

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 Fisisorción de N₂, 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 N₂ 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 CO₂ 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 88% 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 fisisorción 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 Catálisis Heterogénea, División Academia de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
Cunduacán, Tabasco, 86690, México

T.A. Zepeda Partida 
Centro de Nanociencias 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/10.47566/2022_syv35_1-220801

Desarrollo experimental

La síntesis de material mesoporoso tipo SBA-15 se realizó por el método reportado por Flodström [19] con una ligera variación que consistió en usar HNO_3 0.5 M en lugar de HCl 4 M. La composición típica de la mezcla de partida es: 2.5% peso de Pluronic 123 (1.92 g), 45 mL de agua, 30 mL de HCl 4 M y 4 g de Tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio.

Se usó como surfactante el Pluronic-P123, disuelto con un volumen de H_2O y de HNO_3 en agitación continua. Se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, después de adicionar el TEOS, el material se deja en agitación continua (600 rpm) por 24 h. Posteriormente la muestra es colocada en una estufa para su tratamiento hidrotérmico a 80°C por 72 h. El gel obtenido se filtra y lava hasta obtener un pH neutro para después secar a temperatura ambiente. El soporte SBA-15 se secó a 80°C durante 24 h para la eliminación de humedad, y se calcinó a 500°C por 6 h utilizando una rampa de calentamiento de $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$. La impregnación de Pd (0.5, 1.5 y 3% peso) en la SBA-15 se realizó usando la técnica post-síntesis y como precursor nitrato de paladio $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Posteriormente los catalizadores se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron a 500°C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. La nomenclatura de los materiales es: Pdx/SBA-15, donde Pd = paladio, x = % de Pd.

Las propiedades del soporte y catalizadores sintetizados, se determinaron con las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno con un equipo Micromeritics Tristar II 3020 (-196°C). Difracción de rayos-X (DRX), equipo Bruker D8-Advance con radiación Cu-K α , condiciones 35 kV, 25 mA y 0.020° de incremento de paso. Microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS) JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 5000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software In Touch Scope TM. Microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) equipo JEOL JEM2100 STEM. Las muestras sólidas se dispersaron en una solución con agua y n-propanol, las gotas del líquido sobrenadante se colocaron en rejillas perforadas de cobre con carbono (malla 300). El tamaño de partícula promedio (d_s) para el Pd se calculó mediante la ecuación:

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2}$$

Donde 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 . El contenido metálico de Pd se determinó por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) con un equipo Perkin Elmer Optima 4300 DV Equipment, con Argón como gas transportador.

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor tipo Bach (Parr Instruments Co Ltd, IL), con flujo de oxígeno,

utilizando 200 mg de catalizador, 200 mL de fenol de una solución de 500 ppm a una temperatura de 160°C y presión de 10 bar. Cuando la temperatura seleccionada fue alcanzada, se comenzó la agitación a una velocidad máxima de 800 rpm. Este tiempo fue tomado como el tiempo cero de reacción y se tomaron muestras a intervalos de 15 minutos hasta llegar a los 180 minutos. Para cuantificar los productos obtenidos, las muestras de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer Clarus* 580, equipado con un detector de ionización de flama. Se analizó el contenido de fenol, el contenido de intermediario y el COT. El COT se midió utilizando un equipo 5000 TOC Shimadzu Analyzer. La conversión de fenol para los diferentes materiales y el COT se calculó usando la siguiente ecuación:

$$X_{\text{fenol}} = \frac{C_0 - C_{180}}{C_0} \times 100\%$$

$$X_{\text{COT}} = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_{180}}{\text{COT}_0} \times 100\%$$

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

Resultados y discusión

Propiedades texturales

Los resultados obtenidos de las propiedades texturales (área específica, diámetro de poro y volumen de poro) de los materiales, se presentan en la Tabla 1. El área específica (SBET) de estos sólidos, se determinó a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 empleando el método propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (SBET). En tanto, la distribución del tamaño de poro se calculó por el método propuesto por Barrett-Joyner y Halenda (BJH). Los valores son los típicos de los materiales mesoporosos (SBET 450-970 m^2/g , $D_p \sim 5.0\text{-}10.4\text{ nm}$ y $V_p \sim 0.6\text{-}1.07\text{ cm}^3/\text{g}$) [20,21].

Al incorporar el Pd en la SBA-15, observamos que la superficie específica y el diámetro de poro disminuyen $\pm 15\%$ y 24% , respectivamente; esta disminución está

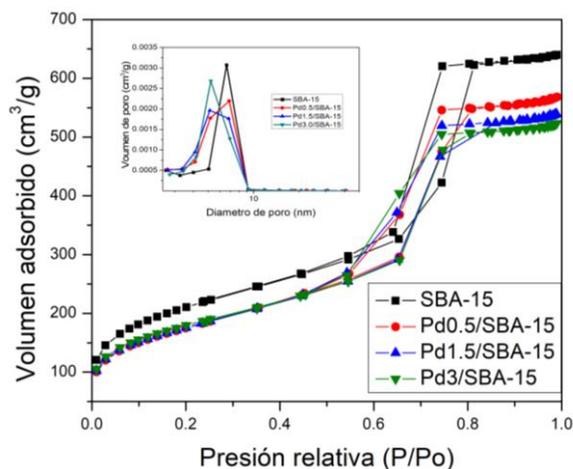


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de diámetro de poro de Pdx/SBA-15.

Tabla 1. Propiedades texturales de SBA-15 y Pdx/SBA-15.

Materiales	Área específica S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Diámetro de poro D_p (nm)	a_0 (nm)	Espesor de la pared t (nm)
SBA-15	755	0.95	6.5	11.84	5.24
Pd _{0.5} /SBA-15	642	0.91	5.5	12.94	7.44
Pd _{1.5} /SBA-15	631	0.79	5.2	12.94	7.74
Pd ₃ /SBA-15	630	0.75	5.0	12.94	7.94

a_0 : Parámetro de red $a_0 = 2d(100)/\sqrt{3}$

relacionada con la incorporación del Pd en la estructura de la SBA-15. Por otro lado, el volumen de poro parece también sufrir una disminución (de 0.95 a 0.75 cm^3/g) relacionado con un mayor contenido metálico de paladio. Todas las isotermas son tipo IV propias de materiales mesoporosos con lazo de histéresis tipo H1 correspondientes a poros cilíndricos bien ordenados (Figura 1). En la Tabla 1 se muestra también el valor de espesor de pared (t) que resulta de la diferencia entre el parámetro de red (a_0) y diámetro de poro. El valor de espesor de pared aumenta al aumentar el contenido de Pd soportado en la SBA-15. De estos resultados se deduce que el Pd se incorpora en la estructura de la SBA-15 promoviendo la modificación de las paredes, lo que genera ampliaciones de las mismas, produciendo disminución del área específica, volumen y diámetro de poro [21-26].

Propiedades estructurales

En la Figura 2a se presentan los difractogramas de Rayos X (DRX) a bajo ángulo de Pdx/SBA-15, con mayor intensidad a 0.81° , junto con dos picos menos intensos a 1.5° y 1.77° que corresponden a las reflexiones (100), (110) y (200), respectivamente. La SBA-15 muestra un pico de difracción en el ángulo 2θ de 0.89° con un espaciamiento d de 9.93 nm parecido a lo reportado previamente [22,27]. Con la carga de Pd se ve un aumento en el espaciamiento d del plano (100) a 10.90 nm en todos los materiales. Estas difracciones corresponden a una estructura hexagonal en dos dimensiones ($p6mm$) propia de estos materiales mesoporosos [27-29]. En la Figura 2b se observa los DRX a alto ángulo, vemos un hombro a los 23° característico de la sílice y picos a 33.8° , 41.8° , 54.8° , 60.9° y 71.4° asociados a PdO como lo muestran las señales asociadas con la tarjeta JCPDS-ICDD 43-1024 que indica que se trata de una estructura tetragonal. Para corroborar que es PdO y no paladio metálico, se simuló con el programa VESTA la celda unitaria (Fig. 2c) y su patrón de difracción.

Los picos simulados coinciden con el acta cristalográfica, y se pudieron identificar los picos característicos del PdO que coincidieron con sus planos hkl ; se tomaron en cuenta aquellos picos que presentan mayor intensidad, por ejemplo, el pico identificado con el plano (101) de acuerdo al acta

cristalográfica se encuentra en un valor de $2\theta = 33.889^\circ$, a la izquierda de ese pico en $2\theta = 33.562^\circ$ debería haber un pico de menor intensidad, pero debido al ruido experimental no logro distinguirse. La intensidad de los picos aumenta con la carga de Pd [30-32]. Con la ecuación de Scherrer se calculó

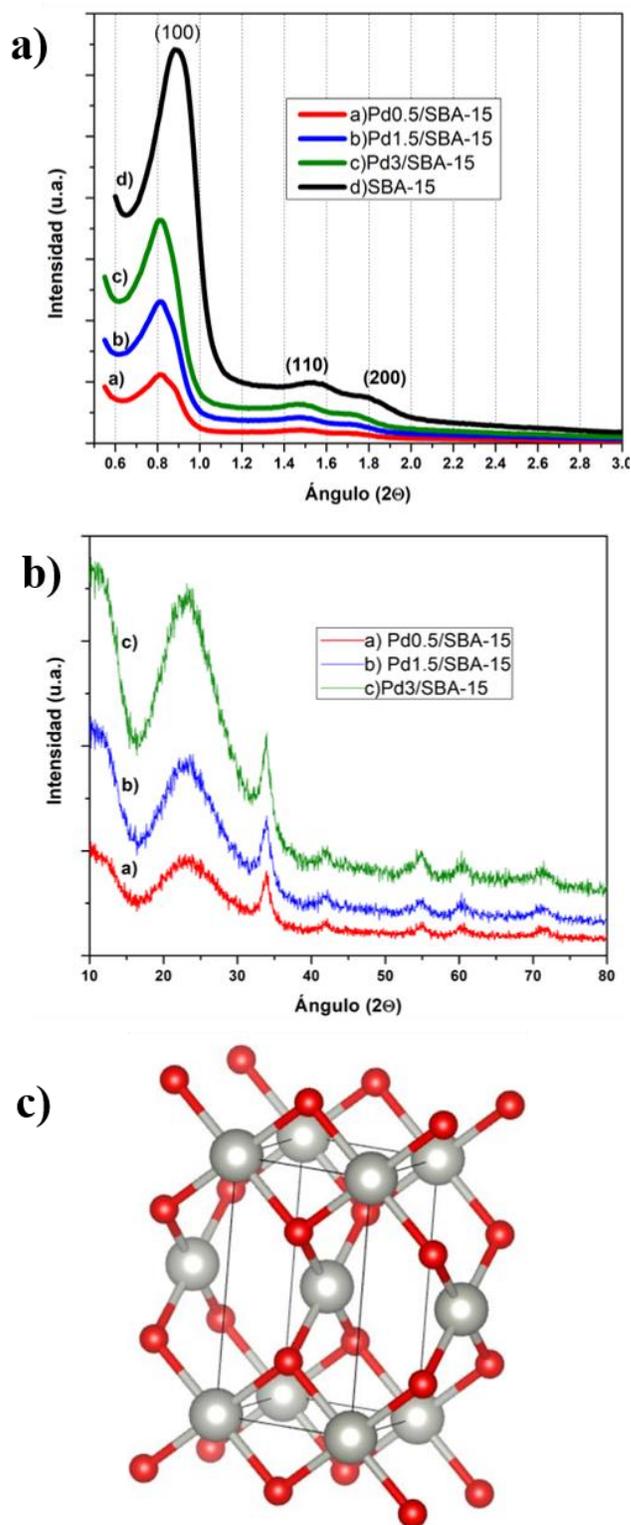


Figura 2. a) DRX a bajo ángulo de SBA-15 y Pdx/SBA-15, b) DRX a alto ángulo de Pdx/SBA-15 y c) Celda unitaria del PdO.

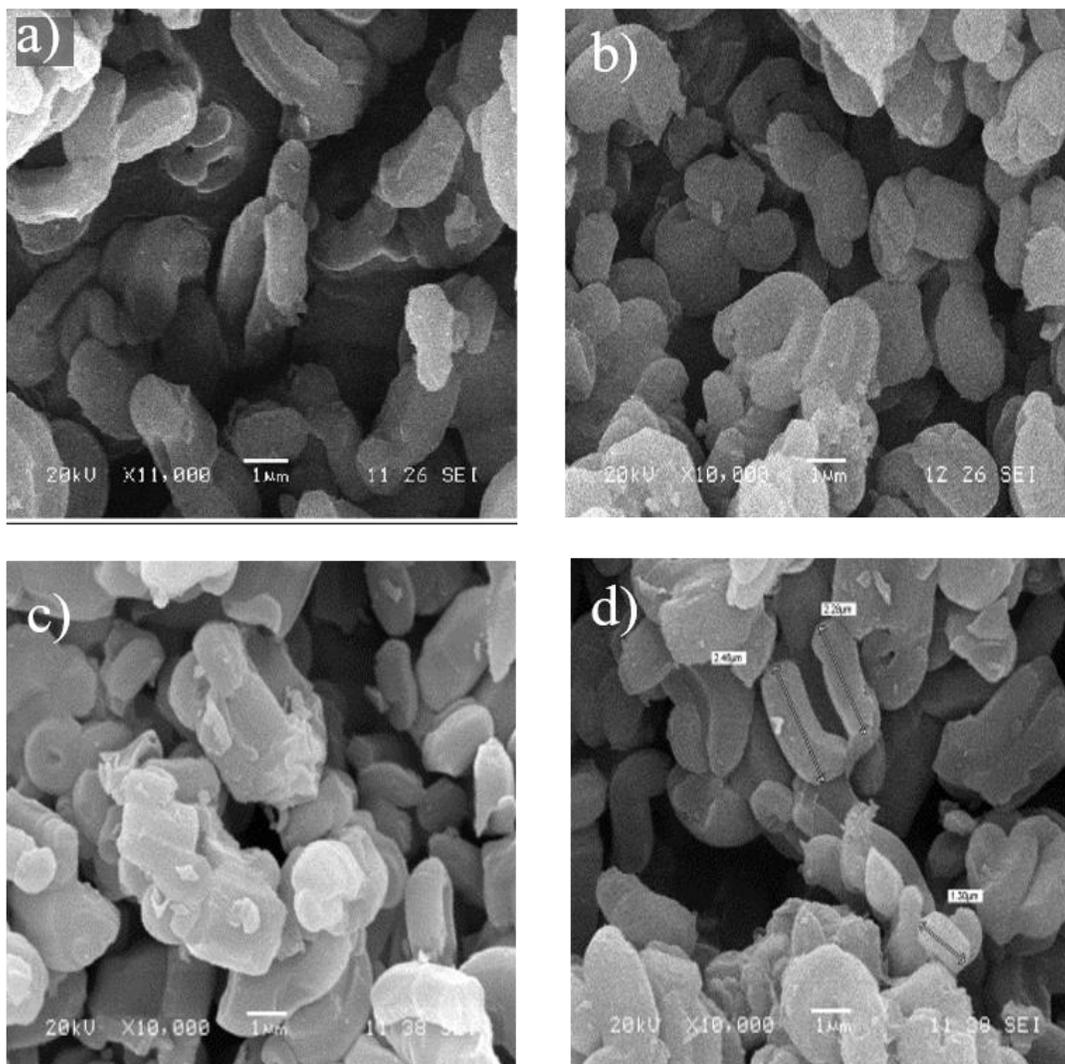


Figura 3. Micrografías de: a) SBA-15, b) Pd0.5/SBA-15, c) Pd1.5/SBA-15 y d) Pd3/SBA-15.

el tamaño promedio del cristalito que fue de ~14 nm, lo que supone que algunas nanopartículas de paladio fueron confinadas en los canales hexagonales de la SBA-15 y otras pueden estar tapando la boca de los poros lo que es consistente si consideramos que tamaño de partícula del PdO es superior al tamaño de los poros (6.8 nm) y ello implica disminución de área específica como se observa en la Tabla 1.

Morfología

La morfología de los materiales se estudió mediante microscopía electrónica de barrido acoplado con un sistema espectro métrico de energía dispersiva (MEB-EDS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). En la Figura 3a observamos la morfología de la SBA-15, podemos ver diferentes tamaños de las partículas que tienen una longitud aproximada de 2 µm con formas de barras cortas y bastones principalmente, lo que coincide con lo reportado por otros autores [18,22,33-36]. En las Figuras 3b, 3c y 3d, observamos las micrografías correspondientes a los materiales soportados con 0.5, 1.5 y 3 % de Pd respectivamente. La morfología de los catalizadores tiende a

seguir a la del soporte (SBA-15); no se observan cambios sustanciales macroscópicos al adicionar el paladio [36]. Por MEB- EDS (figura no mostrada) vimos que la morfología de los materiales puede considerarse una distribución homogénea tal como lo reportaron Han et al. [29]. Adicionalmente, se realizó un análisis cuantitativo del contenido metálico de Pd por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), los resultados se muestran en la Tabla 2, los valores son muy cercanos al valor teórico con lo cual podemos concluir que la impregnación por volumen de poro fue exitosa. En las Figuras 4a – 4d, observamos por HR-TEM imágenes y la

Tabla 2. Contenido metálico de Pd_x/SBA-15 obtenido por el análisis ICP-OES

Materiales	Contenido de Pd (% en peso)
Pd _{0.5} /SBA-15	0.51
Pd _{1.5} /SBA-15	1.52
Pd ₃ /SBA-15	3.10

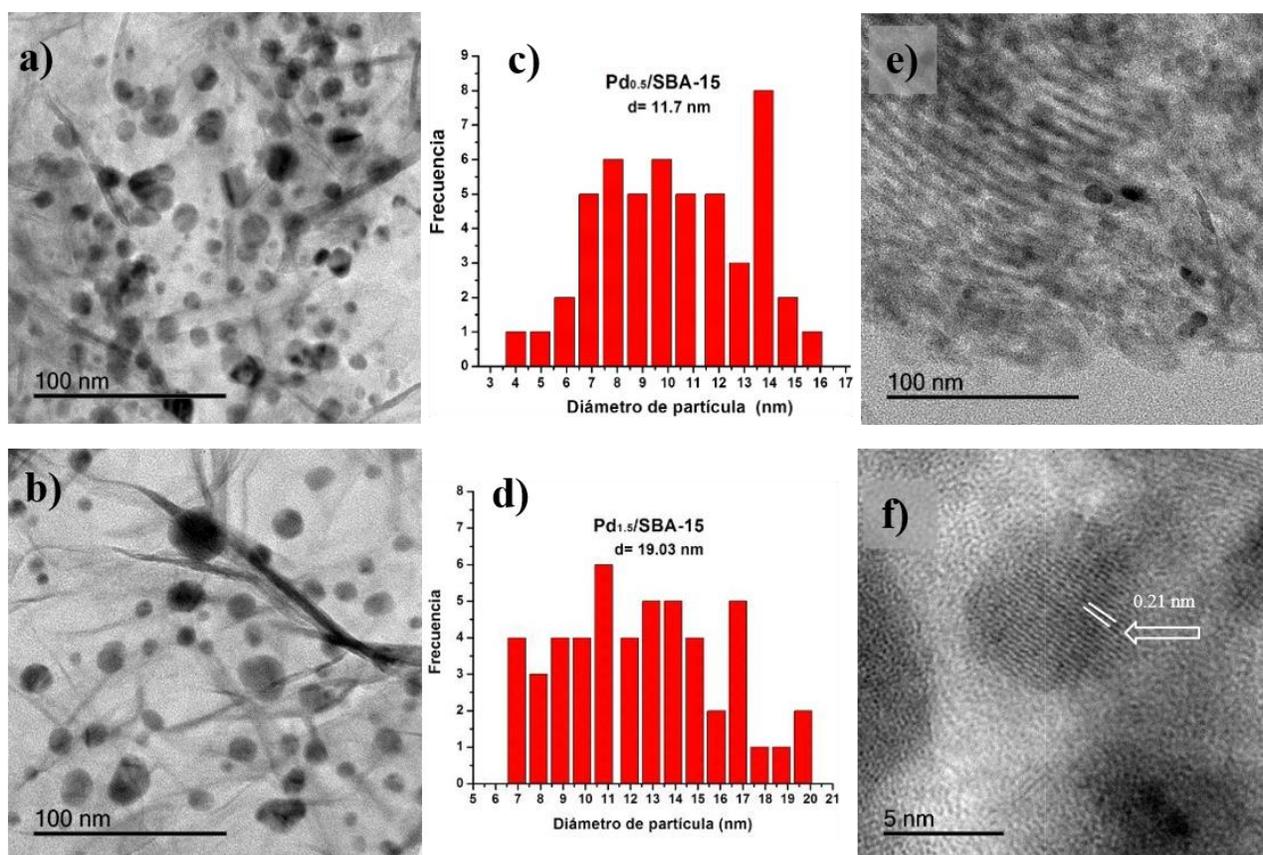


Figura 4. Imágenes HR-TEM de las muestras a) Pd0.5/SBA-15 y b) Pd1.5/SBA-15. Distribución de tamaño de partícula: c) Pd0.5/SBA-15 y d) Pd1.5/SBA-15 e)HR-TEM de Pd0.5/SBA-15 f)Pd0.5/SBA-15, espaciamento de PdO.

distribución de tamaño de partícula de Pd0.5/SBA-15 y Pd1.5/SBA-15; el tamaño promedio de partículas fue de 11.7 nm y 19.03 nm respectivamente. La Figura 4e y Figura 4f que corresponde al catalizador Pd0.5/SBA-15 muestra los canales paralelos con apilamiento regular alargados y pueden observarse que algunas partículas de Pd están dentro de los canales mesoporosos ordenados y otras fuera de los mismos. La naturaleza cristalina de las partículas de PdO se observa en la imagen (Figura 4f), con un espaciamento $d = 0.210$ nm que corresponde al plano cristalográfico (111) [21,24,34, 37-41]

Propiedades catalíticas

La actividad catalítica del soporte y catalizadores (Pdx/SBA-15) en la degradación de fenol se muestra en la Figura 5. Las conversiones obtenidas para los materiales sintetizados están en función del tiempo de reacción que se llevó a cabo durante 180 minutos. En Figura 5, se observa que la conversión de fenol por parte del soporte (SBA) difiere significativamente de los catalizadores (Pdx/SBA-15), ya que sólo alcanzó el 20% de degradación. El orden de las curvas de conversión coincide con la capacidad de degradación; el material más activo fue Pd0.5/SBA-15.

Diversos trabajos tales como los de Yang *et al.* [15] que estudiaron el tratamiento del fenol mediante el proceso OCVH a 155°C y una presión de 25 bar, utilizando óxido de grafeno (GO) y óxidos de grafeno químicamente reducidos (rGO) obtuvieron una conversión de fenol del 100% y la

mineralización del 84% y el 80% se observó con GO y rGO, respectivamente. Monteros *et al.* [16] estudiaron catalizadores de Ru y Pt soportados en TiO-CeO en un reactor tipo batch a 160 °C y 20 bar de presión de oxígeno puro, 2098 mg/L de fenol durante 180 min de reacción obteniendo 100% de remoción de fenol y 88% de carbono orgánico total (COT). Baloyi *et al.* [17] con catalizadores Al/Zr-PILCs emplearon las siguientes condiciones de reacción en una autoclave, 100°C, 10 bar, 1000 mg/L de fenol, 120 minutos y obtuvieron una conversión de 100% de fenol y 88% de COT. En este estudio las condiciones de los catalizadores de Pd soportados en SBA-15 fueron: temperatura 160°C, 10 bar de presión, 500 mg/L de fenol y 180 minutos de reacción, lo cual son en general ligeramente inferiores a las reportadas en la OCVH de fenol dando resultados prometedores a partir del PdO dado que para la activación de los catalizadores solo se calino con aire y no se redujo con hidrogeno y así abatir costos de operación al usar un metal noble. Los resultados del carbono orgánico total (COT), normalizado en función del tiempo se muestran en la Figura 5b.

El catalizador con menor carga metálica (Pd0.5/SBA-15) registró los valores más altos (64 %) de COT, esto indica que algunos subproductos intermedios se formaron durante la reacción. Los subproductos intermedios (catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácido fórmico, ácido maleico), fueron identificados por cromatografía de gases. El mecanismo de reacción de la oxidación del fenol es un

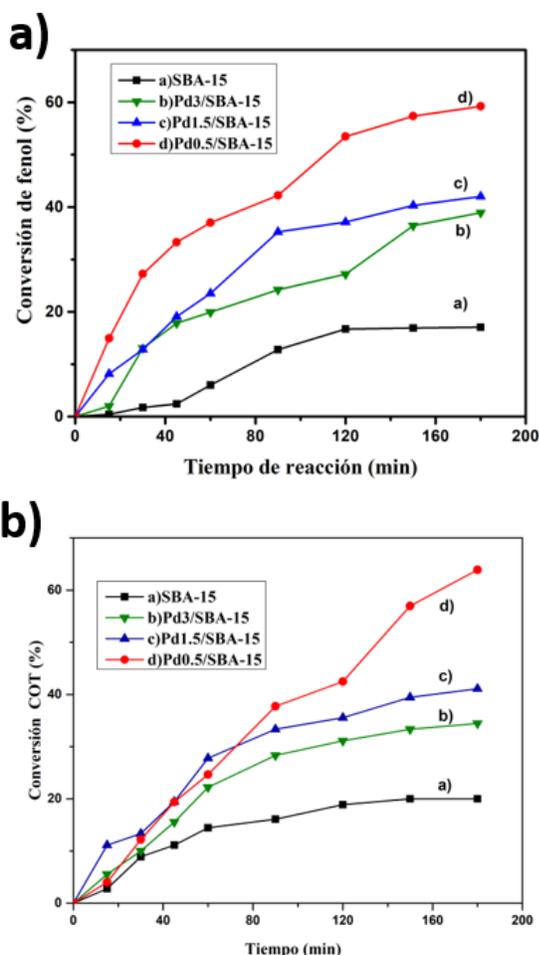


Figura 5. a) Conversión (%) de fenol en función del tiempo y b) Conversión (%) de COT en función del tiempo de: a) SBA-15, b) Pd3/SBA-15, c) Pd1.5/SBA-15 y d) Pd0.5/SBA-15.

proceso complejo que resulta en la formación de aromáticos, ácidos carboxílicos y compuestos inorgánicos (CO_2 y H_2O). El mecanismo de reacción requiere una comprensión de las reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador junto con productos intermedios y de oxidación final [42]. Existen 3 rutas principales de la oxidación catalítica de fenol presentada en la literatura: 1) Reacciones de complejación que se dan por reacciones en cadena que producen la combinación de radical fenil con hidroquinona y p-benzoquinona, 2) Orto-oxidación que es la ruta del catecol y, 3) Para-oxidación que es la ruta de la hidroquinona [43-45]. En la mayoría de los casos, la oxidación del fenol sigue la siguiente ruta; oxidación, descarboxilación, deshidratación o combinación de todos estos pasos [46]. De acuerdo a lo anterior, consideramos como un probable mecanismo de reacción de estos catalizadores (Pdx/SBA-15) en la oxidación catalítica vía húmeda, que fenol se degrada a compuestos aromáticos (como catecol, hidroquinona y benzoquinona), lo que se observó en el cambio de color de la solución. Los últimos intermedios, como el ácido maleico, el ácido oxálico y el ácido fórmico, se formaron después de la apertura del anillo aromático, lo que hizo que la solución se volviera incolora. Estos productos

intermediarios se mineralizaron a CO_2 y H_2O . El color de la solución al final de la reacción era incoloro; lo que indica que los intermedios aromáticos ya no estaban presentes en la solución. La presencia de hidroquinona y catecol nos indica la ocurrencia de rutas de reacción paralelas cómo ha sido reportado por otros autores [43-50].

Conclusiones

Los catalizadores presentan propiedades texturales y estructurales características de los materiales mesoporosos. Se obtuvieron materiales con elevada área específica, distribución estrecha de poros y morfología típica. Los DRX a bajo ángulo indicaron que se logró sintetizar con éxito el material mesoporoso SBA-15 ordenado con estructura hexagonal en dos dimensiones ($p6mm$) y, al soportar el Pd (0.5, 1.5 y 3% en peso) la estructura se preservó y, a alto ángulo se observó PdO con estructura tetragonal. La morfología de los catalizadores fue barras cortas y bastones principalmente. El tamaño promedio de partículas fue de 11.7 nm y 19.03 nm para el catalizador con 0.5 y 1.5 de carga de Pd respectivamente. El catalizador con menor contenido metálico (Pd0.5/SBA-15) degradó 64% de fenol, siendo el más activode los catalizadores en la oxidación húmeda del fenol generando productos intermedios que finalmente se mineralizaron a CO_2 y agua como productos finales de la reacción.

Agradecimientos

Serafín García Hernández agradece a la DACB de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y al CONACYT por la beca de maestría en Ciencias 2018000068-02NACF-14728.

Referencias

- [1]. S.T. Kolaczowski, F.J. Beltran, D.B. McLurgh, F.J. Rivas, *Process Saf. Environ. Prot.* **75**, 257 (1997).
- [2]. Z.P.G. Masende, B.F.M. Kuster, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, J.H.Y. Katima, J.C. Schouten, *Catal. Today* **79-80**, 357 (2003).
- [3]. A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, *Appl. Catal. B Environ.* **65**, 269 (2006).
- [4]. A. Cybulski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 4007 (2007).
- [5]. S. Yang, X. Li, W. Zhu, J. Wang, C. Descorme, *Carbon* **46**, 445 (2008).
- [6]. S.K. Kim, K.H. Kim, S.K. Ihm, *Chemosphere* **68**, 287 (2007).
- [7]. A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B Environ.* **67**, 206 (2006).
- [8]. A. Fortuny, C. Miró, J. Font, A. Fabregat, *Catal. Today* **48**, 323 (1999).
- [9]. K.H. Kim, J.R. Kim, S.K. Ihm, *J. Hazard. Mater.* **167**, 1158 (2009).
- [10]. H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B Environ.* **32**, 195 (2001).
- [11]. N.G. Habtu, "Catalytic wet air oxidation of phenol over active carbon in fixed bed reactor: steady state and periodic operation". *PhD Dissertation (Universitat Rovira I Virgili, 2011)*.
- [12]. Z. Guerra-Que, H. Pérez-Vidal, G. Torres-Torres, J.C. Arévalo-Pérez, A.A. Silahua Pavón, A. Cervantes-Urbe, A. Espinosa de los Monteros, M.A. Lunagómez-Rocha, *RSC Adv.* **9**, 8463 (2019).

- [13]. G. Almohammadi, C. O'Modhrain, S. Kelly, J.A. Sullivan, *ACS Omega* **5**, 791 (2020).
- [14]. T.J. Makatsa, J. Baloyi, T. Ntho, C.M. Masuku, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **51**, 1891 (2021).
- [15]. S. Yang, Y. Cui, Y. Sun, H. Yang, *J. Hazard. Mater.* **280**, 55 (2014).
- [16]. A. Espinoza de los Monteros, G. Lafaye, A. Cervantes, G. del Angel, J. Barbier Jr., G. Torres, *Catal. Today* **258**, 564 (2015).
- [17]. J. Baloyi, T. Ntho, J. Moma, *J. Porous Mater.* **26**, 583 (2019).
- [18]. M. Rubaya Rashid, F. Afroze, S. Ahmed, M.S. Miran, A. Bin, H. Susan, *Mater. Today Proc.* **15**, 546 (2019).
- [19]. K. Flodström, V. Alfredsson, *Microporous Mesoporous Mater.* **59**, 167 (2003).
- [20]. M. Kruk, M. Jaroniec, C. Hyun Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **12**, 1961 (2000).
- [21]. E. Yuan, C. Wu, G. Liu, G. Li, L. Wang, *J. Ind. Eng. Chem.* **66**, 158 (2018).
- [22]. D. Zhao, J. Feng Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279**, 548 (1998).
- [23]. M.V. Landau, L. Vradman, A. Wolfson, P.M. Rao, M. Herskowitz, *Comptes Rendus Chim.* **8**, 679 (2005).
- [24]. H. Wang, C. jun Liu, *Appl. Catal. B Environ.* **106**, 672 (2011).
- [25]. N. Arellano, M.J. Pérez Zurita, V. Sazo, C. Urbina de Navarro, C. López, *Ciencia* **16**, 226 (2011).
- [26]. W. Tang, Y. Deng, Y. Chen, *Catal. Commun.* **89**, 86 (2017).
- [27]. I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai, *Int. J. Hydrog. Energy* **34**, 2580 (2009).
- [28]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024 (1998).
- [29]. P. Han, X. Wang, X. Qiu, X. Ji, L. Gao, *J. Mol. Catal. A Chem.* **272**, 136 (2007).
- [30]. G.K. Reddy, T.C. Peck, C.A. Roberts, *Catalysts* **9**, 62 (2019).
- [31]. T. Pham Huu, M. Adamowska, P. Da Costa, J.M. Cormier, A. Khacef, *Proceeding of the 20th International Conference on gas discharge an applications, Orleans, France* (2014).
- [32]. J.G. Pacheco-Sosa, J.C. Chavarria-Hernandez, B. Escobar-Morales, L.C. Ordoñez-López, H. Pérez-Vidal, J.G. Torres-Torres, J.S. Ferrández-Hernández, *Superf. y Vacío* **28**, 69 (2015).
- [33]. M. Mesa, L. Sierra, J.L. Guth, *Microporous Mesoporous Mater.* **112**, 338 (2008).
- [34]. L. Chen, Y.M. Wang, M.-Y. He, *J. Porous Mater.* **18**, 211 (2011).
- [35]. J. Liu, C. Li, Q. Yang, J. Yang, C. Li, *Langmuir* **23**, 7255 (2007).
- [36]. G. Calleja, R. Van Grieken, J.A. Melero, *An. R Soc. Esp. Quim. N° 4*, 31 (2003).
- [37]. S.H. Gage, J. Engelhardt, M.J. Menart, C. Ngo, G.J. Leong, Y. Ji, B.G. Trewyn, S. Pylypenko, R.M. Richards, *ACS Omega* **3**, 7681 (2018).
- [38]. I. Yuranov, P. Moeckli, E. Suvorova, P. Buffat, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Mol. Catal. A Chem.* **192**, 239 (2003).
- [39]. E.M. Slavinskaya, T.Y. Kardash, O.A. Stonkus, R.V. Gulyaev, I.N. Lapin, V.A. Svetlichnyi, A.I. Boronin, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 6650 (2016).
- [40]. Y. Duan, M. Zheng, D. Li, D. Deng, C. Wu, Y. Yang, *RSC Adv.* **7**, 3443 (2017).
- [41]. D. Bhuyan, K. Selvaraj, L. Saikia, *Microporous Mesoporous Mater.* **241**, 266 (2017).
- [42]. A.H. Braga, M.C. Ribeiro, F.B. Noronha, D. Galante, J.M. Bueno, J.B. Santos, *Energy Fuels* **32**, 12814 (2018).
- [43]. K. Lal, A. Garg, *Clean Technol. Environ. Policy* **17**, 199 (2015).
- [44]. R. Pleșa Chicinaș, E. Gál, H. Bedeleian, M. Darabantu, A. Măicăneanu, *Sep. Purif. Technol.* **197**, 36 (2018).
- [45]. S. Zhou, Z. Qian, T. Sun, J. Xu, C. Xia, *Appl. Clay Sci.* **53**, 627 (2011).
- [46]. A. Eftaxias, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, F. Stüber, *Appl. Catal. B Environ.* **67**, 12 (2006).
- [47]. J. Wang, W. Fu, X. He, S. Yang, W. Zhu, *J. Environ. Sci.* **26**, 1741 (2014).
- [48]. W. An, Q. Zhang, Y. Ma, K. T. Chuang, *Catal. Today* **64**, 289 (2001).
- [49]. S. K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D.B. Akolekar, S.C. Grocott, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 1221 (2006).
- [50]. F. Arena, C. Italiano, A. Raneri, C. Saja, *Appl. Catal. B Environ.* **99**, 321 (2010).

© 2022 by the authors; licensee SMCTSM, Mexico. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).