



# UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

## TESIS

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

Presenta

**L. F. Serafín García Hernández**

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

Directores Internos

**Dra. Hermicenda Pérez Vidal**

**Dra. María Antonia Lunagómez Rocha**

Director Externo

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

Cunduacán, Tabasco

febrero 2023



DIRECCIÓN

19 de junio de 2023

**L.F. SERAFÍN GARCÍA HERNÁNDEZ  
 PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS  
 CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES  
 PRESENTE.**

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"NANOPARTÍCULAS DE Pd SOPORTADAS EN SBA-15 EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DEL FENOL"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE.**

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL  
 DIRECTORA**



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
 CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPV//JP'DRA.EAM/jkal



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE  
TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**CARTA DE AUTORIZACIÓN**

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de maestría denominada: **"Nanopartículas de Pd soportadas en SBA-15 en la oxidación catalítica vía húmeda del fenol"**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que hace de manera enunciativa mas no limitada para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 14 días del mes de junio del año 2023.

**Autorizo**

  
L. F. Serafin García Hernández

182A16002

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

*La realización de este trabajo de investigación se llevó a cabo en el Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de la Universidad Juárez autónoma de Tabasco.*

*A la Dra. Hermicenda Pérez Vidal por ser mi directora de tesis, por ser mi maestra durante la maestría en la cual compartió conmigo sus conocimientos para la realización de este trabajo y a la Dra. María Antonia Lunagómez Rocha por ser maestra, y por guiarme y brindarme todo el apoyo para poder terminar este proyecto. Gracias por haberme brindado la confianza y todo el apoyo incondicional.*

*A la M. C. Nayi Cristell Castillo Gallegos por orientarme durante mi estadía en el laboratorio*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante estos años de estudio de posgrado, mediante el proyecto con numero (CVU).*

## AGRADECIMIENTOS

*A ese Ser Supremo por permitirme llegar hasta este punto de mi vida, compartiendo con todos mis seres amados.*

*A mis padres el Sr. Serafín García Adorno y la Sra. Aurora Hernández Tiquet, por sus ejemplos y por ser mis guías, por ser los pilares más importantes en mi vida, por todo su apoyo incondicional para poder alcanzar mis sueños y mis logros que son suyos, por toda la confianza y todo el amor incondicional que me han brindado.*

*A mis hermanos, José Candelario, Claudia, Lidia, Juan Miguel y Verónica por darme el aliento para seguir adelante.*

*A todos mis sobrinos por estar siempre presentes en todo instante de la vida.*

*A todos mis amigos con los que compartí momentos en el laboratorio de CICTAT, con los que me ayudaron a entender cuando tenía dudas.*

## RESUMEN

El Pd es uno de los metales nobles el cual posee propiedades catalíticas lo que lo hacen un buen catalizador a la hora de degradar compuestos tóxicos presentes en las aguas residuales (AR's) tales como el fenol, siendo este compuesto aromático resistente a la eliminación por tratamientos convencionales. Por lo que en los últimos años, el área de la catálisis ha recibido un gran interés de estudio para investigar y desarrollar tratamientos y/o procesos que permitan que las aguas residuales puedan regresar a los caudales sin perjudicar la vida de los seres vivos. En este proyecto se elaboraron catalizadores de Pd soportados en SBA-15 para la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) del Fenol a una temperatura de 160 °C y una presión de 10 bar en una solución de 500 ppm. El soporte SBA-15 se sintetizó por el Sol-gel modificado y por el método de impregnación a volumen de poro se agregaron las cargas de Pd (0.5 %, 1.5 %, 3%). Los catalizadores fueron caracterizados mediante técnicas como la Fisisorción de N<sub>2</sub>, Difracción de rayos X (DRX's), Microscopía electrónica de barrido y la Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. La actividad catalítica óptima se obtuvo con el catalizador Pd<sub>0.5</sub>/SBA – 15 obteniendo un rendimiento del 64 % a los 180 minutos. La actividad catalítica se atribuye al tamaño de las partículas del PdO en el catalizador obtenidas mediante los tratamientos hidrotérmicos durante la síntesis de los materiales, dicho tamaño de partícula fue de 11.7 nm.

## CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES .....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	iii
RESUMEN .....	iv
CONTENIDO .....	v
INTRODUCCIÓN .....	9
<b>CAPÍTULO I. GENERALIDADES .....</b>	<b>11</b>
1.1. Material mesoporoso tipo SBA-15 .....	11
1.2. Nanopartículas de Pd .....	14
1.3. Fenol: propiedades físicas y químicas .....	16
1.4. Contaminantes de aguas residuales y tratamientos .....	19
1.5. Procesos avanzados de oxidación (PAO'S) .....	25
1.6. Oxidación catalítica vía húmeda .....	28
<b>CAPÍTULO II. ANTECEDENTES .....</b>	<b>32</b>
2.1. Estudios basados en la oxidación del fenol .....	32
2.2. Justificación .....	37
2.3. Objetivos .....	39
2.3.1. Objetivo general .....	39
2.3.2. Objetivo específico .....	39
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA .....</b>	<b>40</b>
3.1. Síntesis del soporte SBA-15 .....	40
3.2. Síntesis de los catalizadores ( <i>PdxSBA – 15</i> ) .....	41
3.3. Técnicas de caracterización fisicoquímicas .....	41
3.3.1. Fisorción de nitrógeno .....	41
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX's) .....	42
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	45
3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés) .....	46
3.4. Evaluación catalítica .....	47
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS .....</b>	<b>49</b>
4.1. Fisorción de nitrógeno .....	49
4.2. Difracción de rayos X (DRX's) .....	51
4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	55

**4.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés HR-TEM) ..... 62**

**4.5. Evaluación catalítica..... 64**

**CAPÍTULO V. CONCLUSIONES ..... 68**

**REFERENCIAS..... 71**

**ANEXO ..... 79**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## INTRODUCCIÓN

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

En este trabajo de investigación se enfocó en la síntesis del material mesoporoso ordenado tipo SBA-15, impregnado con Pd variando las concentraciones de las cargas metálicas. La síntesis del soporte se realizó por el método Sol-gel modificado y la adición del Pd por impregnación a volumen de poro. Los catalizadores fueron evaluados en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) del fenol. Se realizó la caracterización textural, estructural y morfológica por las técnicas de análisis como la Fisisorción de nitrógeno ( $N_2$ ), Difracción de rayos X (DRX's), Microscopía

electrónica de barrido y la Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés); para poder conocer el potencial de los materiales. Se evaluaron en un reactor tipo Parr. La identificación de los intermediarios durante la reacción, se analizaron por medio del Cromatógrafo de gases.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## CAPÍTULO I. GENERALIDADES

### 1.1. Material mesoporoso tipo SBA-15

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

Las sílices mesoestructuradas han representado una excelente opción como soportes de catalizadores homogéneos, debido a su alta área superficial ( $> 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y estabilidad hidrotérmica. Estos materiales al estar constituido principalmente de oxígeno y silicio no presentan ningún tipo de actividad química, por lo que la impregnación vía húmeda es una efectiva opción para proveer a los sólidos de esta actividad. Por medio de esta técnica se realiza la incorporación sobre la superficie tanto interna como externa de los mesoporos las especies activas.

La familia de los materiales mesoporosos SBA (siglas denominadas de la universidad de procedencia, *Santa Bárbara Amorphous*) utiliza copolímeros como agentes directores de estructura bajo condiciones fuertemente ácidas. La sílice SBA-15 ( $p6mm$ ) comparte un arreglo equivalente a la MCM-41, presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme. Durante la síntesis de los soportes SBA-15 se utiliza un

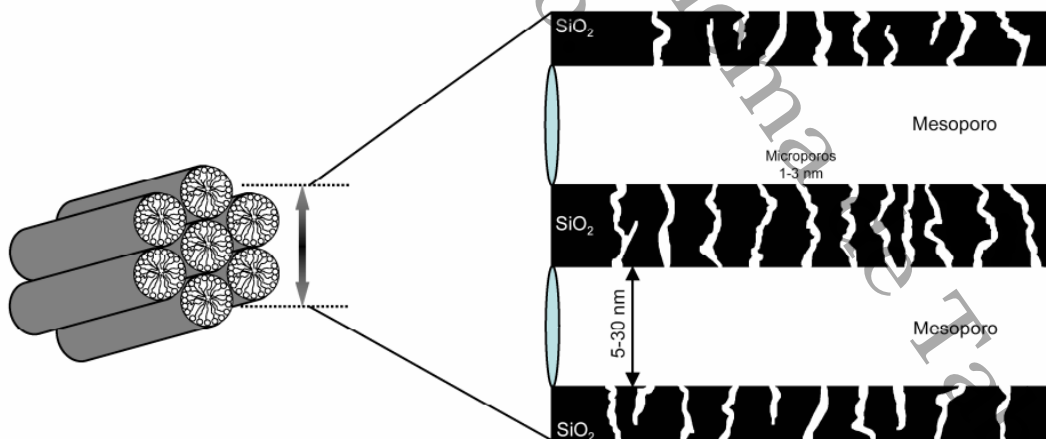
copolímero tribloque como principal director de estructura en un ambiente fuertemente ácido, por lo tanto, se obtienen materiales cuyos tamaños de poros son superiores en comparación a los M41S, además de poseer estabilidades hidrotérmicas y térmicas mayores con respecto a la MCM-41, esto se debe a que poseen un mayor espesor de pared del poro (Beck *et al.*, 1992; Ryoo *et al.*, 1996; Yang *et al.*, 1998; Zhao, Huo, *et al.*, 1998; Evans and Tissot, 2003; Tüysüz and Schüth, 2012).

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

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

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

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



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

Las dimensiones de los microporos y mesoporos son variadas, depende del manejo de la temperatura con la cual se trabaje en la síntesis. Los microporos en las paredes de los mesoporos del silicato se forman a partir de la cadena más hidrofilia del EO del copolímero, se abre trayectoria en la pared del SBA-15 durante el proceso de síntesis y esto provoca la porosidad en el proceso de calcinamiento (Fan *et al.*, 2001, 2005; Galarnreau *et al.*, 2003; Benamor *et al.*, 2012). Y es este sistema de porosidad dual lo que le permite al material SBA-15 ser una perfecta elección para formar parte de los soportes de los catalizadores en las aplicaciones de adsorción y en la catálisis.

## 1.2. Nanopartículas de Pd

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

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

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

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

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

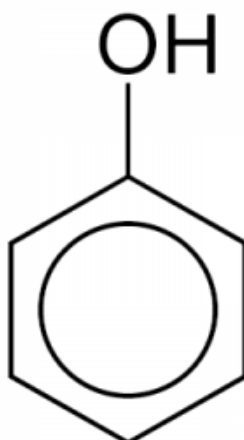
El tamaño de las NP's de Pd es uno de los factores importantes para la determinación de la actividad catalítica de los catalizadores. Por lo tanto, se han intentado varios enfoques para la minimización de las nanopartículas de Pd. Se han sintetizado catalizadores de  $Pd/NH_2 - KIE - 6$  intentando aumentar la actividad catalítica de los catalizadores controlando solo el tiempo de agitación y los tipos de precursores de Pd que son soluciones novedosas y muy interesantes para ir más allá de la limitación de la cinética actual. Por lo que el catalizador obtuvo una mayor

actividad catalítica en la deshidrogenación del ácido fórmico sin aditivos a temperatura ambiente (Jin *et al.*, 2018).

Las nanopartículas de oro, plata y paladio han sido ampliamente estudiadas para el tratamiento de AR's. El paladio impregnado con nanopartículas de oro se ha utilizado para destruir el tricloetano (TCE) de las aguas subterráneas (Bethi *et al.*, 2016). El catalizador de Pd impregnado con nanopartículas de oro mostro un rendimiento de 2200 veces mejor que el catalizador de Pd solo, según lo informado por Tobiszewski (Bethi *et al.*, 2016).

### 1.3. Fenol: propiedades físicas y químicas

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



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

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

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

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

<b>Formula</b>	$C_6H_5OH$
<b>Peso molecular (<math>g \cdot mol^{-1}</math>)</b>	94.11
<b>Temperatura de fusión (<math>^{\circ}C</math>)</b>	40.9
<b>Temperatura de ebullición (<math>^{\circ}C</math>)</b>	181.75

<b>Densidad (20 °C)</b>	1.0545
<b>Presión de vapor (20 °C)</b>	0.357 mmHg
<b>Concentración de saturación de aire (20 °C)</b>	$0.77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-3}$
<b>Constante de acidez en el agua (20 °C)</b>	$1.28 \times 10^{-10}$
<b><math>pK_a</math></b>	9.89
<b>Punto de inflamación</b>	80 °C
<b>Límite de explosividad</b>	1.3 – 9.5 %
<b>Umbral del olor</b>	$0.18 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (0.046 ppm)
<b>Solubilidad en agua</b>	9.3 g/100 mL $H_2O$
<b>Limites inflamables en aire (% vol)</b>	1.7 (Bajo) 8.6 (Alto)
<b>Temperatura de auto ignición (°C)</b>	715

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

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

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

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

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

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

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

Las aguas residuales (AR's) acarrear grandes problemas que son más importantes y delicadas de que aparentan, las aguas contaminantes forman el 100 % de la mezcla de las aguas residuales. Esta mezcla de aguas podría estar formada por aguas de fregado o fecales, así como aguas contaminadas con desechos químicos tóxicos provenientes de muchas industrias. Las AR's no pueden ser desechadas vertiéndolas en los lagos o demás efluentes de las aguas naturales sin un previo tratamiento, esto por razones de salubridad pública y además por aspectos estéticos

a cielo abierto. El velar por el cuidado del medio ambiente es parte del deber y obligación, así como también el evitar que las AR's ocasionen una pérdida irreparable de todo lo que nos rodea, de nuestro entorno natural, y por consiguiente llegar a ser perjudicial para los seres vivos. Las AR's contienen químicos orgánicos e inorgánicos. El principal aspecto contaminante deriva de los productos orgánicos. Es gracias a los procesos de degradación en el medio biológico, que los bajos niveles de oxígeno es uno de los indicadores de la presencia de estos compuestos orgánicos en las AR's.

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

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

contaminantes. De lo contrario, si no se les realiza un tratamiento adecuado, pueden llegar a ser tóxicas y perjudicial para el ser humano.

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

Los fenoles y fenoles halogenados se encuentran entre las sustancias tóxicas presentes en las aguas residuales de diversas industrias como la siderúrgica, coquización de conversión de carbón, farmacéutica, pesticidas, plásticos, minería, petroquímica y refinación de petróleo (*Nanotecnología en las Ciencias de la Vida | Casa de la serie de libros*, no date; Malakootian, Nasiri and Heidari, 2020). Las industrias químicas, farmacéuticas, papeleras, etc. desechan AR's en las cuales las proporciones del fenol oscila en un intervalo de 35-400 mg/L, se han dado casos donde las industrias producen cerca un  $14 m^3/d$  de AR's en donde la concentración del fenol es aproximadamente de 300-600 mg/L, estos casos extremos se han dado en algunas refinerías mexicanas (Hamad *et al.*, 2022). Por lo que resulta ser insuficiente el uso de los métodos biológicos debido a las altas concentraciones durante el proceso de las AR's por la inhibición de los microorganismos (Buitrón, Moreno and Moreno-

Andrade, 2007). Es por ello por lo que existen investigaciones en desarrollo para el tratamiento de este tipo de efluentes líquidos.

La EPA (Agencia de Protección Ambiental de EE. UU, por sus siglas en inglés) considero el límite permisible de fenol en las AR's de  $1\text{ mg/L}$  y en las aguas potables de  $0.001\text{ mg/L}$ . El fenol resulta ser cancerígeno para los seres humanos en concentraciones muy bajas en las aguas, para los peces resulta toxico en el rango de 1-2 ppm y de 10-100 ppm resulta ser toxico para la mayoría de los organismos acuáticos (Firoozi *et al.*, 2023).

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

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

El tratamiento de aguas residuales también conocido como proceso de depuración, es un sistema de procesos utilizados para remover contaminantes del agua. El agua usada se descontamina a través de medios naturales, pero este medio de descontaminación requiere demasiado tiempo; en una planta de procesamiento de

aguas se acelera el proceso de tratamiento. Así podemos reutilizar el agua en distintas actividades como la agricultura, la industria y la recreación.



**Figura 3.** Aguas residuales sin tratamiento previo vertidas en efluentes líquidos (El proceso de tratamiento de aguas residuales y eliminación de contaminantes emergentes | iAgua, 2022).

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

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

eliminar la mayor cantidad de los contaminantes y removerlos como fango del fondo de los estanques. Este residuo fangoso puede ser llevado para realizarle algún tratamiento y ser utilizado como abono.

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

La corrosividad cutánea y la facilidad con la que se absorbe en la piel y las mucosas, son algunos de los efectos causados por la toxicidad del fenol en el hombre. La toxicidad afecta directamente a una gran cantidad de órganos y tejidos, solo por mencionar algunos se encuentra el sistema genito-urinario, los pulmones, el hígado

y los riñones. Además de provocar un cuadro por fallo hepático y renal, y causar la formación de edemas pulmonares y cerebrales (Camacho Campos, 2009).

Los compuestos fenólicos presentes en el agua potable pueden llegar a causar daño gastrointestinal grave, quemaduras en la piel, temblores musculares, intoxicación sistémica y la muerte (Firoozi *et al.*, 2023).

Además de este tratamiento convencional de las AR's, existen otro tipos de tratamientos que son considerados y/o utilizados para efluentes de aguas con concentraciones más elevadas de compuestos químicos que no pueden ser eliminados de forma biológica. Este tipo de tratamientos se les conoce como Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), entre lo que desatacan la Oxidación Vía Húmeda (OVH) y la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH).

Estudios recientes sobre el tratamiento de las AR's mediante el uso de las nanotecnologías han informado muchos nanomateriales que incluyen semiconductores, nanoarcillas, nanocatalizadores, nanoclusters, nanovarillas nanocompuestos (Bethi *et al.*, 2016).

Debido a que los tratamientos convencionales para el tratado de las AR's no logran eliminar el fenol, se necesitan de métodos híbridos que nos permitan eliminar o reducir las concentraciones de los compuestos tóxicos presentes en las aguas (Firoozi *et al.*, 2023).

### **1.5. Procesos avanzados de oxidación (PAO'S)**

Los Procesos Avanzados de oxidación (PAO's) han sido de interés en los últimos años, debido a las investigaciones y desarrollo de tecnologías aplicadas a los

tratamientos de aguas residuales por sus interesantes aspectos técnicos y ambientales. Estos PAO's se han desarrollado con el objetivo de generar alternativas más eficientes a los tratamientos convencionales para el tratado de las AR's, y lograr la oxidación de la mayor variedad de contaminantes orgánicos (De Torres-Sociás *et al.*, 2013). Algunos de los procesos que integran este grupo se encuentran la cavitación, la oxidación fotocatalítica, Fenton, ozonización, entre otros, los cuales han sido utilizados con éxito para degradar contaminantes orgánicos a escala en los laboratorios.

Los PAO's homogéneos y heterogéneos se han estudiado para las áreas de los tratamientos de las aguas residuales. La luz visible o ultravioleta (UV), oxidantes ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ) y los catalizadores, son necesarios para la activación de los PAO's. Durante este procesos de activación, los PAO's generan reactivos de radicales ( $\cdot OH$ ), los cuales son una de las características a este grupo de procesos y son los responsables de degradar los contaminantes en las aguas residuales al atacar las moléculas orgánicas en forma rápida y no selectiva (Francisco and Andrade, 2014; Bethi *et al.*, 2016).

Los PAO's pueden clasificarse en fotoquímicas y no fotoquímicas. La siguiente tabla muestra una lista de algunas técnicas.

**Tabla 2.** Clasificación de los PAO's utilizadas en el tratamiento de las AR's.

Técnicas no fotoquímicas de oxidación	Técnicas fotoquímicas de oxidación
Ozonización en medio alcalino, $O_3/OH^-$	Peróxido de hidrogeno /UV

Ozonización con $H_2O_2$ , $O_3/H_2O_2$	Ozono /UV
Reacciones Fenton, $H_2O_2/Fe^{+2}$	Fotocatálisis de agua en el UV de vacío
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	
Radiólisis con aplicación de haces de electrones	
Plasma no térmico	

Fuente: (Francisco and Andrade, 2014).

Los PAO's con alternativas potenciales para el tratamiento terciario de los efluentes de AR's son la ozonización, Foto-Fenton, la radiación de ozono /UV y Fenton. La ozonización es uno de los métodos eficaces entre los PAO's existentes, utilizado para eliminar el color de las AR's, segmentando los enlaces insaturados en restos aromáticos presentes en cromóforos de colorantes, sustancias húmicas y algunos otros compuestos. Actualmente, los investigadores han realizado una importante énfasis en los estudios recientes para la combinación de los PAO's y los procesos biológicos para el tratado de las AR's (Oller, Malato and Sánchez-Pérez, 2011; Sivagami, Sakthivel and Nambi, 2018).

En los últimos tiempos, se han utilizado varios métodos para la eliminación del fenol del agua, entre los que destacan: fisicoquímicos (floculación, precipitación química,

cloración, ozonización y filtración), y físicos (adsorción, volatilización, resinas de intercambio iónico, filtro de membrana (Firoozi *et al.*, 2023).

### 1.6. Oxidación catalítica vía húmeda

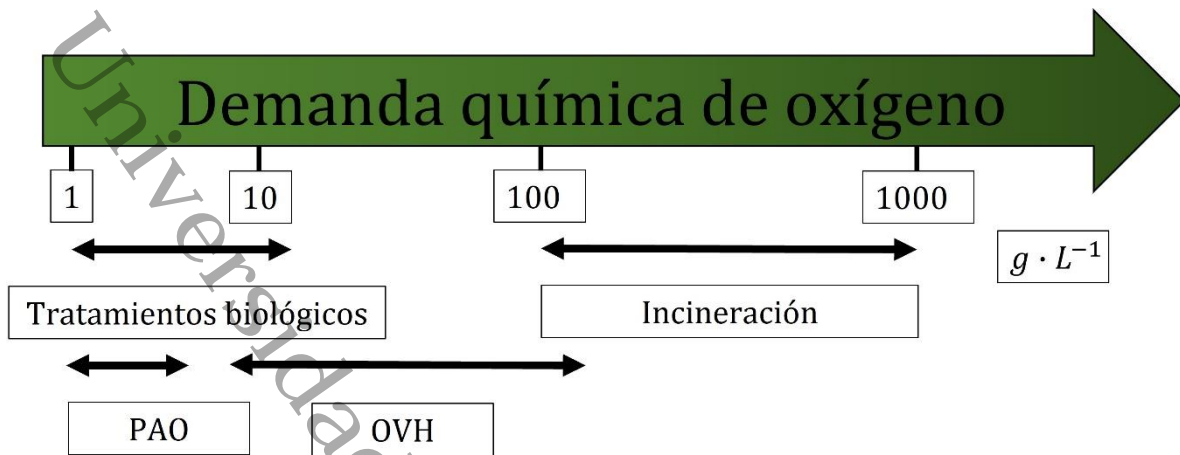
Actualmente, en el área ambiental se han desarrollado investigaciones que dan una importancia a la eliminación de residuos orgánicos y tóxicos que se encuentran la mayoría de las aguas domésticas y las desechadas por las industrias. La existencia de los residuos orgánicos que se han convertido en la razón de estudio debido al crecimiento de los requerimientos de los informes públicos y de las reglamentaciones ambientales que países en el mundo implementan cada día con más rigor en favor de la disposición de las fuentes de aguas disponibles.

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

Las tecnologías convencionales que se ha utilizado para eliminar contaminantes de medios acuosos incluyen tratamientos biológicos, térmicos y fisicoquímicos. Para efluentes que contienen más de 100 g/L de DQO (Demanda Química de Oxígeno), la incineración es el tratamiento más adecuado. No obstante, este tratamiento emite considerablemente otros compuestos que resultan ser peligrosos como lo es el furano y la dioxina, además de demandar elevadas cantidades de energía. Algunas técnicas en las que se requiere posteriormente un tratamiento para remover los contaminantes que se encuentran en el medio ambiente que últimamente acaba de ser contaminado, se encuentran la adsorción, la osmosis inversa, la floculación, la

precipitación y la extracción de aire. Estas restricciones que los procesos tradicionales presentan ha sido de los motivos que alientan a los científicos a investigar y llevar a cabo el desarrollo de técnicas con resultados más eficientes y ecológicos de las AR's. Zimmermann en 1985, propuso una opción que es la OVH (Oxidación Vía Húmeda), siendo este, uno de los métodos tecnológicos oxidativos más avanzados que resultan en una disminución económica y viable.

Para poder cubrir de modo parcial los rangos de aplicaciones de las incineraciones y de las técnicas biológicas, la Oxidación Vía Húmeda se utiliza adecuadamente para cargas orgánicas en un caudal elevado. En la figura 4, se esquematiza el gran potencial que se posee para los tratamientos biológicos, incineraciones, PAO's y OVH de efluentes con altos comprendidos de material orgánico (intervalo entre 10 – 100 g/L de DQO) y/o contaminantes tóxicos para lo que el tratamiento biológico directo no es factible; asimismo las practicas han demostrado la eficiencia en la eliminación de los componentes orgánicos con elevados índices de toxicidad y peligrosidad, convirtiendo  $CO_2$ ,  $H_2O$  y demás productos finales inofensivos a elevadas temperaturas y presión como compuestos oxidantes, y sin emitir dioxinas, cenizas volantes, furanos,  $NO_x$ ,  $SO_2$  y  $HCl$  (Jing, Luan and Chen, 2016; Luan *et al.*, 2017).



**Figura 4.** Rangos de los principales campos de aplicación en los procesos de tratamientos de aguas residuales.

La Oxidación Vía Húmeda es utilizada para degradar las AR's, que pueden llegar a perjudicar para los entornos biológicos y con elevados costos económicos para realizar el incinerado en los efluentes. De la misma manera, involucra las oxidaciones subcríticas de los residuos orgánicos e inorgánicos que se oxidan a elevadas temperaturas ( $125 - 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y presión ( $0.5 - 20 \text{ MPa}$ ) en contacto con el aire o  $O_2$ . La reducción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Carbón Orgánico Total (COT) de los residuos por medio de las oxidaciones intensivas, es el objetivo de la OVH. La OVH es restringida por las condiciones rigurosas de operación, sin mencionar sus muy elevados costos de operación (Barge and Vaidya, 2018).

Un proceso alternativo es la es la Oxidación Catalítica Vida Húmeda (OCVH) que se aplica para los tratamientos de efluentes acuosos que pueden llegar a estar muy disueltos para que sean incinerados, además de no poder aplicar el tratamiento

biológico al estar demasiado concentrado. El uso de los catalizadores heterogéneos en la oxidación húmeda, aparte de disminuir drásticamente las condiciones de presión y temperatura, se presenta como un método rápido, eficiente y limpio, debido a la fácil recuperación del catalizador (Ovejero - Ecudero, 2019).

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

Sin embargo, los catalizadores utilizados en la OCVH son afectados por el rigor de las condiciones durante el tratamiento en la estabilidad y la vida útil, por el fuerte medio en el cual se llevan a cabo las reacciones oxidantes acuosas, en la mayoría de los casos ácidos, que tienen composiciones de residuos orgánicos e inorgánicos, causantes de incrustación sobreoxidación, sinterización, fenómenos de lixiviación y envenenamiento. El inconveniente más notable de los catalizadores de óxidos metálicos es la lixiviación de la fase activa, además de causar problemas de desactivación y de problemas de contaminaciones secundarias, favorece las rutas de las reacciones homogéneas, y pocas veces disfraza los patrones de las reactividades de los catalizadores sólidos. Por lo que, los componentes principales que actualmente se utilizan para los catalizadores en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda son los metales nobles como Pt, Pd, y Ru o  $MnO_x$ , en composición de la fase activa y de promotores de óxido (Arena *et al.*, 2015).

## CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

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

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

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

8 Moreno y Guaqueta, estudiaron el efecto del tamaño de agregado de arcilla en el proceso pilarización en suspensión concentrada, con un precursor polimérico de Al-Ce-Fe. Independientemente del tamaño de los agregados empleados, las pruebas catalíticas en la oxidación del fenol en medios acuosos diluido muestran una conversión del 100 % del fenol en 2 horas de reacción, y eliminación del carbono

orgánico total (COT) entre el 50 % después de 4 horas (Moreno and Guaqueta, 2010).

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

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

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

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

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

Bayoli et al, trabajaron con catalizadores de  $Al/Zr - PILCs$  para la degradación del fenol, donde las condiciones de reacción empleadas ( $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 10\text{ bar}$ ,  $t = 120\text{ min}$ ) en un autoclave, permitieron obtener una conversión de 100 % de fenol y 88 % de COT. Además de que el catalizador demostró poseer excelentes propiedades catalíticas en la OCVH del fenol en solución acuosa (Baloyi, Ntho and Moma, 2019).

Yang et al, utilizaron oxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno químicamente reducidos (rGO) en el tratamiento OCVH del fenol con una temperatura de 155 °C y una presión de 25 bar, obteniendo una conversión del 100 % del fenol y una

mineralización de 84 % y del 80 % para GO y rGO, respectivamente. Los materiales que de carbono con abundantes grupos funcionales que contienen oxígeno mostraron una buena actividad catalítica en la eliminación del fenol (Yang *et al.*, 2014).

Zhong *et al.* estudiaron la actividad oxidación catalítica del fenol con peróxido de hidrógeno de los catalizadores de SBA-15 a base de óxidos de cobre variando las concentraciones en peso (4 - 10 %). La dispersión del cobre y la accesibilidad a los sitios activos influenciaron en el catalizador; cuando se presentaron mesoporos grandes, se generaron partículas de  $CuO$  confinadas en los mesoporos logrando tener una menor actividad catalítica, a comparación con los materiales donde se formaron partículas de  $CuO$  más pequeñas confinadas en la red secundaria de mesoporos y microporos. Además de que la alta concentración de  $CuO$  no asegura que se obtenga una mayor conversión del fenol. La mejor actividad catalítica fue del material  $4CuO/SBA - 15$  (6) con una conversión del COT del 71.4 % después de 120 min (Zhong *et al.*, 2012).

Sacco *et al.* trabajaron utilizando  $Al_2O_3$  como soporte el cual modificaron con  $La$  y  $Mn$  para posteriormente por el método de impregnación húmeda agregar el  $Cu$  y ser evaluados en la OCVH del fenol. Los catalizadores modificados con  $Mn$  calcinados a 650 °C y 900 °C presentaron una menor lixiviación de  $Cu$  y una alta conversión del fenol a 120 minutos. Los catalizadores preparados de la misma manera, pero modificados con  $La$  calcinados a 900 °C lograron una conversión del 100 %. Sin embargo, durante la reacción se requería de una cierta cantidad de  $Cu$  durante la fase homogénea para que iniciara la reacción (Sacco *et al.*, 2022).

Hamad et al diseñaron un catalizador de  $Fe_2O_3$  dopado con  $MnO_2$  (2 % y 5 %) para evaluarlos en la oxidación del fenol. El catalizador  $MnO_2/Fe_2O_3$  dopado con 5 % en peso, logro una conversión de 94 % a los 80 minutos de reacción y a 75 °C, esto se debió a pequeñas nanopartículas de  $Fe_2O_3$  y a la disponibilidad de una gran cantidad de sitios activos en la superficie del material (Hamad *et al.*, 2022).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 2.2. Justificación

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

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

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

11 Dado que la Agencia de Protección al Medio Ambiente de EE. UU. (por sus siglas en ingles USEPA), realizó un informe anual en el 2003 señalando las afectaciones que los compuestos fenólicos causan al hombre por las vías de la ingesta y por contacto con la piel. Estos compuestos pueden provocar la muerte con una dosis

mínima de 140  $mg/kg$  peso corporal. Además de reportar los efectos tales como cianosis, afecciones cardiovasculares, irritación, acidosis metabólica, necrosis y efectos neurológicos (Camacho Campos, 2009). En los niños se ha observado que el vómito y el letargo fueron los síntomas principales que se observaron por haber ingerido accidentalmente desinfectante que contenía fenol (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2008).

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

## 2.3. Objetivos

### 2.3.1. Objetivo general

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

### 2.3.2. Objetivo específico

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

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

### 3.1. Síntesis del soporte SBA-15

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

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

### 3.2. Síntesis de los catalizadores ( $Pd_x/SBA - 15$ )

El método de impregnación a volumen de poro por humedad incipiente radica en la humectación del material de manera controlada con una disolución de la sal precursora en la fase activa, este método de síntesis resulta ser uno de los métodos más convencionales para la síntesis de catalizadores, consiguiendo que haya una dispersión homogénea por todo el material. No obstante, la efectividad del método de síntesis y la dispersión de la fase activa, está restringida por la capacidad de difusión de mayor o menor a través del soporte. La difusión alcanza una limitación y pueden presentarse dificultades en los materiales porosos, permitiendo la aglomeración de los precursores en su fase activa.

Para los catalizadores de Pd (0.5 %, 1.5 y 3.0 % en peso) se utilizó la sal precursora  $Pd(NO_3) \cdot 2H_2O$ , y con ayuda de una pipeta se impregnó el soporte SBA-15, se dejó en reposo por 1 hora para luego ser llevado a secado en una estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por aproximadamente 12 horas. Posteriormente los catalizadores se llevaron a calcinación con flujo de aire utilizando una rampa de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. El vocabulario para los catalizadores es:  $Pd_x/SBA - 15$ , donde  $Pd_x = \%$  de Pd.

### 3.3. Técnicas de caracterización fisicoquímicas

#### 3.3.1. Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica de caracterización consiste en la interacción de la superficie de un sólido con un gas, donde la fuerza a estudiar es la de Van der Waals. Cuando entra en contacto la superficie de un sólido con un gas se ocasiona un equilibrio entre las

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

El soporte y los catalizadores se caracterizaron mediante adsorción física de  $N_2$ . El área específica ( $S_{BET}$ ) se determinó por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller); la obtención del tamaño promedio y volumen de poro se llevó a cabo por el método *BHJ* (Barret, Joyner y Hallenda) con los datos de desorción de las isothermas. El análisis de las propiedades se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Tristar II 3020 ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ). Se pesó una muestra de  $0.1\text{ g}$  y se desgasificó  $2\text{ h}$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  para la eliminación de impurezas y para obtener el peso neto de la muestra.

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

Los rayos X es una radiación electromagnética de longitudes de onda que ronda alrededor de los Angstrom, y al fenómeno físico que se da entre las interacciones fundamentales entre la materia y los rayos X se les denomina difracción de rayos X.

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

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

Donde:

$n$ : es un número entero

$\lambda$ : la longitud de onda del haz

$d$ : es la distancia entre átomos dispersantes

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

El valor  $d$  de un material con propiedades cristalinas, es definido como la distancia de la familia de los planos cristalinos, a un ángulo  $2\theta$  se formarán las difracciones máximas, que serán registradas en un difractograma. A distintos valores de  $2\theta$ , las

fases cristalinas cristalográficas poseen una serie de familias de planos cristalográficos característicos. Para facilitar la identificación de las fases cristalinas, en la mayoría de los casos, los valores ya se encuentran tabulados en una base de datos empíricos, basados en los ángulos de intensidad relativa.

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

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

Donde:

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

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

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

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

El soporte y los catalizadores se analizaron por *DRX's* a alto y bajo ángulo con el propósito de observar la fase cristalina de los metales oxidados a  $500$  °C, en caso de que estas estén presentes. Los análisis de las propiedades se llevaron a cabo en un equipo Bruker D8-Advance con radiación  $Cu - K\alpha$ , condiciones  $35$  kV,  $25$  mA y  $0.020^\circ$  de incremento de paso.

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

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

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

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

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

Esta técnica de análisis permite obtener imágenes directas del catalizador, las cuáles nos sirven para observar directamente la morfología del material y estimar el diámetro promedio de partícula a partir de una distribución de tamaño de partícula. Para obtener información suficiente con respecto al diámetro de partícula debe evaluarse un buen número de micrografías e intentar visualizar desde varias regiones del catalizador.

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

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

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

### 3.4. Evaluación catalítica

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

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

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

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

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

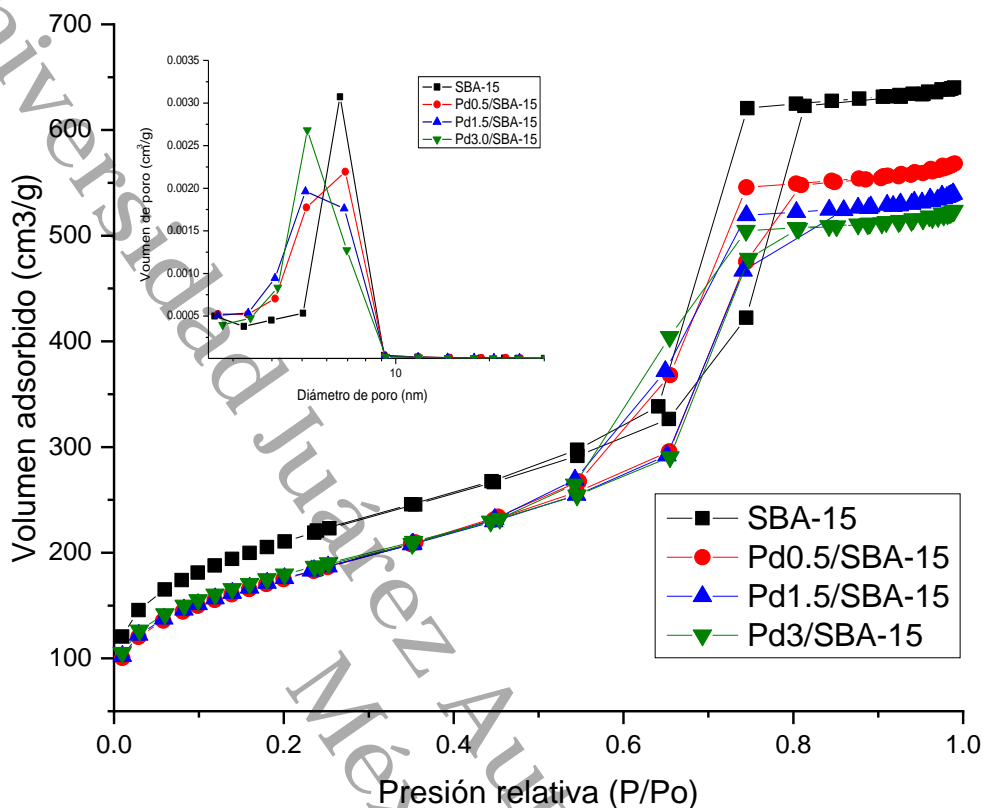
### 4.1. Fisisorción de nitrógeno

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

**TABLA 3.** Tabla con propiedades texturales del SBA-15 y  $Pd_x/SBA - 15$ .

<b>Materiales</b>	Área específica $S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ Diámetro de poro (nm)	$a_0$ (nm)	Espesor de pared t (nm)
<b>SBA-15</b>	755	0.95	6.6	11.84	5.24
<b><math>Pd_{0.5}/SBA-15</math></b>	642	0.91	5.5	12.94	7.44
<b><math>Pd_{1.5}/SBA-15</math></b>	631	0.79	5.2	12.94	7.74
<b><math>Pd_3/SBA-15</math></b>	630	0.75	5.0	12.94	7.94
<b>**<math>a_0</math></b>	<i>Parametro de red <math>a_0 = 2 \cdot d(100)/\sqrt{3}</math></i>				

Al realizar la incorporación del Pd en el soporte tipo SBA-15, se observó que el área superficial específica y los diámetros de poros disminuyeron entre el  $\pm 15\%$  y  $24\%$  respectivamente; la disminución tiene relación con la adición del Pd en el arreglo estructural de la SBA-15. Al parecer el volumen de los poros sufrieron una disminución en un intervalo de  $0.95$  a  $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ , que se puede relacionar con un aumento en la concentración del Pd. Las isothermas obtenidas muestran pertenecer al grupo del tipo IV, isothermas que son adecuadas de materiales mesoporosos y con un lazo de histéresis tipo  $H1$  correspondientes a poros bien ordenados de forma cilíndrica (imagen 5). En la Tabla 2 se observan los valores de los espesores de las paredes ( $t$ ), estos valores resultan de la diferencia que hay entre los parámetros de red ( $a_0$ ) y los diámetros de poros. Los valores de los grosores de las paredes aumentan al aumentar las concentraciones del Pd impregnado en el soporte SBA-15. Por lo que se deduce que al incorporar el Pd dentro del arreglo estructural de SBA-15, este promueve que se modifiquen las paredes, lo que favorece que estas se amplíen, causando que las áreas específicas, los volúmenes y los diámetros de poros presenten una disminución en sus dimensiones (Zhao, Feng, *et al.*, 1998; Kruk *et al.*, 2000; Landau *et al.*, 2005; Wang and Liu, 2011; Yuan *et al.*, 2018).



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

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

De la imagen 6a se puede observar los difractogramas de los Rayos X (DRX's) de los catalizadores de  $Pd_x/SBA - 15$  analizados a bajo ángulo. Se observa un pico con una intensidad mayor en  $0.81^\circ$ , y dos picos intensidades menores en  $1.5^\circ$  y  $1.77^\circ$  correspondientes a la reflexión de los planos cristalográficos (100), (110) y (200), respectivamente. El soporte tipo SBA-15 presenta un pico de difracción en el

ángulo  $2\theta$  de  $0.89^\circ$  presentando también un espaciamiento  $d$  de  $9.93\text{ nm}$ , que coincide con lo reportado en la literatura (Tang, Deng and Chen, 2017; Yuan *et al.*, 2018). Al impregnar el Pd se observa un incremento en los espaciamientos  $d$  de los planos (100) a  $10.90\text{ nm}$  en todos los catalizadores. Las difracciones son correspondientes a las características propias de los materiales mesoporosos que poseen estructuras hexagonales en dos dimensiones ( $p6mm$ ) (Zhao, Huo, *et al.*, 1998; Eswaramoorthi and Dalai, 2009; Tang, Deng and Chen, 2017).

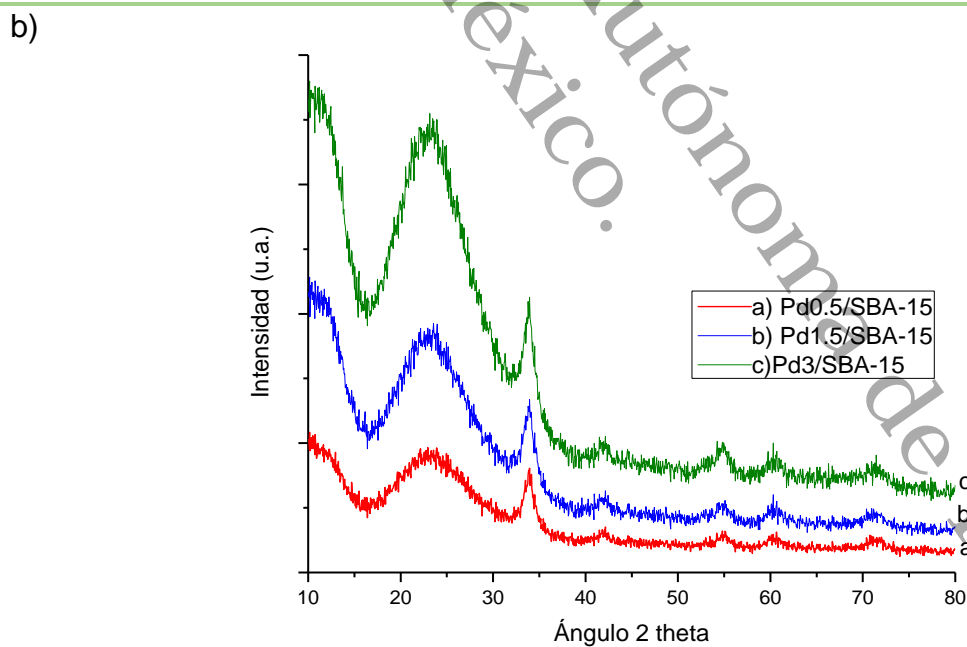
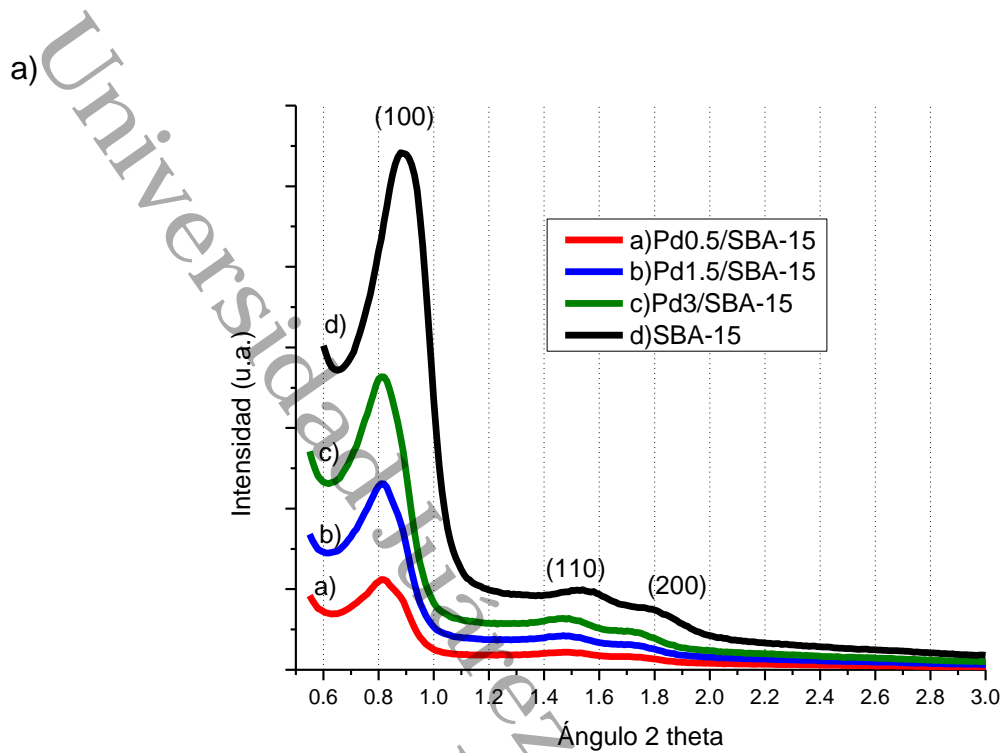
De la imagen 6b podemos observar los DRX realizados a alto ángulo, observamos un hombro característico de las sílices a los  $23^\circ$  y picos propios en los ángulos  $33.8^\circ, 41.8^\circ, 54.8^\circ, 60.9^\circ$  y  $70.4^\circ$  que se asocian al PdO como lo demuestran los picos asociados con las tarjetas JCPDS-ICDD 00-0464-1043 y 87-0638, lo cual nos indica que se tenemos un material que presenta una estructura cubica centrada en la cara. Para poder comprobar que en los materiales tenemos PdO y no Pd metálico, por medio del programa VESTA se realizó una simulación de una celda unitaria (Fig. 7) y poder comprobar sus patrones de difracción.

Con las actas cristalográficas se lograron identificar los picos característicos del PdO, los cuales coinciden con los planos cristalograficos  $hkl$ ; los picos con mayor intensidad se tomaron en cuenta, por ejemplo, se identificó el pico relacionado con el plano 101 que en base con el acta cristalográfica se encuentra a un valor de  $2\theta = 33.889^\circ$ , posteriormente se debería encontrar un pico con menor intensidad en  $2\theta = 33.562^\circ$  a la izquierda del primero, pero no logro distinguirse debido al ruido experimental. Las intensidades de los picos van en aumento en relación con el porcentaje del Pd, además de que la intensidad es relativo al tamaño de los cristales

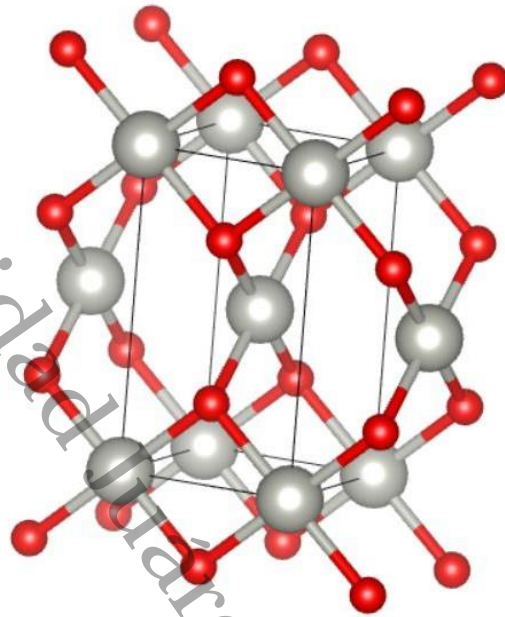
de las especies y su dispersión en los soportes (Han *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2011; Reddy, Peck and Roberts, 2019).

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

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



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



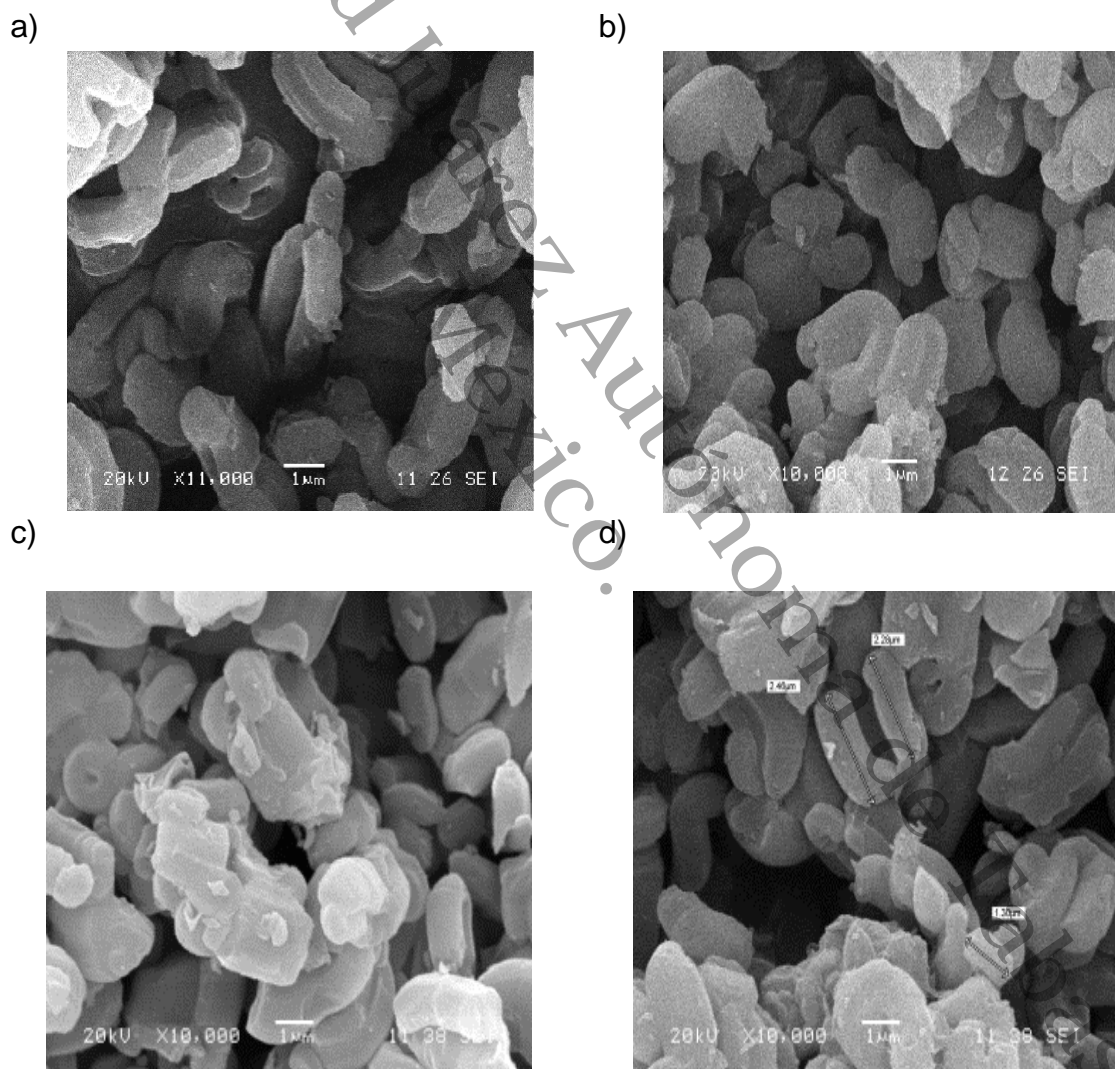
**Figura 7.** Celda unitaria del *PdO*.

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

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

Observamos en las imágenes 3b, 3c y 3d, las micrografías que corresponden a

los catalizadores con 0.5, 1.5 y 3 % de Pd respectivamente. La morfología de los materiales tiende a seguir el arreglo estructural aportado por el SBA-15; no se observaron modificaciones esenciales macroscópicas durante la adición el Pd (J. Liu et al., 2007; Luan et al., 2017). Por MEB se observan las características morfológicas de los catalizadores donde se puede considerar que se obtuvieron distribuciones homogéneas como lo reporta Han *et al.* (Zhao, Huo, *et al.*, 1998).



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

De igual manera, en las siguientes figuras se presentan las imágenes obtenidas por MEB a una magnificación de 5000x e imágenes obtenidas por Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) del soporte SBA-15 y de los catalizadores de Pd al 0.5 % y 1.5 % obtenidos por el método de impregnación húmeda. En la **Tabla 3**, se muestran los análisis obtenidos por EDS de la composición química elemental del soporte y los catalizadores. Se aprecia que, en los materiales impregnados con Pd, las concentraciones son ligeramente mayor a las calculadas teóricamente; para el caso del catalizador impregnado con 0.5 % en peso del metal, se obtuvo 0.51 % para  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y para el catalizador impregnado con 1.5 % en peso del metal se obtuvo 1.57 % para  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ . Esto nos permite demostrar que el método utilizado para la preparación de los materiales nos permitió tener Pd disperso de forma heterogénea en los catalizadores, tal como se puede apreciar en las micrografías.

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

**Tabla 4.** Composición química elemental obtenida por EDS de los materiales SBA-15,  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ ,  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ .

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

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

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

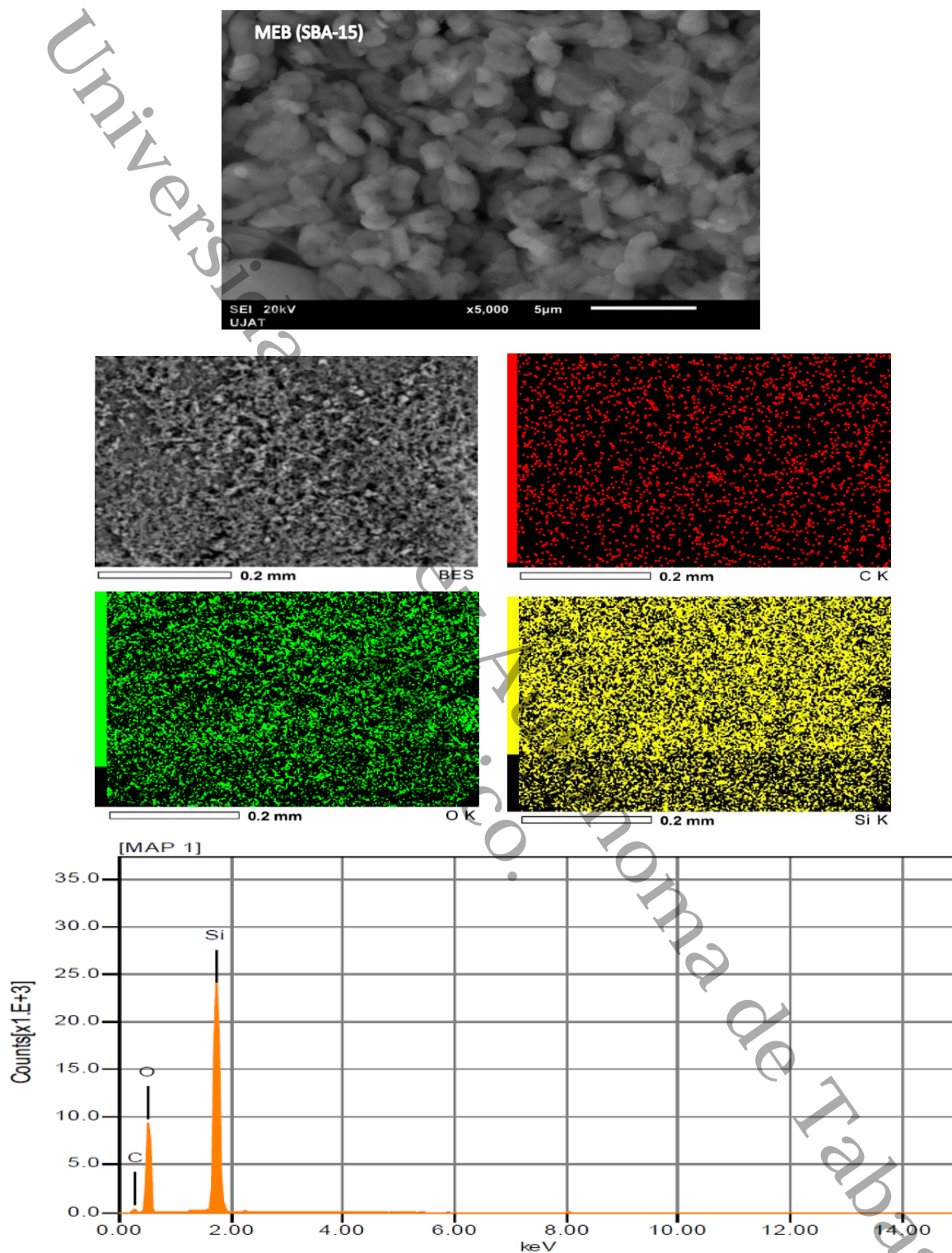


Figura 9. Mapeo elemental por MEB del soporte SBA-15.

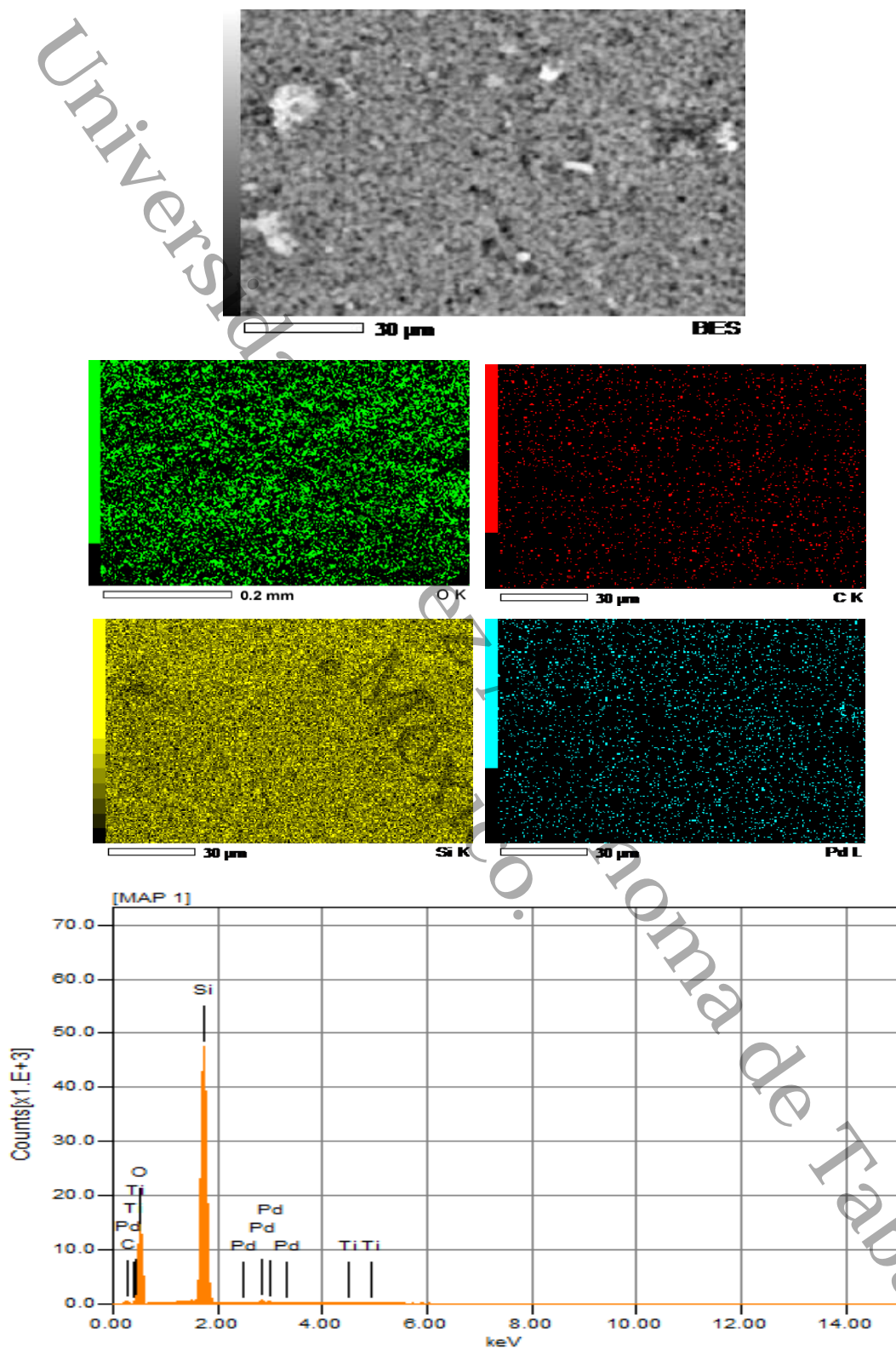


Figura 10. Mapeo elemental del catalizador  $Pd_{0.5}/SBA-15$ .

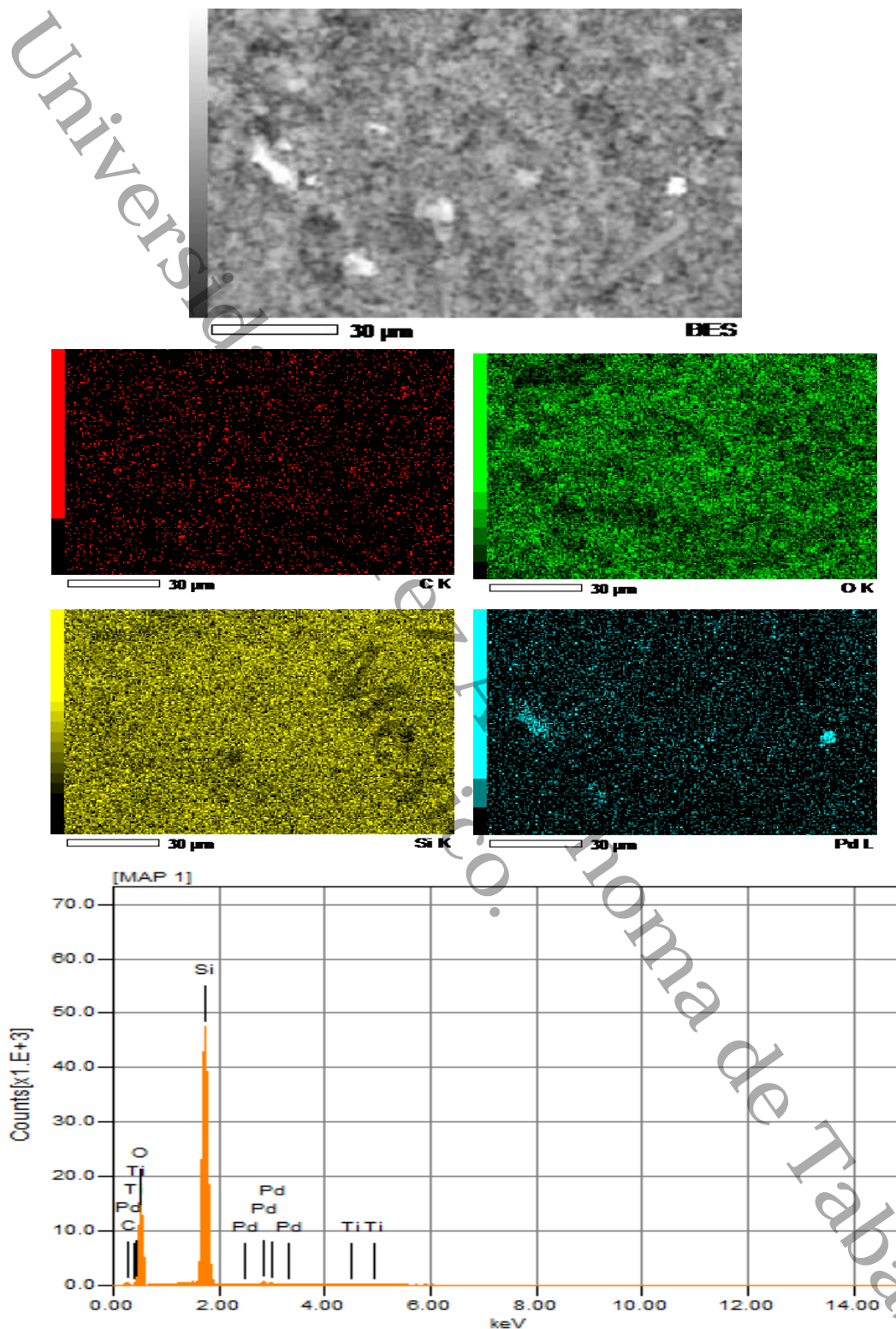
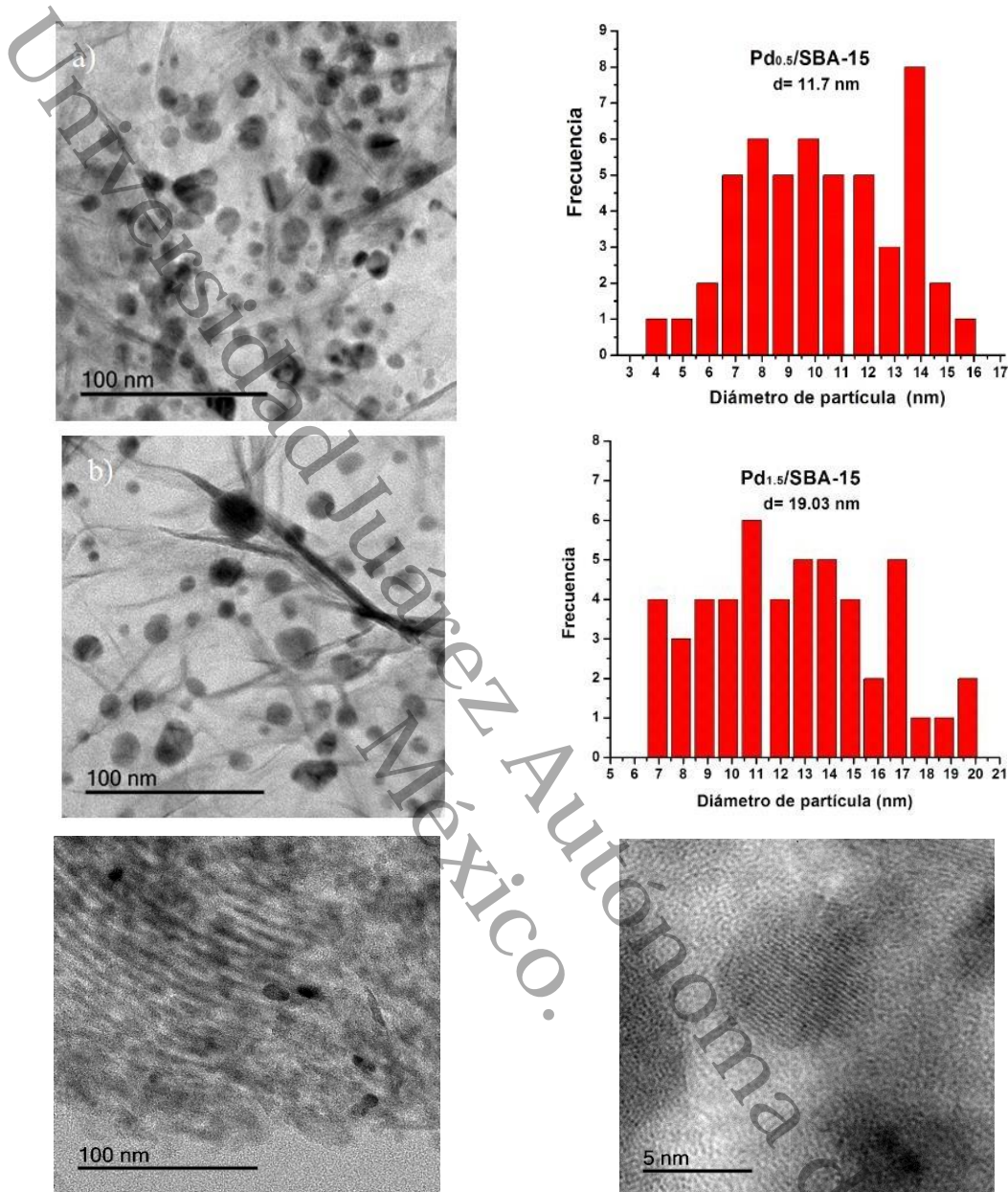


Figura 11. Mapeo elemental del catalizador  $Pd_{1.5}/SBA-15$ .

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

En las imágenes de las figuras 4a y 4b, observamos por HR/TEM la distribución de los tamaños de partículas de los materiales  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ ; las dimensiones en promedio de las partículas fueron de  $11.7 \text{ nm}$  y  $19.03 \text{ nm}$  respectivamente. Las imágenes 4c y 4d corresponden al material  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ , se muestran los tubos paralelos con ordenamiento regular alargados y se puede observar que las partículas de Pd se encuentran por la parte de adentro y de afuera de los tubos mesoporosos ordenados. El entorno cristalino de las partículas de  $PdO$  se muestran en la imagen 4d, con un espaciamiento  $d = 0.210 \text{ nm}$  correspondiente al plano cristalográfico (111) (Kruk *et al.*, 2000; Yuranov *et al.*, 2003; Landau *et al.*, 2005; Mesa, Sierra and Guth, 2008; Slavinskaya *et al.*, 2016; Duan *et al.*, 2017; Gage *et al.*, 2018).



**Figura 9.** Micrografías de HR/TEM y distribución de tamaño de partícula: a)  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y b)  $Pd_{1.5}/SBA - 15$ . HR TEM de c)  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  y d)  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ , espaciamiento de  $PdO$ .

1

#### 4.5. Evaluación catalítica

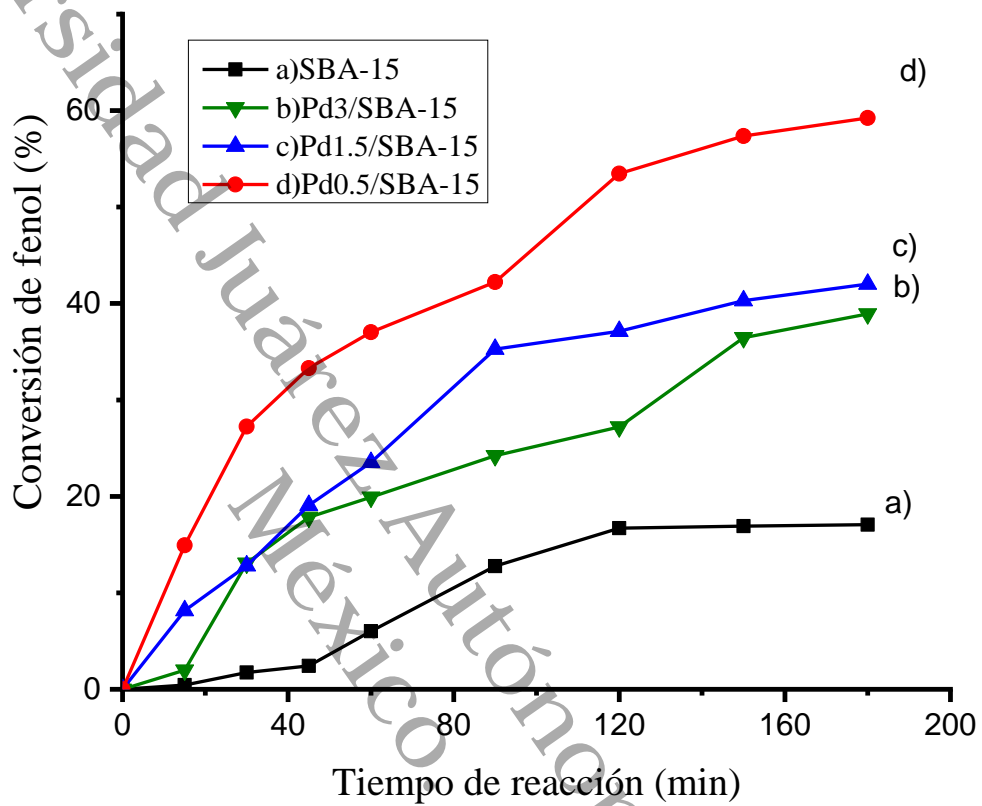
La degradación del fenol durante las actividades catalíticas del soporte y de los catalizadores ( $Pd_x/SBA - 15$ ) se presenta en la figura 10. Las reacciones se realizaron durante 180 minutos, dichas conversiones llevadas a cabo por los materiales se encuentran en función del tiempo de reacción. En la figura 10, se muestra que la conversión del fenol realizada por el soporte SBA-15, es significativamente diferente a los catalizadores ( $Pd_x/SBA - 15$ ), puesto que la degradación alcanzó solo el 20 %. La capacidad de degradación coincide con el orden que muestran las curvas de conversión; el catalizador que demostró una mayor actividad catalítica fue el  $Pd_{0.5}/SBA - 15$ .

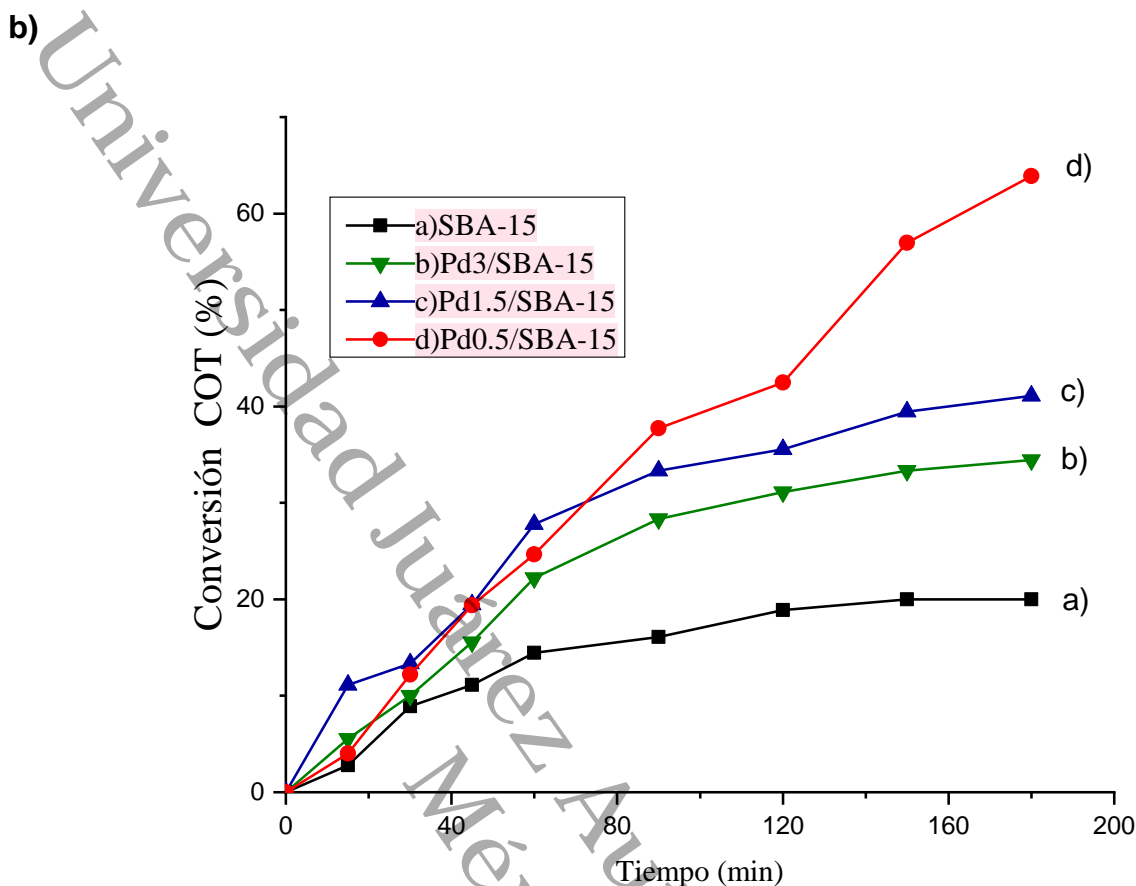
Esto parece estar relacionado con el efecto de una mayor dispersión del Pd que a mayor tiempo permite degradar un mayor porcentaje de fenol en comparación con los catalizadores con una mayor carga. Así mismo se mostraron valores de conversión menores. Esto puede atribuirse a que el volumen y diámetro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

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

identificados por cromatográfica de gases (ácido maleico, ácido fórmico, benzoquinona, hidroquinona, catecol).

a)





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

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

En la literatura se presentan tres principales tipos de rutas en las reacciones que se pueden dar en las oxidaciones catalíticas de los fenoles: **1)** la primer ruta de reacción se da lugar en las reacciones de cadena cuando se produce la mezcla radical *p* –benzoquinona e hidroquinona con fenil, **2)** la ruta de reacción para el catecol que se da en la Orto-oxidación y **3)** es la ruta de reacción para la hidroquinona que se da en la Para-oxidación (Zhou *et al.*, 2011; Lal and Garg, 2015; Pleșa Chicinaș *et al.*, 2018). Para la mayor cantidad de casos de las reacciones de oxidación de los fenoles, la ruta que se sigue es la siguiente o la combinación de estos pasos: oxidación, descarboxilación, deshidratación (Wang *et al.*, 2014). En arreglo con la literatura, para la reacción de los catalizadores  $Pd_x/SBA - 15$  se considera un posible mecanismo de reacción de estos catalizadores durante la OCVH del fenol, se obtiene la degradación a compuestos aromáticos (como catecol, hidroquinona, y benzoquinona), lo que se confirmó con el cambio en la coloración de la solución al final de la reacción que fue de un color ámbar hasta llegar a un tono amarillo bajo.

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Se sintetizó de manera reproducible el soporte mesoporoso ordenado tipo SBA-15 mediante la caracterización fisicoquímica, se confirmó que se obtuvo un material mesoporoso ordenado con estructura hexagonal en dos dimensiones ( $p6mm$ ). Las propiedades texturales analizadas del soporte SBA-15 mostró que posee una alta área superficial específica ( $755 \text{ m}^2/\text{g}$ ), un volumen de poro promedio ( $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y un diámetro de poro ( $6.6 \text{ nm}$ ). Al ser impregnado con el precursor de Pd, se observó una disminución en las características texturales (áreas específicas, diámetros de poros, volumen de poros), al ir incrementando el porcentaje del Pd sin perder su arreglo estructural característico.

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

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

En las DRX's a bajo ángulo se observó que se obtuvo un soporte mesoporoso ordenado del tipo SBA-15, con arreglo hexagonal observado es en dos dimensiones ( $p6mm$ ) con los picos característicos observados en los ángulos  $0.89^\circ$ ,  $1.5^\circ$  y  $1.77^\circ$ , correspondientes a los planos cristalográficos (100), (110) y (200), respectivamente, al impregnar el Pd (0.5%, 1.5 % y 3 % en peso) el arreglo estructural se conservó.

En las DRX's a alto ángulo se observaron los picos característicos en el ángulo  $2\theta = 33.889^\circ$  correspondientes al  $PdO$ . Y se calculó el tamaño promedio del cristalito que fue de  $\sim 14 \text{ nm}$ .

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

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

En la reacción OCVH para la oxidación del fenol, se evaluaron los catalizadores  $Pd_x/SBA - 15$  ( $x = 0.5\%$ ,  $1.5\%$ ,  $3\%$  en peso) y el soporte, donde el soporte obtuvo una conversión del fenol del  $20\%$ , mientras que el catalizador con mejor desempeño fue el  $Pd_{0.5}/SBA - 15$  con un porcentaje de conversión del fenol del  $64\%$  en 180 minutos de reacción, indicando la formación de subproductos intermediarios durante la reacción, y esto puede estar relacionado con una mejor dispersión y distribución de las partículas del  $PdO$  en el soporte SBA-15.

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

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## REFERENCIAS

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

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

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

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

Baloyi, J., Ntho, T. and Moma, J. (2019) 'Synthesis of highly active and stable Al/Zr pillared clay as catalyst for catalytic wet oxidation of phenol', *Journal of Porous Materials*, 26(2), pp. 583–597. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10934-018-0667-3/METRICS>.

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

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

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

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

Bethi, B. *et al.* (2016) 'Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review', *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 109, pp. 178–189. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2016.08.016>.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Evans, R. and Tissot, C. (2003) 'Children with autistic spectrum disorders: Perspectives on current research', *Early Child Development and Care*, 173(4), pp. 361–362. Available at: <https://doi.org/10.1080/0300443032000129540>.

Fan, J. *et al.* (2001) 'Mesotunnels on the silica wall of ordered SBA-15 to generate three-dimensional large-pore mesoporous networks [15]', *Journal of the American Chemical Society*, 123(48), pp. 12113–12114. Available at: <https://doi.org/10.1021/ja011564l>.

Fan, J. *et al.* (2005) 'Low-temperature strategy to synthesize highly ordered mesoporous silicas with very large pores', *Journal of the American Chemical Society*, 127(31), pp. 10794–10795. Available at: <https://doi.org/10.1021/ja052619c>.

*Fenol* (no date). Available at: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Fenol.html> (Accessed: 24 October 2022).

Firoozi, M. *et al.* (2023) 'Evaluation of phenol degradation rate using advanced oxidation/reduction process (AO/RP) in the presence of sulfite and zinc oxide under UV', *Optik*, 279, p. 170787. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2023.170787>.

Flodström, K. and Alfredsson, V. (2003) 'Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica', *Microporous and Mesoporous Materials*, 59(2–3), pp. 167–176. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00308-1).

Francisco, G. and Andrade, T. (no date) 'TESIS DOCTORAL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE TÉCNICAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN Y BIOFILTROS'.

Fuertes, A.B. (2004) 'Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials', *Microporous and Mesoporous Materials*, 67(2–3), pp. 273–281. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.012>.

Gage, S.H. *et al.* (2018) 'Palladium Intercalated into the Walls of Mesoporous Silica as Robust and Regenerable Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenolic Compounds', *ACS Omega*, 3(7), pp. 7681–7691. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00951>.

Galarneau, A. *et al.* (2003) 'Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis', *New Journal of Chemistry*, 27(1), pp. 73–79. Available at: <https://doi.org/10.1039/b207378c>.

Guo, Y. *et al.* (2010) 'A novel approach for the preparation of highly stable Pd membrane on macroporous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube', *Journal of Membrane Science*, 362(1–2), pp. 241–248. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2010.06.050>.

Hamad, K.I. *et al.* (2022) 'Enhancement of activity and lifetime of nano-iron oxide catalyst for environmentally friendly catalytic phenol oxidation process', *Cleaner Engineering and Technology*, 11. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100570>.

Han, P. *et al.* (2007) 'One-step synthesis of palladium/SBA-15 nanocomposites and its catalytic application', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272(1–2), pp. 136–141. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.006>.

INTERAPAS (2017) 'Sistema de tratamientos de agua', p. 4. Available at: [http://www.interapas.gob.mx/Cultura/folleto/sistema\\_de\\_tratamiento\\_de\\_aguas\\_residuales.pdf](http://www.interapas.gob.mx/Cultura/folleto/sistema_de_tratamiento_de_aguas_residuales.pdf).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Malakootian, M., Nasiri, A. and Heidari, M.R. (2020) 'Removal of phenol from steel plant wastewater in three dimensional electrochemical (TDE) process using CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@AC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>',

*Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 234(10), pp. 1661–1679. Available at:  
<https://doi.org/10.1515/ZPCH-2019-1499/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.

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

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

Monteros, A.E.D.L. *et al.* (2015) 'Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> oxides', *Catalysis Today*, 258, pp. 564–569. Available at:  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.009>.

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

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

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

Oller, I., Malato, S. and Sánchez-Pérez, J.A. (2011) 'Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review', *Science of The Total Environment*, 409(20), pp. 4141–4166. Available at:  
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2010.08.061>.

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

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

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

Pleşa Chicinaş, R. *et al.* (2018) 'Novel metal modified diatomite, zeolite and carbon xerogel catalysts for mild conditions wet air oxidation of phenol: Characterization, efficiency and reaction

pathway', *Separation and Purification Technology*, 197(June 2017), pp. 36–46. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.050>.

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

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

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

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

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

Sacco, N.A. *et al.* (2022) 'Synthesis design of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to decrease copper leaching in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol', *Journal of Hazardous Materials Letters*, 3. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2022.100059>.

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

Sivagami, K., Sakthivel, K.P. and Nambi, I.M. (2018) 'Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), pp. 3656–3663. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.06.004>.

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

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

De Torres-Socias, E. *et al.* (2013) 'Cork boiling wastewater treatment at pilot plant scale: Comparison of solar photo-Fenton and ozone (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Toxicity and biodegradability assessment', *Chemical Engineering Journal*, 234, pp. 232–239. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.08.072>.

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

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

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

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

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

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

*Wastewater Treatment by Reverse Osmosis Process - Mudhar Al-Obaidi, Chakib Kara-Zaitri, I. M. Mujtaba - Google Libros* (no date). Available at: [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=h0jpDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=wPib6MgJsD&sig=M0G3YYZUFQhjLpSdLPEUDi8yqWE&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=h0jpDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=wPib6MgJsD&sig=M0G3YYZUFQhjLpSdLPEUDi8yqWE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (Accessed: 23 November 2022).

*Water Conservation and Wastewater Treatment in BRICS Nations: Technologies ... - Google Libros* (no date). Available at: [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=KeXEDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=P.S.+Gusain,+D,+Bassin,+J.,+Tian,+K.,++and+Yulia+Milshina,+Water+Conservation+and+Wastewater+Treatment+in+BRICS+Nations,+Candice+Janco,+Amsterdam,+Netherlands,+2020.&ots=KU6mx13H4W&sig=e6EIHaOtEYtXoSSBCgyWi7V643A&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=KeXEDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=P.S.+Gusain,+D,+Bassin,+J.,+Tian,+K.,++and+Yulia+Milshina,+Water+Conservation+and+Wastewater+Treatment+in+BRICS+Nations,+Candice+Janco,+Amsterdam,+Netherlands,+2020.&ots=KU6mx13H4W&sig=e6EIHaOtEYtXoSSBCgyWi7V643A&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (Accessed: 23 November 2022).

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

Yang, P. *et al.* (1998) 'G.D.Stucky, Chem. Mater.1999.pdf', *Journal of Materials Chemistry*, 120(15), pp. 1560–1571. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.022>.

Yang, S. *et al.* (2014) 'Graphene oxide as an effective catalyst for wet air oxidation of phenol', *Journal of Hazardous Materials*, 280, pp. 55–62. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.07.051>.

Yang, Y. *et al.* (2016) 'Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts for anisole hydrotreating under mild conditions', *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, pp. 206–213. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.001>.

Yuan, E. *et al.* (2018) 'Effects of SBA-15 physicochemical properties on performance of Pd/SBA-15 catalysts in 2-ethyl-anthraquinone hydrogenation', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, pp. 158–167. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.025>.

Yuranov, I. *et al.* (2003) 'Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis of Pd nanoparticles with the controlled size in mesoporous silicas', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 192(1–2), pp. 239–251. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00441-7).

Zhang, S. *et al.* (2017) 'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets array directly grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic tube and their gas sensing performance', *Ceramics International*, 43(10), pp. 7942–7947. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.082>.

Zhao, D., Huo, Q., *et al.* (1998) 'Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures', *J. Am. Chem. Soc.*, 120(5), pp. 6024–6036.

Zhao, D., Feng, J., *et al.* (1998) 'Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores', *Science*, 279(5350), pp. 548–552. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.

Zhao, D. *et al.* (2000) 'Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15', *Chemistry of Materials*, 12(2), pp. 275–279. Available at: <https://doi.org/10.1021/cm9911363>.

Zhong, X. *et al.* (2012) 'Modulating the copper oxide morphology and accessibility by using micro-/mesoporous SBA-15 structures as host support: Effect on the activity for the CWPO of phenol reaction', *Applied Catalysis B: Environmental*, 121–122, pp. 123–134. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.04.002>.

Zhou, S. *et al.* (2011) 'Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite', *Applied Clay Science*, 53(4), pp. 627–633. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.013>.

## ANEXO

Superficies y Vacío 35, 228881 (2022).

© Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

## Catalizadores Pd/SBA-15 en la oxidación catalítica vía húmeda del fenol

## Pd/SBA-15 catalysts in the catalytic wet air oxidation of phenol

H. Pérez Vidal, M.A. Lunagómez Rocha, S. García Hernández, J.G. Pacheco Sosa, J.G. Torres Torres, T.A. Zepeda Partida

Se sintetizaron una serie de catalizadores de paladio (0.5, 1.5 y 3.0% en peso), mediante impregnación a volumen de poro en un tamiz molecular mesoporoso a base de sílice (SBA-15). Todos los materiales se caracterizaron por fisiorción de N<sub>2</sub>, DRX, MEB y HR-TEM. La actividad catalítica se evaluó en la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) del fenol a 160°C, 10 bar, 200 mg de catalizador y 200 ml. de fenol de una solución de 500 ppm. Los resultados de la caracterización muestran una gran influencia del contenido metálico de Pd; el área específica disminuye al introducir un mayor porcentaje de paladio. Los materiales presentaron textura, estructura y morfología acorde a lo reportado en la literatura. Se encontró que el tamaño de las especies de óxido de paladio soportadas, formadas durante la etapa de calcinación fue menor en el catalizador con menor contenido metálico (Pd0.5/SBA-15) y este fue el más activo en la degradación de fenol y degradó 64 % de fenol, siendo el más activo de los catalizadores.


A series of palladium catalysts (0.5, 1.5 and 3.0 wt%) were synthesized by impregnation at pore volume on a silica-based mesoporous molecular sieve (SBA-15). Materials were characterized by N<sub>2</sub> physisorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (HR-TEM). The catalytic activity was evaluated in catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol at 160°C, 10 bar, 200 mg of catalyst and 200 ml. of phenol from a 500 ppm solution. The results of the characterization show a great influence of the metallic content of Pd; the specific area decreases when introducing a higher percentage of palladium. The materials presented texture, structure and morphology according to what has been observed in literature. It was found that the size of the supported palladium oxide species formed during the calcination stage was smaller in the catalyst with lower metal content (Pd0.5/SBA-15) and this was the most active in the degradation of phenol and degraded 64% of phenol, being the most active of the catalysts.

## Introducción

El fenol es un compuesto ampliamente utilizado en la industria, es un contaminante para las aguas residuales y es resistente a la biodegradación, tiene efectos tóxicos en la salud y en el medio ambiente. Una forma de degradarlo es la oxidación catalítica vía húmeda (OCVH), la cual es un proceso de tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en forma disuelta o en suspensión en el efluente líquido con la utilización de catalizadores, lo cual permite reducir las condiciones de oxidación y aumentar la selectividad a CO<sub>2</sub> capaz de reducir las condiciones de presión entre 5-20 bar y temperatura entre 100-200°C dependiendo del contaminante a tratar, lo cual hace que este proceso sea menos costoso para su aplicación industrial [1,2]. La OCVH es una técnica utilizada para oxidar totalmente a los contaminantes en fase acuosa que son difíciles de destruir por otros métodos de tratamiento o que son resistentes a la biodegradación. Además, tiene la ventaja de lograr mayores grados de mineralización de compuestos fenólicos en comparación con otras tecnologías de oxidación como el proceso de Fenton y el ozono [1,3]. En la OCVH de fenol, existen un gran número de investigaciones donde se han probado catalizadores soportados y no soportados o en combinación con óxidos de Co, Mo, Mn, Ni, Fe, Cr, Zn, Cu, Ti, etc. [4-14] bajo diversas condiciones de reacción como las reportadas por Yang *et al.* [15], Monteros *et al.* [16] Baloyi *et al.* [17] quienes obtuvieron una conversión de 100% de fenol y alrededor de 83% de carbono orgánico total (COT). Aunque hay un gran interés en el proceso de OCVH, no muchos estudios consideran condiciones operativas leves para el abatimiento del fenol. Por lo anterior en este estudio se plantea el uso de catalizadores a base de óxido de paladio

(PdO) soportado en un material mesoporoso tipo SBA-15 en condiciones suaves de reacción. El uso de soportes de catalizadores proporciona grandes áreas superficiales con poca cantidad de material activo y es económicamente viable considerando el costo de los metales (plata, oro, níquel, rodio, platino, paladio, etc.) utilizados en las reacciones industriales. En este trabajo se preparó el material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 como soporte de especies de paladio introducidas por el método impregnación a volumen de poro [18]. Se realizó la caracterización textural y estructural por diferentes técnicas analíticas, para conocer su potencialidad como catalizadores en la oxidación OCVH del fenol. Se discuten aquí los resultados de fisiorción de nitrógeno, difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

H. Pérez Vidal , M.A. Lunagómez Rocha, S. García Hernández, J.G. Pacheco Sosa , J.G. Torres Torres   
Laboratorio de Catalisis Heterogénea, Division Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco  
Cunduacán, Tabasco, 86690, México

T.A. Zepeda Partida   
Centro de Nanociencia y Nanotecnología,  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Ensenada, Baja California, 22860, México

Received: November 15th, 2020

Accepted: July 1st, 2022

Published: August 20th, 2022

© 2022 by the authors. Creative Commons Attribution

[https://doi.org/10.47565/2022\\_spc35\\_1-228881](https://doi.org/10.47565/2022_spc35_1-228881)

# Serafín García Hernández.pdf

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

## Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:579956445

Fecha de entrega

17 abr 2026, 5:00 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

17 abr 2026, 5:04 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Serafín García Hernández.pdf

Tamaño del archivo

3.2 MB

79 páginas

13.231 palabras

92.521 caracteres




# 6% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

## Filtrado desde el informe



- ▶ Bibliografía
- ▶ Texto citado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 15 palabras)
- ▶ Abstract

## Fuentes principales

- 6%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Marcas de integridad




### N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**  
291 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**  
2 caracteres sospechosos en N.º de página  
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

## Fuentes principales

- 6%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	superficiesyvacio.smctsm.org.mx	2%
2	Internet	idus.us.es	<1%
3	Internet	ri.ujat.mx	<1%
4	Internet	vsip.info	<1%
5	Internet	ortizyanelly.es.tl	<1%
6	Internet	docplayer.es	<1%
7	Internet	pt.slideshare.net	<1%
8	Internet	bdigital.unal.edu.co	<1%
9	Internet	www.uttab.edu.mx	<1%
10	Internet	play.google.com	<1%
11	Internet	www.oxnard.org	<1%

12 Internet

www.researchgate.net <1%

---

13 Internet

cideteq.repositorioinstitucional.mx <1%

---

14 Internet

dehesa.unex.es:8080 <1%