Marques, «Sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: preparation, characterisation and catalytic performance,» Appl. Catal. b: Environ, vol. 101, nº 306–316, 2011.
[94]	K. S. M. M. R. M. A. F. C. B. J. F. A. F. S. P. G. F. F. Stüber, «Sewage sludge based carbons for catalytic wet air oxidation of phenolic compounds in batch and trickle bed reactors,» Appl. Catal. b: Environ, vol. 110, nº 81-89, 2011.
[95]	S. L. C.-S. H. H. C. X. H. A. Moysiadou, «Hu, Mechanism of oxygen evolution catalyzed by cobalt oxyhydroxide: cobalt superoxide species as a key intermediate and dioxygen release as a rate-determining step,» J. Am. Chem. Soc, vol. 142, nº 11901–11914, 2020.
[96]	E. D. H. R. P. R. R. J. y. S. T. Sing K.S.W, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special

	reference to the determination of surface area and porosity,» Pure and Applied Chemistry , pp. 603-619, 1985.
[97]	Q. M. D. I. y. S. G. Huo, «Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials,» Chem. Mater, pp. 1147-1160, 1996.
[98]	S. y. P. R. Hitz, «Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts,» Journal of catalysis, vol. 168, nº 194-206, 1997.
[99]	M. y. J. M. Kruk, «Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve poresize analysis using nitrogen adsorption measurements,» Langmuir, vol. 13, nº 6267-6273.
[100]	M. y. S. F. Thieme, «Preparación de un alta área de superficie de titanio mesoporoso oxo fosfato a través de una ruta tensioactivo no iónico,» Microporous and Mesoporous Materials, vol. 27, nº 193-200, 1999.
[101]	D. H. y. S. S. Everet, «Structure and Properties of Porous Materials,» Colston Research Society. Butterworths Symposium, London, pp. 10, 389, 1958.
[102]	S. y. S. K. Gregg, «Adsorption, surface area and porosity,» Academic Press. London and New York, nº 121-194, 1967.
[103]	G. P. M. T. G. y. V. B. Leofanti, «Surface area and pore texture of catalysts,» Catal. Today , vol. 4, nº 207-219, 1998.
[104]	J. H. Y. S.-W. P. y. Z. D. Lettow, «Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas,» Langmuir, vol. 16, nº 8291-8295, 2000.
[105]	A. S. E. D. J. P. P. J. I.-B. I. y. V.-R. M. Doadrio, «Mesoporous SBA-15 HPLC evaluation for controlled gentamicin drug delivery,» Journal of Controlled Release, vol. 97, nº 125-132, 2004.
[106]	H. K. A. T. S. W. G. V. V. y. P. N. G. Jaladi, «Effect of pore diffusional resistance on biocatalytic activity of Burkholderiacepacia lipase immobilized on SBA-15 hosts,» Chemical Engineering Science , vol. 64, nº 1474-1479, 2009.
[107]	N. G. A. C. T. D. R. y. F. Calin, «Epoxy-functionalized large-pore SBA-15 and KIT-6 as affinity chromatography supports,» Comptes Rendus Chimie, vol. 13, nº 199-206, 2010.

	[108]	C. Y.-T. C. J.-J. L. y. S. C. Shih-Yuan, «Tuning pore diameter of platelet SBA-15 materials with short mesochannels for enzyme adsorption,» J. Mater. Chem, vol. 21, nº 5693, 2011.
	[109]	P. L. W. Z. D. Y. P. C. B. y. S. G. Schmidt-Winkel, «Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows,» J. Am. Chem. Soc, vol. 121, nº 254-255, 1999.
	[110]	J. Z. H. M. D. C. Y. B. X. K.-H. A. P. N. y. S. D. Sun, «Alkenes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores,» Chem.Comm, nº 5343-5345, 2005.
	[111]	E. C. J. M. y. O. M. Johansson, «Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores,» Materials Letters, vol. 63, nº 24-25, 2129-2131, 2009.
	[112]	R. G.-N. J. G.-M. M. T. K.A. Cychoz, «Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials,» Chem. Soc. Rev. 46, vol. 389, 2017.
	[113]	Y. C. I. D. Y. Awoke, «Controlling particle morphology and pore size in the synthesis of ordered mesoporous materials,» Molecules, 25, nº 4909, 2020.
	[114]	P. L. W. Z. D. Y. P. C. B. y. S. G. Schmidt-Winkel, «Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows,» J. Am. Chem. Soc, vol. 121, nº 254-255, 1999.
	[115]	J. H. Y. S.-W. P. y. Z. D. Lettow, «Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas,» Langmuir , vol. 16, nº 8291-8295, 2000.
	[116]	E. C. J. M. y. O. M. Johansson, «Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores,» Materials Letters, vol. 63, nº 2129-2131, pp. 24-25, 2009.
	[117]	J. Tauc, «Amorphous and liquid semiconductor, Plenum Press,» pp. 159-172, 1974.
	[118]	G. K. A. C. J. M. J. Taghavimoghaddam, «Catal. A - Chem.,» pp. 277, 379, 2013.
	[119]	D. S. J. L. Q. y. S. G. Zhao, «Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15,» Chem. Mater, vol. 12, nº 275-279, 2000.
	[120]	M. y. H. L. S. a. M. J. Chao, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, nº 387-394, 2002.

	[121]	L. M. M. R. A. L. B. y. G. J. Sierra, «Synthesis of Micron Sized Particles of Mesoporous Silica from TriBlock Surfactants in Presence of Fluoride, Usable as Stationary Phases in HPLC,» Studies in Surface Science and Catalysis
	[110]	J. Z. H. M. D. C. Y. B. X. K.-H. A. P. N. y. S. D. Sun, «Alkenes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores,» Chem.Comm, nº 5343-5345, 2005.
	[121]	L. M. M. R. A. L. B. y. G. J. Sierra, «Synthesis of Micron Sized Particles of Mesoporous Silica from TriBlock Surfactants in Presence of Fluoride, Usable as Stationary Phases in HPLC,» Studies in Surface Science and Catalysis Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, vol. 154, nº 573- 580, 2004.
	[122]	K. Y. P. G. S. y. N. G. Amit, «Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles,» Journal of Chromatography A, vol. 1122, nº 13–20, 2006.
	[123]	M. E. Björk, «Mesoporous Building Blocks– Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Particles and Films. Tesis, Linköping Studies in Science and Technology,» nº 1542, 2013.
	[124]	G. V. G. R. y. M. J. Calleja, «Síntesis y aplicación de materiales mesoestructurados: experiencia del grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la universidad Rey Juan Carlos.,» Anales de la Real Sociedad Española de Química., vol. 4, nº 31-42, 2003.
	[125]	F. W. Y. Z. K. W. Z. X. X. Z. M. L. M. L. X. Z. L. Jiang, «Two-step synthesis of Ti-rich surface TS-1 with controllable microenvironment of titanium species,» Appl. Catal. A. Gen, vol. 651, nº 119023, 2023.
	[126]	R. A.-B. A. K. Z.H. Mahmoud, «Modified anatase phase of TiO ₂ by WO ₃ nanoparticles: Structural, morphology and spectral evaluations,» Mater. Today, vol. 61, nº 022) 799-804, 2022.
	[127]	A. T. N. Narang, «Studies on titanium oxide core, transparent polymer shell nanocomposite,» Mater. Today, vol. 71.74, p. 37, 2021.
	[128]	M. A. M. V. A.S. Diez, J. Brazil. Chem. Soc., nº 1542, p. 26, (2015).
	[129]	H. T. H. B. F. G. G. M. F. L. J. R. S. S, Appl. Phiys, vol. 75, nº 2945, 1994.

	<p>[130] W. S. Y. Li, «Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides,» Chem. Soc. rev, vol. 43, n° 1543, 2014.</p>
<p>[131] M. L. C. H. X. S. L. G. B. H. Y. M. Y. Z. D. Han, «Uniformly stable hydroxylated cobalt(II) silicate species embedded within silicalite-1 zeolite for boosting propane dehydrogenation,» Micropor. Mesopor. Mater, vol. 352, n° 112516, 2023.</p>	
<p>[133] M. C. J. F. J. P.-P. T. Blasco, «X-Ray photoelectron spectroscopy of Ti-Beta zeolite,» J. Microporous Mater. 3, Vols. %1 de %2259-263, 1994.</p>	
<p>[134] G. B.-B. J. C.-a. M. d. F. W. W. J. R. J. F. M.C. Capel-Sanchez, «Grafting Strategy to Develop Single Site Titanium on an Amorphous Silica Surface,» Langmuir 25, vol. 7148, n° https://doi.org/10.1021/la900578u, 2009.</p>	
<p>[135] X. C. Y. L. S. K. L. B. L. J. I- Khan, «Synthesis of Ni²⁺ cations modified TS-1 molecular sieve nanosheets as effective photocatalysts for alcohol oxidation and pollutant degradation,» Chinese J. Catal. 41, Vols. %1 de %21589-1602, n° 10, 2020.</p>	
<p>[136] W. S. P. S. K. B. J.F. Moulder, «Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data; Physical Electronics: Eden Prairie,» 2000.</p>	
<p>[137] L. L. A. G. R. S. M.C. Biesinger, «Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,» Appl. Surf. Sci. 257, vol. 887–898, 2010.</p>	
<p>[138] J. C. P. A. M. G. J. L. B. P. J. F. B. Egia, «Surface properties and hydrocracking activity of NiMo zeolite catalysts,» Appl. Catal. A Gen. 169, Vols. %1 de %237-53, 1998.</p>	
<p>[139] X. Y. S. D. Hu Longxing., «An easily recyclable Fe/SBA-15 catalyst: Heterogeneous activation of peroxymonosulfato for the degradation of phenol in water.,» Applied Catalysis B. Environmental, vol. 102, pp. 19-26, 2011.</p>	
<p>[140] H. S. G. a. H. T. Ohta, «Liquid-phase oxidation of phenol in a rotating catalytic basket reactor,» Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, vol. 19, n° 180-185, p. 2, 1980.</p>	

	[141] T. J. P. J. F. K. A. D. B. G. S. C. Bhargava S. K., Ind. Eng. Chem. Res., vol. 45, n° 1221-1258, (2006).
[142]	G. A. Mohite R. G, Journal of Environmental Chemical Engineering, n° 468- 478, 2017.
[143]	P. Y. A. Q. G. R. F. G.-O. Santos, «Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalyst: Causes and effects,» Appl. Catal. B. Environ, vol. 61, n° 323-333, 2005.
[144]	R. E. M. A.-H. A. D.-B. I. M. D. M. Papadaki, «Sonocatalytic oxidation process for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents,» Sep. Purif. Technol, vol. 34, n° 35-42, 2004.
[145]	L. H. C. C. D. C. Y. X. L. Zhou, «Phenolic compounds removal by wet air oxidation based processes,» Front Environ Sci Eng, vol. 12, n° 1, 2018.
[146]	C. O. S. K. J. S. G. Almohammadi, «Ti-doped SBA-15 catalysts used in phenol oxidation reactions,» ACS Omega, vol. 5, n° 791–798, p. 1, 2020.
[147]	J. K. Y. W. Q. Zhang, «Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity,» Chem. Cat. Chem, vol. 2, n° 1030– 1058, 2010.
[148]	S. A. Y. G.-O. A. S.-G. R. N. Y. B. P. J. F.-G. S. F. T.A. Zepeda, «Hydrogenation of CO ₂ to Valuable C ₂ –C ₅ Hydrocarbons on Mn-Promoted High-Surface-Area Iron Catalysts,» Catalysts, vol. 13, n° 954, 2013.
[149]	S. Mo, «Efficient depolymerization of PET over Ti-doped SBA-15 with abundant Lewis acid sites via glycolysis,» Catal. Sci. Technol, vol. 13, n° 6561–6569, 2023.
[150]	N. C. D. D. Y. L. X. X. Y. W. S. Deng, «Meso- and macroporous coral-like Co ₃ O ₄ for VOCs gas sensor,» Ceramics Inter, vol. 41, n° 11004–11012, 2015.
[151]	J. H. K. C. G. Z. H. X. H. Xia, «Toluene oxidation removal from air over CoxOy/AC catalyst,» Environm. Technol. (united Kingdom), vol. 44, n° 371– 380, p. 3, 2023.
[152]	M. S. M. L. F.A. Mikolajczak, «Hydrothermal stability of mesoporous SBA15 modified with alumina and titania,» Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol, vol. 1, n° 60-64, p. 1, 2011.
[153]	R. P. K. W. F.M. Bowker, «Temperature-programmed desorption studies of alcohol decomposition on ZnO: 1-propanol, 1-butanol and 2-butanol,» J. Catal, vol. 99, n° 33-61, 1986.

	[154]	H. S. N. H. T. Yashima, «Decomposition of 2-propanol over alkali cation exchanged zeolites,» J. Catal, vol. 33, nº 486–492, 1974.
	[155]	G. L. A. C. G. D. A. J. B. J. G. T. Espinosa de los Monteros, «Torres, Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on TiO ₂ – CeO ₂ oxides,» Catal. Today, vol. 258, nº 564-569, 2015.
	[156]	Almohammadi G, «Ti-doped SBA-15 catalysts used in phenol oxidation reactions,» reactions, ACS Omega, vol. 5, nº 791–798, p. 1, 2020.
	[157]	N. A. Fellenz, Tesis: Efecto de la modificación superficial del sistema catalítico Fe/MCM-41 sobre la actividad y selectividad en la síntesis de Fischer- Tropsch.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.