



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**SINTESIS DE OXIDOS METALICOS MIXTOS TIPO 3DOM  
POTENCIALMENTE ACTIVOS EN LA OXIDACION DE VOCs**

**Autor(es)**

**Jose Daniel Vélez Ruiz**

**Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de  
materiales  
Medellín, Colombia  
2019**



**SINTESIS DE OXIDOS METALICOS MIXTOS TIPO 3DOM POTENCIALMENTE  
ACTIVOS EN LA OXIDACION DE VOCs**

Jose Daniel Vélez Ruiz

Informe de práctica o monografía o investigación o tesis o trabajo de grado  
como requisito para optar al título de:  
Ingeniero de Materiales

Asesores (a) o Director(a) o Co- Directores(a).

Carlos Eduardo Ostos Ortiz – Doctor en tecnología de materiales  
Johana Catalina Arboleda Echavarría – Doctora en ciencias químicas

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales  
Medellín, Colombia  
2019.

## SINTESIS DE OXIDOS METALICOS MIXTOS TIPO 3DOM POTENCIALMENTE ACTIVOS EN LA OXIDACION DE VOCs

---

### Resumen

La contaminación atmosférica en Colombia se asocia principalmente a dos factores críticos como son el material particulado y el ozono troposférico. En este contexto, es evidente el interés en implementar tecnologías que permitan la eliminación de VOCs con un costo energético y económico razonable. Actualmente, la oxidación catalítica es una alternativa muy interesante, pues en presencia de un catalizador, los VOCs se transforman hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  incluso cuando están presentes en concentraciones muy bajas. Es por esto que se desarrollaron catalizadores de óxidos mixtos de  $\text{CoMnO}_x$  con estructuras tipo 3DOM (óxidos mesoporosos tridimensionales) bajo el método de impregnación vía húmeda. Primero se sintetizó el soporte de SBA 15 por el método hidrotérmico, obteniendo materiales con un área superficial de  $874 \text{ m}^2/\text{g}$  y una distribución de tamaño entre 7 a 9 nm de diámetro. La sílica SBA 15 se impregnó con los precursores metálicos para dos intervalos de tiempo, siendo los compuestos de cobalto los de mayor tiempo de inmersión y por ende se obtuvieron las estructuras de mayor longitud, alcanzando valores de 107nm; por medio de difracción de rayos X (XRD) se identificó el tipo de óxido obtenido para cada uno de los compuestos obtenidos:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  y  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . Las propiedades químicas superficiales de los materiales se determinaron mediante la técnica espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), y las propiedades microestructurales se evaluaron mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (HRTEM).

## Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son una clase importante de contaminantes del aire, que se encuentran comúnmente en la atmósfera a nivel del suelo en todos los centros urbanos e industriales. Una definición incluiría cualquier compuesto presente en la atmósfera que contenga carbono, excluyendo el carbono elemental, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono. Aproximadamente 235 millones de toneladas de VOCs se liberan por año a la atmósfera por fuentes hechas por el hombre. Las emisiones globales de hidrocarburos naturales se estiman en 830–2100 millones de toneladas por año. Las tres fuentes principales de VOCs son: generación de energía (20%), emisiones de vehículos (40%) y uso de solventes (27%) [1]. Por ejemplo, para el tolueno el nivel máximo permisible es de 260 mg/m<sup>3</sup> por una semana, mientras que para el benceno es de 5 µg/m<sup>3</sup> por un tiempo de exposición de un año. Como normativa colombiana se tiene el decreto 48, del acuerdo 430 de 2006, que determina como emisión de VOC's en el aire 60 mg/m<sup>3</sup> por fuentes fijas [2].

Teniendo en cuenta lo anterior, es evidente el interés de implementar tecnologías que permitan la eliminación de los VOCs con un costo razonable. Existen los tratamientos de tipo recuperativo (absorción, adsorción y condensación) o de tipo destructivo (oxidación térmica, oxidación catalítica y tratamiento biológico), pero para cumplir con los estándares de calidad del aire, ambas técnicas deben emplearse de forma complementaria; entre estas, la oxidación catalítica es una tecnología eficiente, rentable, versátil y ambientalmente benigna para eliminar los VOCs a bajas concentraciones [3].

Se han realizado diversos estudios a cerca de catalizadores heterogéneos como metales elementales, óxidos alcalinotérreos, metales alcalinos o alcalinotérreos soportados en óxidos, zeolitas básicas, etc. y se ha observado que la actividad catalítica de estos materiales depende de las variables de proceso. [4] En la mayoría de estos estudios, según lo informado por Sinfelt et al., se ha observado que el comportamiento de las especies catalizadoras generalmente está influenciado por su interacción con otros componentes catalíticos, como un segundo componente catalítico en el marco poroso que podría estar actuando como un promotor.

Recientemente, ha habido un gran interés en la síntesis de catalizadores mesoporosos porque ofrecen un área superficial alta y sitios de adsorción de poros bien definidos que se pueden adaptar para varias aplicaciones. Sin embargo, una observación es que los materiales mesoporosos intrínsecos no tienen sitios activos catalíticos necesarios para mejorar los rendimientos del proceso de oxidación catalítica de VOCs. Este problema se puede resolver mediante dopaje de heteroátomos u óxidos metálicos en la superficie interna de los poros para hacerlos catalíticamente activos mientras se aprovecha su alta área superficial, la estructura de poros bien definida y estabilidad a alta temperatura [4].

Actualmente se han investigado algunos catalizadores que contienen metales de transición para la reacción de oxidación catalítica selectiva a baja temperatura, como  $\text{NiSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_x / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{carbón activado}$ ,  $\text{MnO}_x / \text{NaY}$  [22] y otros óxidos de metales de transición y metales nobles [5]. Tal como lo reporta Yuxi Liu et al, empleando un óxido de cobalto mesoporoso para la oxidación de tolueno, alcanzando un máximo de conversión alrededor de los  $180^\circ\text{C}$ , mientras que para el óxido de cobalto mesoporoso impregnado con oro alcanza una conversión máxima de tolueno a los  $160^\circ\text{C}$  [6]. En el caso de los metales nobles, como el platino y el paladio soportados en materiales de alta área superficial, estos presentan la mayor actividad con una buena dispersión de las partículas. Debido al alto costo de estos catalizadores, las aplicaciones son limitadas. Una alternativa a los catalizadores basados en metales nobles es el uso de óxidos de metales de transición base, entre los cuales el óxido de cobalto es uno de los catalizadores más eficientes en la oxidación total de VOCs. [6]

Los óxidos de cobalto y manganeso se encuentran entre los óxidos metálicos más prometedores para la eliminación de CO y VOCs debido a la movilidad de oxígenos a través de la estructura. Las propiedades catalíticas de los óxidos de manganeso se atribuyen a la capacidad del metal para formar óxidos dentro de un amplio rango de estequiometrías y fases cristalinas ( $\text{MnO}_2$ ,  $-\text{MnO}_2$ ,  $-\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $-\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ), donde se encuentran los átomos de Mn en diversos estados de oxidación. Los óxidos de manganeso también son conocidos por su capacidad de almacenamiento de oxígeno dentro de la red cristalina y la formación de estructuras sólidas amorfas, que tienen vacantes que promueven reacciones de oxidación. Por otro lado, la alta actividad del óxido de cobalto en la oxidación de CO se atribuye a la naturaleza del

enlace Co-O, que crea una interacción del oxígeno de la red con los reactivos. El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se ha descrito como uno de los mejores catalizadores para la oxidación de propeno y tolueno [7,8].

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se pretende obtener óxidos mixtos de cobalto y manganeso,  $\text{CoMnO}_x$ , con estructura mesoporosa tridimensional (3DOM) a partir del uso de SBA-15 como plantilla dada su alta aplicación industrial y bajo costo. Estos óxidos se caracterizaron textural, microestructural y superficialmente para determinar su potencial uso en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en fase gaseosa diluida (fuera del alcance de este trabajo)

## **Planteamiento del problema**

La contaminación atmosférica en Colombia se asocia principalmente a dos factores críticos como son el material particulado y el ozono troposférico. El ozono junto a otros gases tóxicos forma una mezcla de gases contaminantes conocida como *smog fotoquímico* dañino para la salud. De hecho, la contaminación atmosférica en Colombia genera los mayores costos sociales y ambientales después de los originados por la contaminación del agua y los desastres naturales.

En este contexto, es evidente el interés en implementar tecnologías que permitan la eliminación de VOCs con un costo energético y económico razonable. Actualmente, la oxidación catalítica heterogénea es una alternativa muy interesante, pues en presencia de un catalizador, los VOCs se transforman hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  incluso cuando están presentes en concentraciones muy bajas.

## **Objetivos**

### **Objetivo general:**

- Obtener estructuras tipo 3DOM de óxidos metálicos mixtos mesoporosos del tipo  $\text{CoMnO}_x$  que sean potencialmente activos en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs).

### **Objetivos específicos:**

- Preparar el material mesoporoso SBA-15 para ser empleado como plantilla en la elaboración de estructuras tipo 3DOM de los óxidos metálicos.
- Sintetizar los óxidos metálicos mesoporosos mixtos del tipo  $\text{CoMnO}_x$  empleando SBA-15 como plantilla.
- Determinar las propiedades texturales, microestructurales y superficiales de los materiales sintetizados.



## Marco Teórico

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) se definen como aquellos compuestos orgánicos que a temperatura ambiente (293.15 K) exhiben una presión de vapor de 0.01KPa. Así mismo, el término VOCs se refiere a los compuestos orgánicos volátiles que producen un efecto negativo sobre el medio ambiente [9]. Entre los VOCs más comunes se tienen el tolueno, benceno, etilbenceno, xileno, entre otros; sus principales fuentes provienen de procesos químicos industriales y fuentes móviles [10].

De acuerdo con la *Environmental Protection Agency* (EPA), estos VOCs son altamente tóxicos y pueden reaccionar bajo la luz solar natural con otros gases contaminantes. En el caso específico del tolueno, hay indicios que genera un impacto negativo en la salud [10]. Por ejemplo, temblores musculares, sensación de hormigueo en los dedos, fuertes dolores de cabeza [11-12]. El impacto que ejerce la presencia de VOCs sobre la salud humana y sobre la naturaleza ha motivado a que los gobiernos actúen frente esta problemática a través de vías legislativas. En Colombia, el Decreto 948 de 1995, el Decreto 979 de 2006, la Resolución 601 de 2006, la Resolución 610 de 2010, que establecen la normatividad de calidad del aire. Por ejemplo, para el tolueno el nivel máximo permisible es de  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$  por una semana [2-13].

En las últimas décadas se han investigado diferentes métodos para la eliminación de las VOCs, los cuales se pueden dividir principalmente en dos categorías, como son los métodos de recuperación (adsorción, absorción, separación por membranas y condensación), y los métodos destructivos (oxidación catalítica, oxidación térmica, oxidación biológica e incineración). Sin embargo, sólo la combustión catalítica heterogénea ha demostrado tener ventaja respecto a las demás alternativas dado que permite eliminar por completo este tipo de contaminantes, con una alta eficiencia a bajas temperaturas, tiene un bajo consumo de energía y tienen una muy baja producción de contaminantes secundarios [14].

Para este tipo de reacciones de combustión catalítica se requiere un catalizador altamente activo, que sea selectivo hacia dióxido de carbono y agua y una baja energía de activación. Para ello aplican generalmente tres grupos de sistemas catalíticos:

- 1- Catalizadores de metales nobles soportados [15]
- 2- Catalizadores basados en óxidos metálicos de transición [16]
- 3- Mezcla de metales nobles y/u óxidos metálicos soportados [17].

Cuando se usan los óxidos metálicos en la oxidación de VOCs generalmente se lleva a cabo la reacción con un ciclo del tipo Mars-van Krevelen [18]. Esta reacción se basa en las transferencias electrónicas entre los óxidos metálicos, los reactivos y las especies intermedias formadas. El mecanismo de Mars-van Krevelen (MVK) se explica para la reacción redox así [11]:

- 1) Las especies de VOCs se oxidan con el oxígeno de la superficie y luego dejan vacantes de oxígeno, es decir, se reducen los centros metálicos.
- 2) Las vacantes de oxígeno se eliminan cuando los centros metálicos se re-oxidan.

Teniendo en cuenta lo anterior, en todos los casos se ha demostrado que la actividad catalítica depende fuertemente del tamaño de partícula del metal, área superficial y su morfología. Dentro de esta familia de óxidos, los óxidos de cobalto y manganeso han demostrado ser fases activas con mejor desempeño. La espinela de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es una de las más activas en la oxidación de VOCs y se caracteriza por su alta movilidad de oxígenos dados sus estados de oxidación. Su notable actividad catalítica se atribuye a la baja energía del enlace Co-O que le permite romperse fácilmente y liberar oxígenos de la red [19].

Por otra parte, los óxidos de manganeso han sido evaluados en la oxidación de tolueno, etanol, acetona, benceno, etileno y otros compuestos [20]. La alta actividad de estos catalizadores se atribuye a la coexistencia de estados de valencia mixtos del metal y la movilidad de oxígeno en la red. Debido a su estado de oxidación, el manganeso puede actuar como un agente reductor u oxidante, constituyéndose como un componente activo de un sistema redox. Adicionalmente, la formación de estructuras sólidas amorfas o poco cristalinas en los óxidos de manganeso les otorgan vacancias, que pueden favorecer las reacciones de oxidación [21].

Por ejemplo, *Dai et al.* sintetizó óxidos de manganeso con diversas morfologías y el  $\text{MnO}_2$  en forma de barra mostró mejor desempeño catalítico que otros para la eliminación de tolueno. Además, los óxidos mixtos de Cu-Mn mostraron una actividad catalítica superior para la eliminación del benceno; la oxidación del propano a baja temperatura se logró gracias a catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopados con Ni, el catalizador CCZ (Cu-Cr-Zr) promovido con Mn mantuvo una mejor actividad y estabilidad que los óxidos simples y así sucesivamente. Las fuertes interacciones entre los componentes activos dan como resultado un rendimiento mejorado [18]. Por lo tanto, se espera que el desarrollo de un tipo de óxidos mixtos de múltiples elementos con microestructuras específicas mejore en gran medida el rendimiento de los óxidos metálicos. De todos los óxidos metálicos mixtos, los óxidos de cobalto-manganeso despertaron un gran interés debido a su excelente rendimiento catalítico en muchas reacciones de oxidación como la oxidación de tolueno, 2-propanol, oxidación de n-hexano, propano, etc [22]. Por lo tanto, todavía es muy deseable mejorar el rendimiento catalítico a baja temperatura de los óxidos metálicos que son más económicos para la eliminación de VOCs mediante el diseño de microestructuras específicas, logrando el aumento del área superficial o los efectos sinérgicos entre los elementos múltiples, de esta manera los resultados catalíticos de los catalizadores de óxido simple podrían mejorarse enormemente.

En los últimos años, se han investigado ampliamente los catalizadores mixtos. Uno de los métodos más conocidos para producir catalizadores soportados o con plantillas removibles es la impregnación de materiales con soluciones de componentes activos. Después de la impregnación, las partículas del catalizador se secan y las sales metálicas se descomponen en los óxidos correspondientes debido al calentamiento. Especialmente los catalizadores con componentes activos caros, como los metales nobles, se emplean como catalizadores soportados o como catalizadores con plantillas removibles, lo cual se logra en un siguiente paso. Sin embargo, los catalizadores impregnados tienen muchas otras ventajas aparte del precio en comparación con los catalizadores precipitados. Su estructura de poros y su área de superficie específica están determinadas en gran medida por el soporte, el cual al eliminarse se logra un mayor aumento del área específica del catalizador, por lo que la prioridad de los catalizadores soportados podría ser su alta área superficial y buena

resistencia mecánica junto con la reducción del riesgo de sinterización. El soporte del catalizador generalmente tiene dos funciones principales [23], 1- proporciona una plataforma térmicamente estable y mecánicamente robusta para la dispersión de fase activa, y 2- proporciona un entorno adecuado para la transferencia de masa.

En general, la actividad catalítica está asociada con el área superficial, las vacancias de oxígeno y la capacidad redox del material. Un buen método para aumentar el área superficial es tener un material fabricado sobre una estructura mesoporosa. Las sílices mesoporosas ordenadas se reportaron por primera vez en la década de los 90s, con diversas geometrías de poros, tales como MCM-48, SBA -15, SBA-16, KIT-6 y FDU-12. Las características de los poros uniformes es su tamaño, más grandes en comparación con las zeolitas y la disposición de poros regulares hace que estos materiales de sílice sean potencialmente útiles como catalizadores o materiales de soporte de catalizadores, separación de gases y materiales sensores de gases [24].

Si se usan sílices mesoporosas como plantillas "duras", los cristales de muchos óxidos de metales de transición pueden crecer dentro de los poros de las plantillas y las redes de poros pueden replicarse de tal manera que estos tomen la geometría del poro. Estas son empleadas debido a su alta estabilidad térmica para evitar la pérdida de área de superficie específica y el colapso de su estructura durante la calcinación, que se manifestaría en la estructura resultante del catalizador. [24].

La SBA-15 contiene poros cilíndricos hexagonales ordenados, la característica notable de la estructura SBA-15 es que todos los poros cilíndricos están conectados por algunos canales pequeños, esto hace que todo el sistema de poros en SBA-15 sean tridimensionales. Este material se puede utilizar como una plantilla dura para preparar nanocables y nanopartículas [16]. El mecanismo de síntesis del soporte de SBA-15 fue propuesto inicialmente por Stucky y colaboradores, que involucraron el autoensamblaje cooperativo de sílice alrededor del agente directivo de la estructura. Esta reacción involucra un mecanismo donde las moléculas orgánicas de tensoactivo juegan un papel decisivo en la síntesis del material mesoporoso, para generar porosidad dentro de los bloques de construcción y, por lo tanto, actúan como plantilla o agente director de estructura [25]. Este método de plantilla suave es la vía más

exitosa para la síntesis de matrices mesoporosas ordenadas y desordenadas. La plantilla representa esa molécula particular, que ayuda a generar o diseñar la porosidad en la matriz. Por lo tanto, una plantilla actúa como agente director de la estructura en la síntesis de materiales porosos. El tensoactivo puede emplearse como uno un agente de estructura, cuya característica esencial es la coexistencia de una "cola" de hidrocarburo (no polar) hidrofóbica (no polar) y un grupo de "cabeza" hidrofóbica (polar) en una molécula. Estas moléculas tienen un alto peso molecular y se agregan en solvente para formar micelas autoensambladas [26].

La síntesis de materiales mesoporosos asistida por surfactante puede ocurrir en dos vías: en los métodos de *endotemplate* (plantilla de material blando) y en los métodos de *exotemplate* (nanocasting). En la ruta de endotemplate o plantilla suave, generalmente hay tres pasos para formar un sólido mesoporoso. Primero, la impregnación de la plantilla con las sales metálicas precursoras, segundo la formación de las varillas metálicas dentro de los canales de la plantilla y la evaporación de la solución, siguiendo con el proceso de calcinación y el tercero o último es la eliminación posterior exitosa de la plantilla para obtener el sólido mesoporoso, la cual se puede hacer empleando un solvente, que sea suave pero efectivo en la eliminación de la plantilla, sin alterar el marco de la estructura, ni pérdida de la porosidad [25].

Estrictamente hablando, una plantilla es una estructura (generalmente orgánica, aunque la plantilla dura puede ser inorgánica) alrededor de la cual un material (a menudo inorgánico) se nuclea y crece de una manera "hermética", de modo que, al quitar la estructura de plantilla, sus características geométricas y morfológicas se replican en los materiales (inorgánicos). La clasificación de las plantillas se ilustra en el esquema Figura 1 [26]:

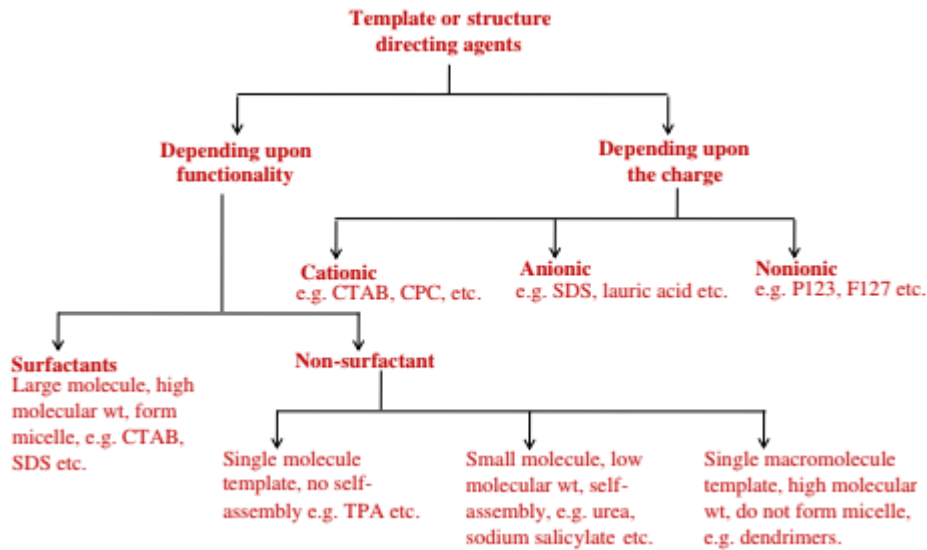


Imagen 1. Esquema de representación de varias plantillas suaves

El diseño y la fabricación de materiales mesoporosos pueden proporcionar grandes avances en el campo de la oxidación catalítica. En este contexto, los copolímeros de bloques se han convertido en una herramienta poderosa para dirigir la estructura de nanomateriales aplicados a la destrucción o recuperación de VOCs, donde las morfologías de los materiales mesoporosos pueden variar desde cilindros dispuestos hexagonalmente a redes cúbicas bi-continuas tridimensionales con alta área superficial, hasta nanopartículas [26].

## Metodología

### 1. Preparación de la sílica mesoporosa SBA-15

En un reactor de teflón, se adicionaron 15 mL de agua con 60 mL de ácido clorhídrico, (2M), seguido de esto se adicionaron 2,0 g de Poly(ethyleneglycol)-block-poly(propyleneglycol)-block-poly(ethyleneglycol) Pluronic P123 *Sigma Aldrich*,  $M_n$  5800, el cual actúa como agente surfactante. Luego el reactor se llevó a un baño de aceite el cual se calentó previamente a 44°C y se dejó en agitación constante durante 3 horas; como se ilustra en la Figura 1.

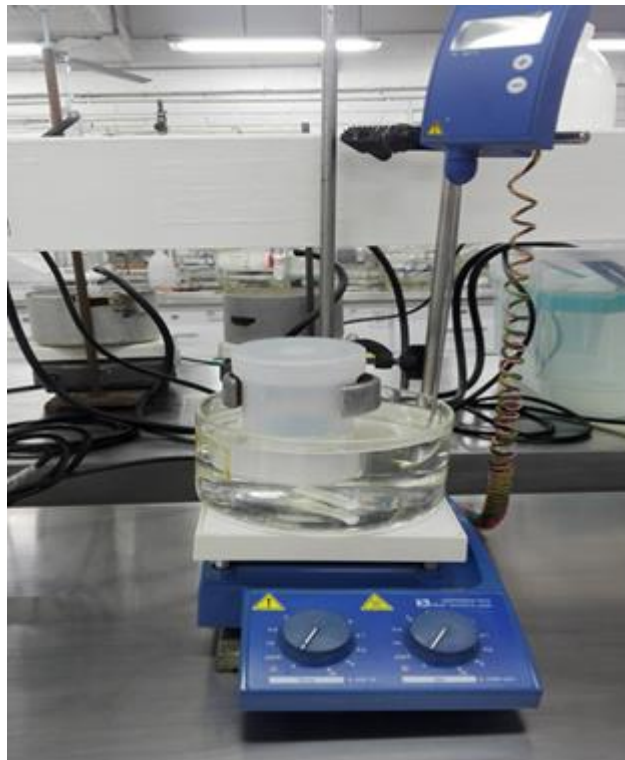


Figura 1: Montaje síntesis sílica SBA 15

Pasadas las 3 horas se destapó el reactor y se adicionaron 4,25g de Tetraetil ortosilicato (TEOS) con ayuda de una jeringa, adicionando gota a gota, ver Figura 2; luego se volvió a tapar el reactor y se dejó en el baño con agitación constante durante 20 horas.

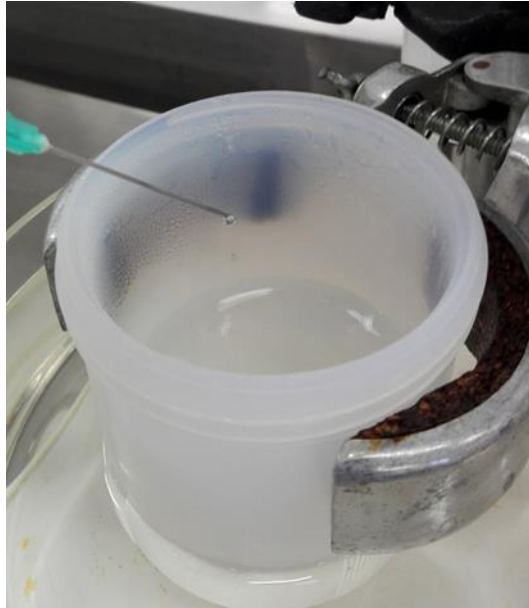


Figura 2. Adición TEOS

La solución blanca obtenida se divide en dos autoclaves de acero inoxidable con recubrimiento de teflón, llenando cada uno de estos hasta la mitad de su volumen; una vez cerrados las autoclaves se llevan a añejamiento en una estufa programada a 100°C durante 24 horas, Figura 3; fue de gran importancia conservar el sistema libre de perturbaciones.

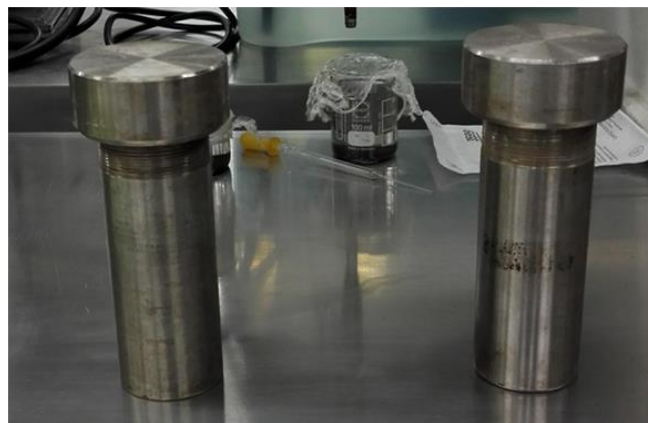


Figura 3. Llenado de autoclaves

Una vez pasado el tiempo de añejamiento se sacaron las autoclaves de la estufa y se dejaron enfriar; luego se procede al lavado de las sílicas mediante filtración usando papel de filtro dispuesto en un embudo Buchner y una bomba de vacío, Figura 4,



adicionando agua destilada constantemente hasta que el agua de lavado alcanzaba un pH neutro.



Figura 4. Lavado de la Sílica SBA 15

El papel filtro se secó durante 18 horas en una estufa a 80°C y luego el sólido blanco obtenido se lleva a una capsula de porcelana para su calcinación a 550°C durante 9 horas empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min Figura 5.



Figura 5. Sílica SBA 15

## 2. *Síntesis del óxido mesoporoso de cobalto:*

Se preparó una solución de nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con etanol en una proporción molar de 0,5:10. En un beaker aparte se tamizó la SBA-15, en una malla número 100. Una vez tamizada la sílica se tomaron 0,18 g de esta, teniendo una relación molar de sílica respecto al cobalto de 1:0,5; luego se adicionó el soporte de SBA 15 a la solución y se dejó en agitación constante durante 2 horas con el fin de

lograr una completa impregnación del nitrato de cobalto en la sílica eliminando cualquier aglomeración formada.

Posteriormente, se llevó a una estufa a 100°C, hasta lograr una evaporación completa del agente surfactante; luego se enfrió el sólido obtenido, Figura 6. Finalmente, el sólido se maceró completamente y se calcinó durante 4 horas a 350°C empleando una rampa de calentamiento de 3°C/min.



Figura 6. Óxido de cobalto dispuesto en la plantilla de SBA 15

Pasado el proceso de calcinación, se lavó el óxido de cobalto con una solución de NaOH 2M durante 1 hora a una temperatura de 70°C con agitación constante. Luego de esto se lavó con agua en un sistema de filtrado y controlando el flujo con una bomba peristáltica hasta llegar un pH neutro. Posteriormente el sólido se llevó a secar en una estufa a 100°C.

### 3. *Síntesis del óxido de manganeso:*

Se preparó una solución de nitrato de manganeso  $Mn(NO_3)_2$  con etanol en una proporción molar de 0,5:10. En un beaker aparte se tamizó la SBA-15, en una malla número 100. Una vez tamizada la sílica se tomaron 0,18 g de esta, teniendo una relación molar de sílica respecto al manganeso de 1:0,5; luego se adicionó el soporte de SBA 15 a la solución y se dejó en agitación constante durante 30 minutos con el

fin de lograr una completa impregnación del nitrato en la sílica eliminando cualquier aglomeración formada.

Posteriormente, se llevó a una estufa a 100°C hasta lograr una evaporación completa del agente surfactante; luego se enfrió el sólido obtenido. Finalmente, el sólido se maceró completamente y se calcinó durante 4 horas a 350°C empleando una rampa de calentamiento de 3°C/min. Pasado el proceso de calcinación, se lavó el óxido de manganeso con una solución de NaOH 2M durante 1 hora a una temperatura de 70°C con agitación constante. Luego de esto se lavó con agua en un sistema de filtrado y controlando el flujo con una bomba peristáltica hasta llegar un pH neutro. Posteriormente el sólido se llevó a secar en una estufa a 100°C.

#### 4. *Síntesis del óxido mixto $CoMnO_x$ :*

Se preparó una solución de nitrato de manganeso  $Mn(NO_3)_2$  y nitrato de cobalto  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en una proporción molar 2:1 respectivamente, con etanol en una proporción molar de 0,5:10, respecto a los metales. En un beaker aparte se tamizó la SBA-15, en una malla número 100. Una vez tamizada la sílica se tomaron 0,18 g de esta, teniendo una relación molar de sílica respecto a los precursores metálicos de 1:0,5; luego se adicionó el soporte de SBA 15 a la solución y se dejó en agitación constante durante 1 hora con el fin de lograr una completa impregnación de los dos metales en la sílica eliminando cualquier aglomeración formada Figura 7.



Figura 7. Formación del óxido mixto

Posteriormente, se llevó a una estufa a 100°C, hasta lograr una evaporación completa del agente surfactante; luego se enfrió el sólido obtenido. Finalmente, el sólido se maceró completamente y se calcinó durante 4 horas a 350°C empleando una rampa de calentamiento de 3°C/min.

Pasado el proceso de calcinación, se lavó el óxido de manganeso con una solución de NaOH 2M durante 1 hora a una temperatura de 70°C con agitación constante. Luego de esto se lavó con agua en un sistema de filtrado y controlando el flujo con una bomba peristáltica hasta llegar un pH neutro. Posteriormente el sólido se llevó a secar en una estufa a 100°C.

## 5. *Determinación de las propiedades microestructurales y superficiales de los materiales sintetizados:*

**5.1 DIFRACCION DE RAYOS X (XRD):** Este se realizó en las instalaciones de la Universidad de Antioquia, en un equipo Panalytical Empyrean, con radiación ( $\lambda$ : 1,5406 Å) o  $\text{CoK}\alpha_1$  (1,78901) usando la metodología de reflexión estándar. Para el caso de la plantilla de SBA 15, se realizó a ángulos bajos con un  $2\theta$  entre 0,5 y 5° con un paso de 0,5. Para los óxidos metálicos se empleó un ángulo  $2\theta$  entre 10 y 90° con un paso de 0,5.

**5.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM-EDX):** Se realizó en el equipo JOEL JSM-6490 LV 0.3 kV-30Kv ubicado en las instalaciones de la SIU-UdeA, el cual tiene acoplado un espectroscopio de rayos X de dispersión de energía (EDX). Las muestras se fijaron en una cinta de grafito y se secaron a condiciones ambientales, para luego realizar un recubrimiento delgado en oro (Au) (equipo DENTON VACUUM Desk IV). Se empleó el detector de electrones secundarios para evaluar la morfología, topografía de las muestras.

**5.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM-SAED):** Se realizó en el equipo HRTEM TECNAI F20 SUPER TWIN FEI operado a 200KV en las instalaciones de la SIU-UdeA. Las muestras fueron previamente dispersas en etanol

sonicándolas por 15 minutos, posteriormente se coloca una gota de la solución en una rejilla de cobre con película de carbón para ser observada en el TEM.

*5.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS):* Se llevó a cabo en el equipo SPECS, con un analizador PHOIBOS 150 1D-DLD usando una fuente monocromática de Al-K $\alpha$  1486.7 eV, ubicado en el laboratorio NAP-XPS de las instalaciones de la SIU-UdeA.

#### *5.5 CARACTERIZACION TEXTURAL POR SORTOMETRÍA DE NITRÓGENO*

Por medio de la adsorción y condensación de nitrógeno se determinó el área específica del catalizador medida en unidades de área/masa y la distribución de tamaño de poro. Se usó un equipo Micromeritics ASAP 2020. La muestra estudiada (~200 mg) se pesó en un tubo de cuarzo. La desgasificación del sólido, se realizó en las siguientes condiciones: incremento de la temperatura a 350°C a 10°C/min, durante 10 horas. La presión residual al interior del tubo fue de aproximadamente 100 mm Hg antes del análisis. Luego de la desgasificación se pesó nuevamente el tubo para determinar la cantidad de material liberado. Posteriormente, el tubo se introdujo en un vaso Dewar con nitrógeno líquido (T=77 K).

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

### ***DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)***

En la Figura 8 se muestra el diagrama XRD de la sílica SBA-15, el cual fue realizado a bajos ángulos con el fin de poder encontrar su pico característico y determinar su mesoporosidad. Los resultados son comparativos con aquellos reportados por Sharanjit Singh et. al. [8]. A partir de lo anterior se demuestra que la sílica obtenida presenta características texturales mesoporosas y un alto grado de cristalinidad.

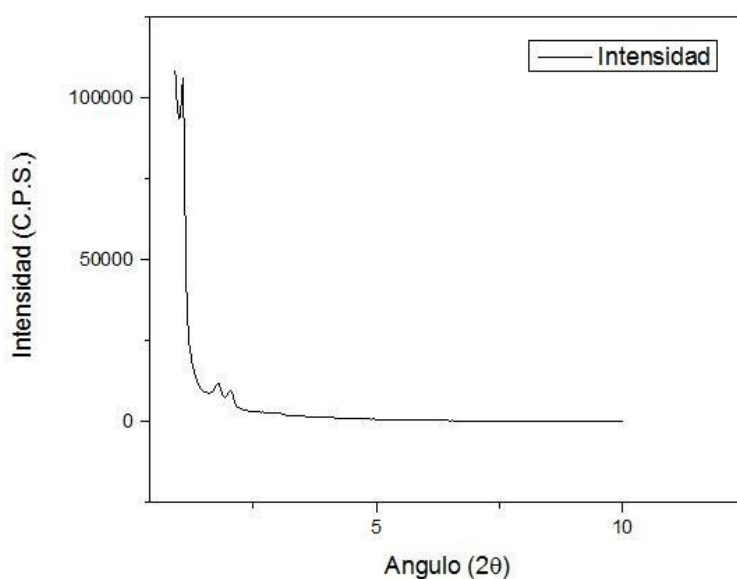


Figura 8. Diagrama XRD de la sílica SBA 15

En el diagrama XRD mostrado en la Figura 9 corresponde al óxido de cobalto calcinado a 350°C después de retirar la plantilla, y se confirma la obtención del óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , JCPDS 00-9362, representado en un sistema cristalográfico cúbico, con el pico de mayor intensidad en un ángulo  $2\theta = 43,169$ , correspondiente al plano (222). Observando la intensidad y definición de los picos se puede relacionar esto con la alta cristalinidad del óxido obtenido a 350°C.

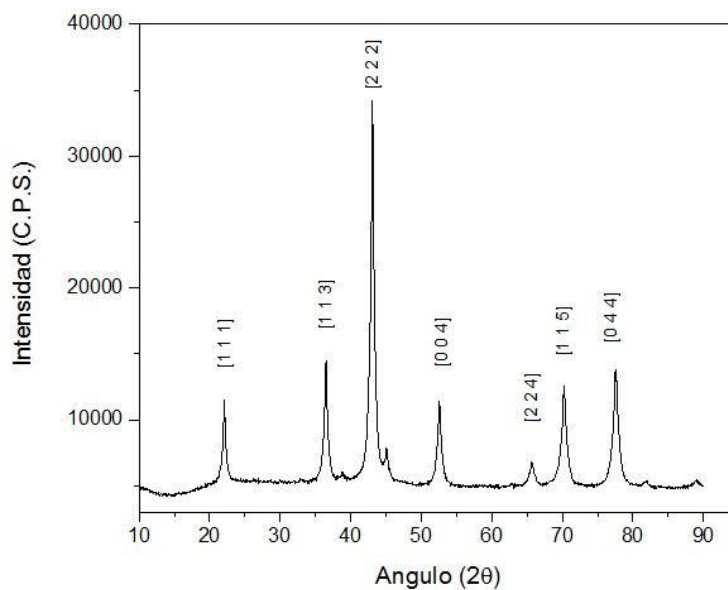


Figura 9. Diagrama de XRD del óxido de cobalto mesoporoso.

En la Figura 10 se muestra el diagrama XRD para el óxido de manganeso obtenidas bajo las mismas condiciones del óxido de cobalto, el cual corresponde a la fase  $\text{MnO}_2$ , JCPDS 64-3186, correspondiente a un sistema cristalográfico tetragonal, aunque también hay coincidencia con la fase cúbica 41-2046. Los picos no son muy intensos ni definidos, esto es debido a la amorficidad de la muestra dadas las bajas temperaturas de calcinación, las cuales se escogieron con la finalidad de conservar la característica mesoporosa otorgada por la plantilla de SBA-15.

En la figura 11 se observa el diagrama XRD del óxido mixto de cobalto manganeso, donde se observa una baja cristalinidad de la muestra obtenida, y la coincidencia de los picos de difracción correspondiente a la fase  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , JCPDS 16-4369, el cual corresponde a una fase tetragonal, donde el pico de mayor intensidad se encuentra en un ángulo  $2\theta = 42,550$  para el plano (121).

Comparando los diagramas XRD de las figuras 10 y 11, que corresponden al óxido de manganeso y al óxido mixto cobalto manganeso, respectivamente, se encuentran altas similitudes en estos como consecuencia de la obtención de la fase cristalina tipo espinela. Algo similar pasa con el óxido de cobalto, el cual tiene su pico de mayor intensidad en una posición  $2\theta$  cercana a 42, donde también se encuentran los picos característicos de los otros 2 óxidos presentes. Es por esto que no se logra una buena

definición ni diferencia entre los patrones de difracción del óxido de manganeso respecto al óxido mixto.

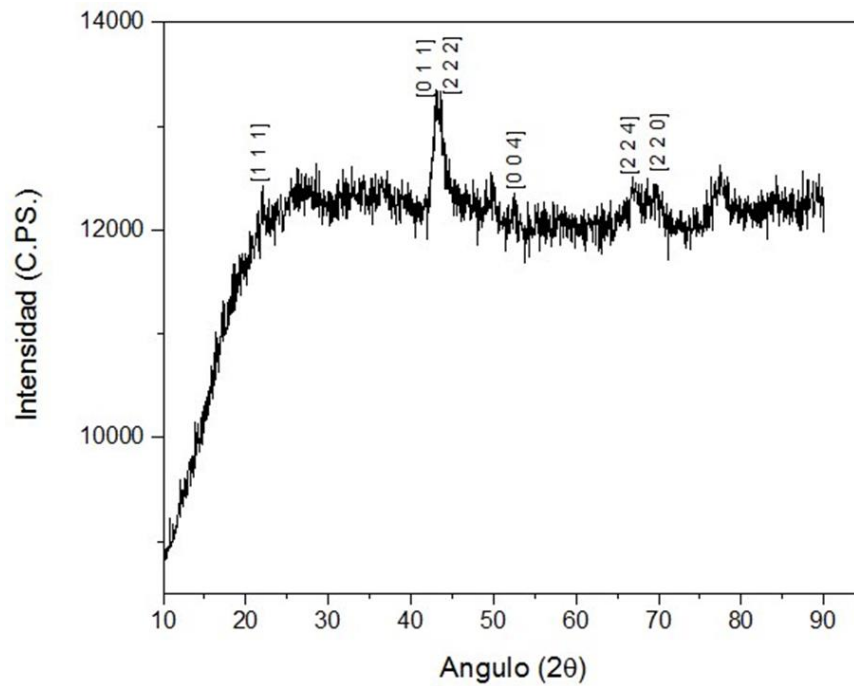


Figura 10. Diagrama de difracción de XRD Oxido de manganeso.

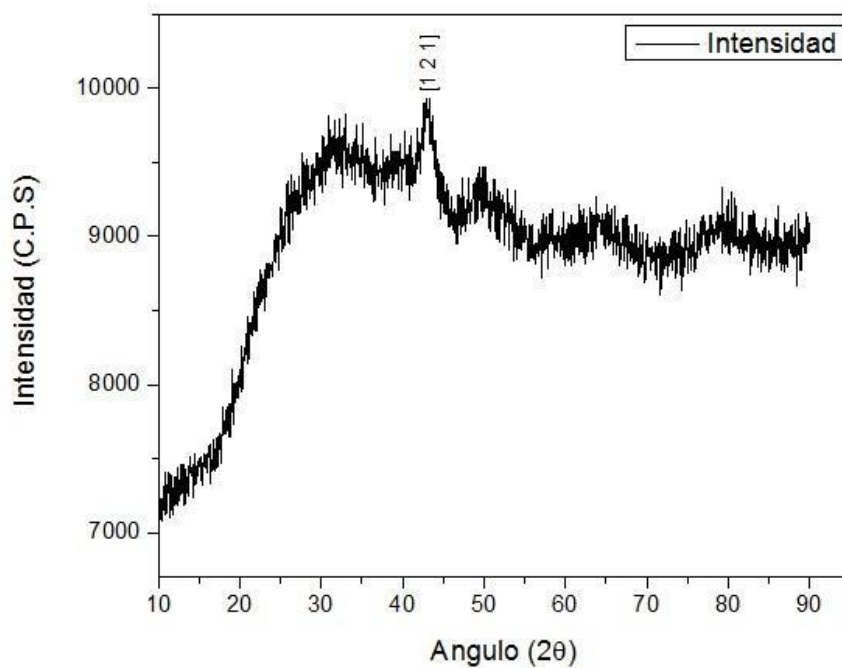


Figura 11. Diagrama XRD Oxido mixto cobalto- manganeso.



## **MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)**

En las figuras 12 a y b, se muestran las micrografías SEM de la muestra de SBA 15. En estas se puede observar la orientación que tiene la plantilla, pues se tienen formas alargadas y onduladas con superficies lisas, y también se nota que en los extremos se presentan ángulos formados por los hexágonos característicos de dicha sílica.

En la figura 12a, la cual fue tomada a 2000X de aumento, se puede notar como se aglomeraron las partículas de sílica debido a su alta área superficial, y las cuales tienen un tamaño estimado menor a 5  $\mu\text{m}$ . En la figura 12b, a 50000X de aumento, se percibe la presencia de canales con relieves morfológicos extendidos. Se puede notar también como las partículas y los canales se extienden en una dirección preferencial, la cual es característica de la sílica sintetizada.

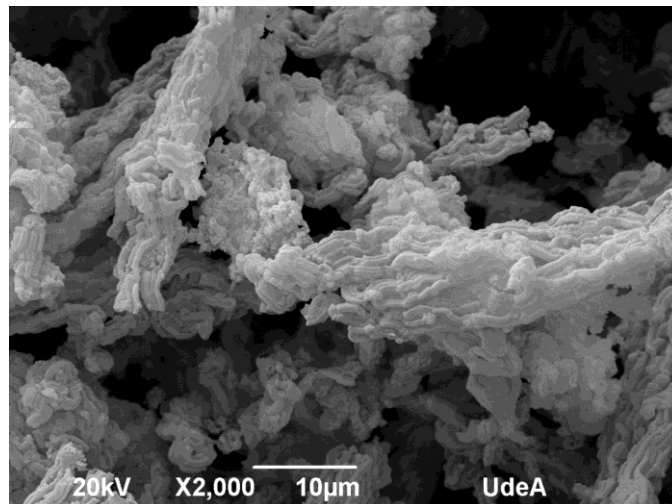


Figura 12 a. Micrografía SEM de la plantilla SBA 15 2000X

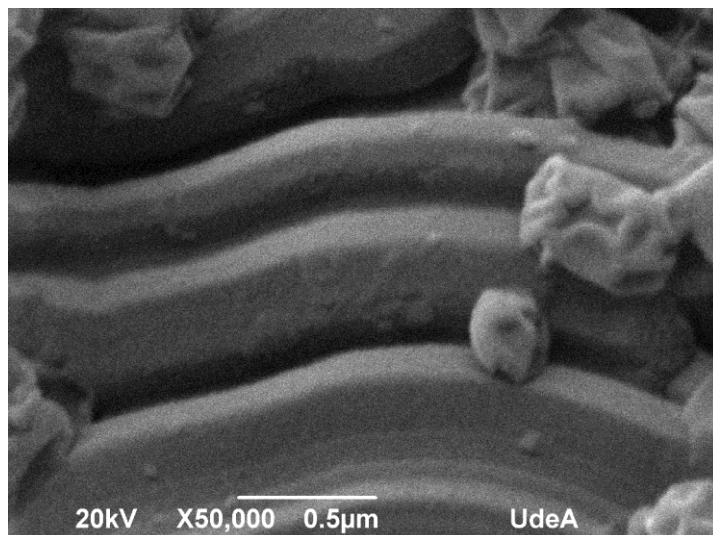


Figura 12 b. Micrografía SEM del plantilla SBA 15 50000X

En la Figura 13a, se observa la micrografía SEM para el óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tomada a 2000X de aumento. En esta imagen se observa una alta aglomeración de las partículas del óxido, una morfología irregular y no se observa un arreglo en la orientación de las partículas. En la figura 13b tomada a 50000X de aumento, se logra observar la orientación de las partículas y presenta una morfología similar a la de la silica SBA-15. El resultado anterior permite comprobar que estos arreglos alargados de óxido de cobalto es el negativo de la plantilla y adoptan la forma de los canales.

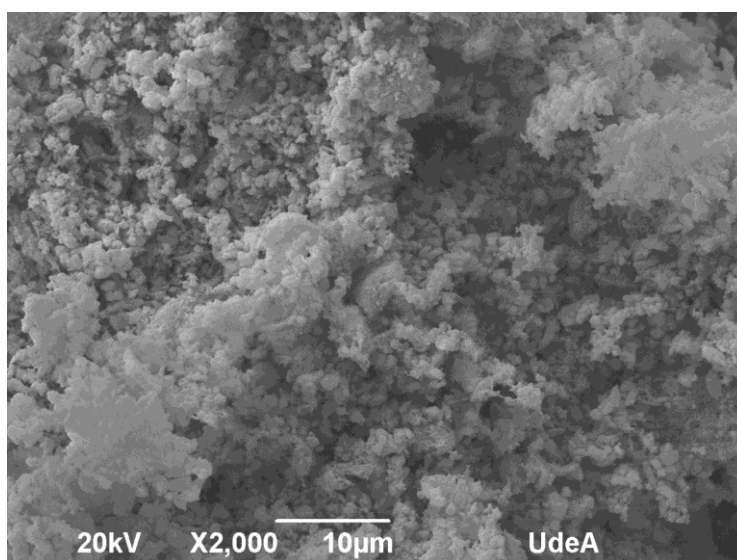


Figura 13a. Micrografía SEM del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  2000X

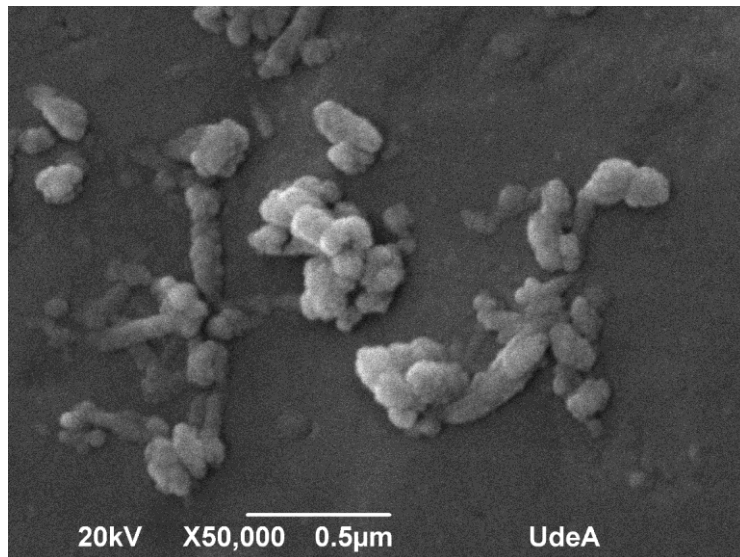


Figura 13 b. Micrografía SEM del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  50000x.

En las figuras 14 a y 14 b se observan las micrografías obtenidas para el óxido de manganeso, tomadas a 2000X de aumento (14a), donde se puede observar una gran aglomeración entre las estructuras obtenidas y unas estructuras alargadas; y a 50000X de aumento (14b) donde se evidencian unas estructuras alargadas con una superficie libre de porosidades y orientadas en la misma dirección. No se observan los detalles brindados por el soporte de la plantilla de SBA 15.

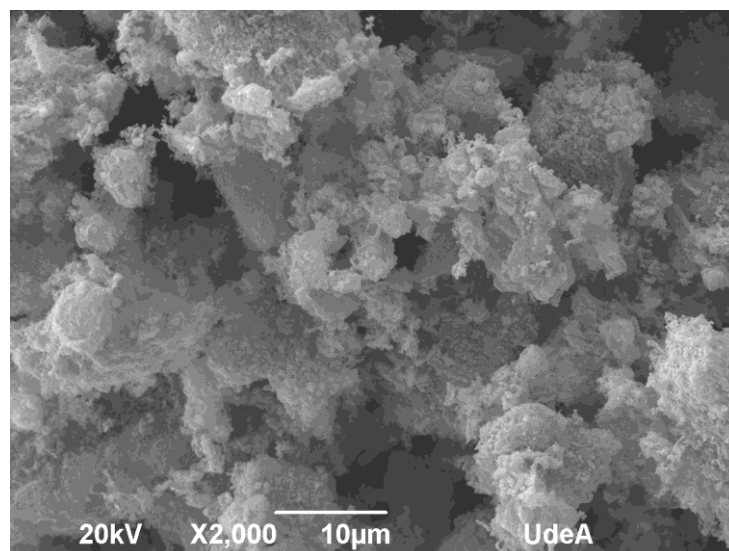


Figura 14 a. Micrografía SEM del compuesto  $\text{MnO}_2$  2000X.

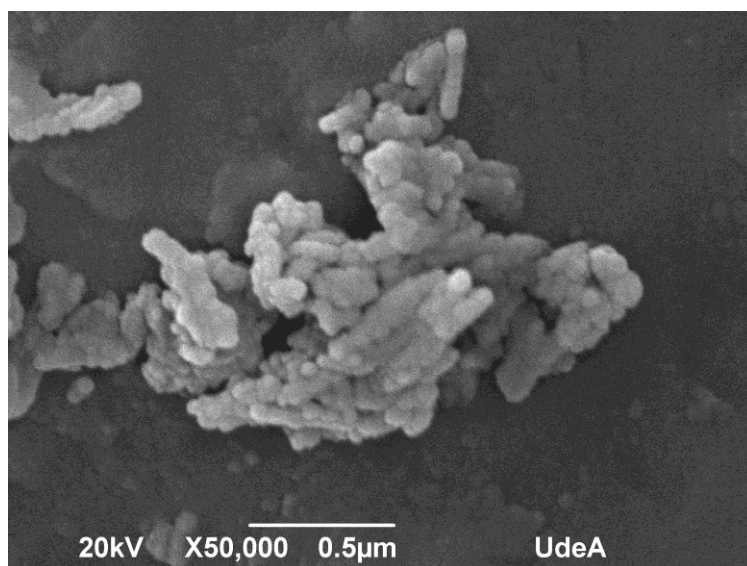


Figura 14 b. Micrografía SEM del compuesto MnO<sub>2</sub> 50000X.

Al comparar las micrografías tomadas a 50000 aumentos para los dos compuestos, se puede notar una mayor longitud para las partículas del óxido de manganeso en comparación del óxido de cobalto, a pesar de realizarse una impregnación de solo 30 minutos.

El compuesto del óxido mixto cobalto manganeso con estructura tipo espinela, presenta una morfología alargada y sin porosidad evidente; vista desde un aumento de 2000X se logran observar algunas características superficiales como son la forma hexagonal otorgada por la plantilla de SBA 15, y una evidente aglomeración de las estructuras obtenidas. Para un aumento mayor de 50000X, se observa cómo estas estructuras crecen con una dirección preferencial y se da una aglomeración en capas sucesivas de las estructuras; también se logran ver partículas de diferentes tamaños las cuales se depositan en la superficie de las partículas más grandes.

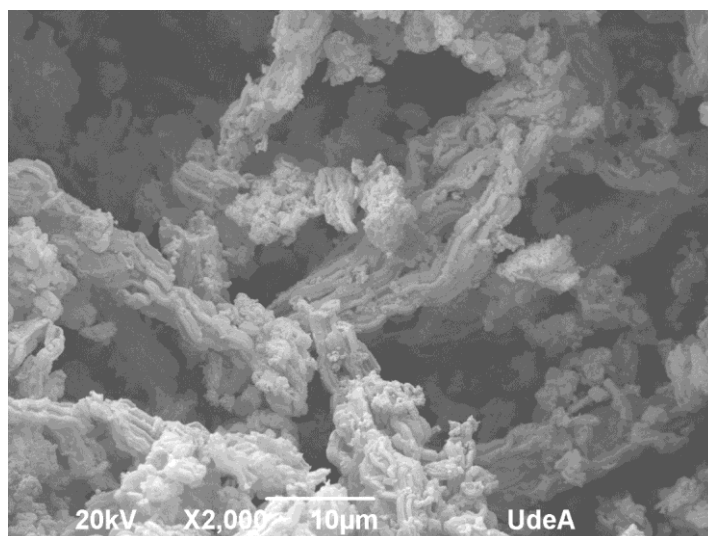


Figura 15 a. Micrografía SEM del compuesto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  2000X.

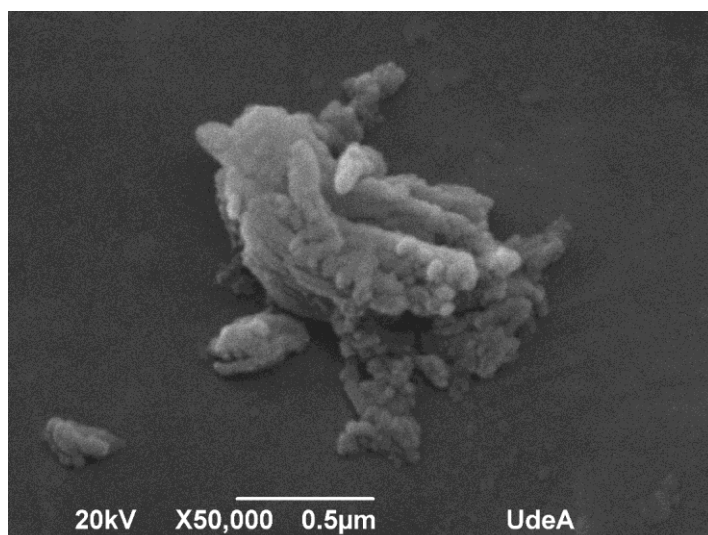
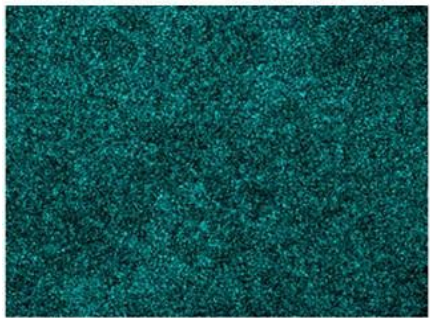
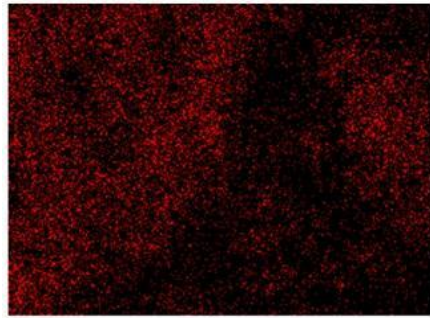
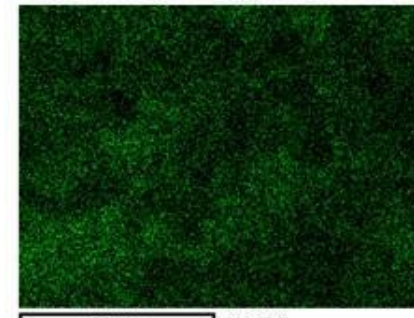
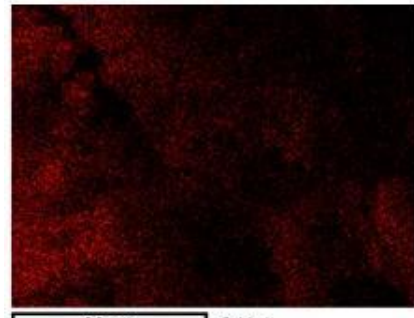


Figura 15 b. Micrografía SEM del compuesto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  50000X.

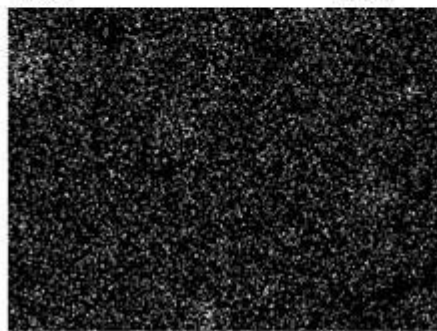
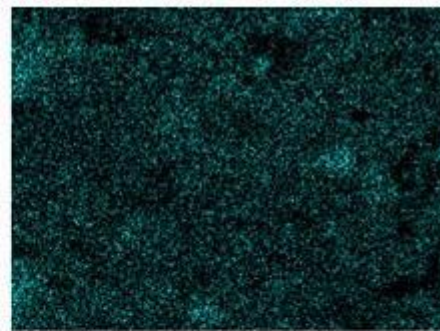
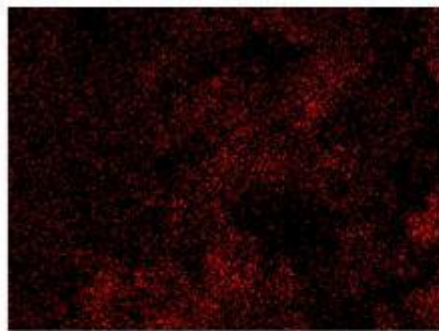
Al comparar las imágenes comparativas a 50000 aumentos se encuentra que las estructuras del óxido de cobalto tienen el menor tamaño y un mayor tamaño para el óxido mixto; también se observa una menor aglomeración para el óxido de cobalto, pero en las imágenes de menor aumento a 2000X se logra ver una capa delgada del óxido de cobalto que recubre la cinta donde se montó la muestra para realizar el análisis, lo que podría atribuirse al tamaño de las estructuras obtenidas.



a)



b)



c)

Figura 16: a) Oxido de cobalto. b) Oxido de manganeso. c) Oxido mixto.

En las figuras 16 se tienen los mapeos realizados para los tres óxidos fabricados a partir de la plantilla de SBA 15 mediante la técnica de EDX-SEM. Los resultados obtenidos muestran una alta dispersión de los elementos presentes en cada uno de estos materiales, con una presencia notoria de oxígeno sobre la superficie, así como la de cada uno de los respectivos metales. También se observa una superficie libre de nitrógeno, siendo este elemento parte del compuesto precursor presente en las sales metálicas, dando un indicio de una buena temperatura de calcinación donde se logró la descomposición completa de este y la formación de los óxidos correspondientes. También se logra obtener una superficie libre de silicio, es decir, se logró una satisfactoria eliminación de la plantilla.

En el caso del óxido mixto, se tiene una mayor presencia en la superficie del manganeso, respecto al cobalto, lo cual era de esperarse dado la relación molar empleada.

## **MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)**

En las micrografías obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión, se logró evidenciar la distribución de tamaño de las estructuras obtenidas, tanto para la SBA 15 como los óxidos metálicos luego de la eliminación de la plantilla. En las figuras 17a y 17b correspondiente a la plantilla de SBA 15, se observa la disposición de los canales a través de toda la sílica. Empleando el software DigitalMacrograph, se tomaron las medidas correspondientes al tamaño de la partícula y de los canales, encontrando una longitud aproximada de 1,43  $\mu\text{m}$ , y una longitud transversal de 0,42  $\mu\text{m}$  y un diámetro de canal de aproximadamente 6,56 nm.

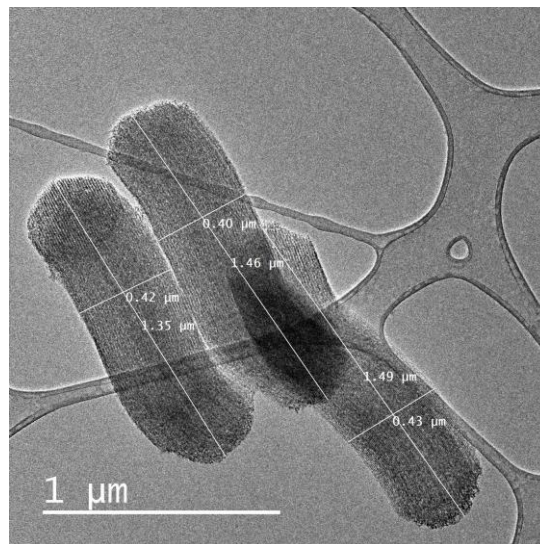


Figura 17a. Micrografía TEM del compuesto SBA 15, estructura.

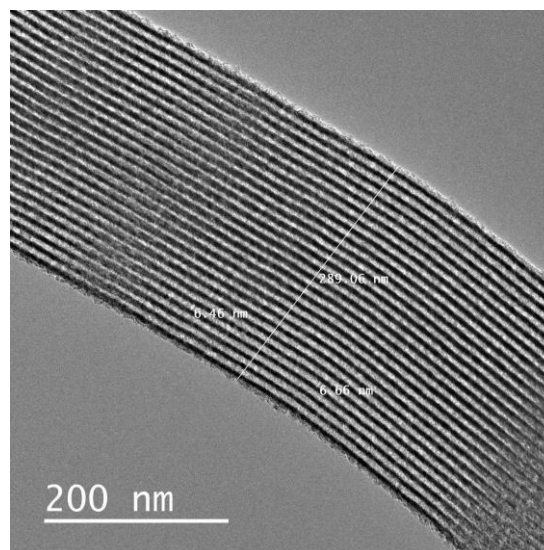


Figura 17b. Micrografía TEM del compuesto SBA 15, distribución del canal.



En la figura 17c se tiene la SBA 15 desde una posición vertical, en la cual se puede ver la geometría de los poros en la superficie y su distribución superficial; también se puede notar la geometría hexagonal característica de este tipo de estructuras.

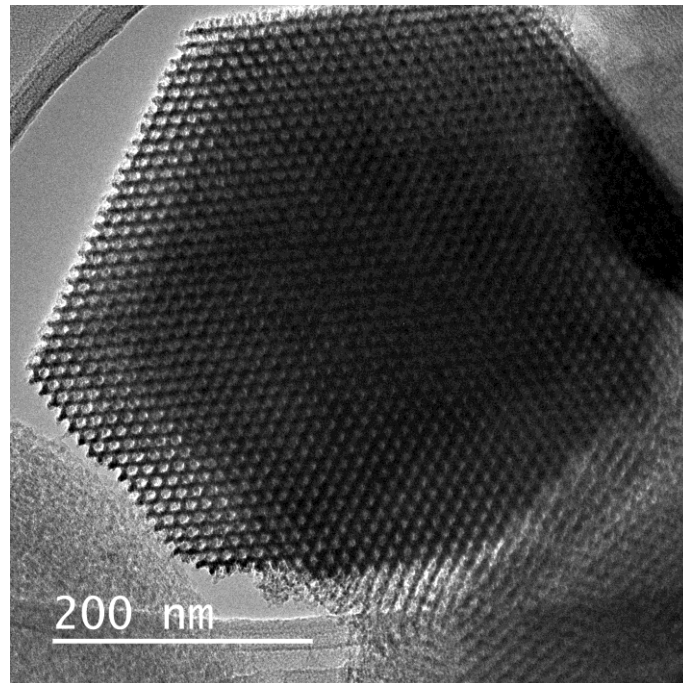


Figura 17c. Micrografía HRTEM del compuesto SBA 15

En las figuras 18a y 18b, se muestran las micrografías de los óxidos metálicos de cobalto, donde se observa la disposición de las estructuras obtenidas tipo barras, una alta aglomeración, y al comparar los tamaños obtenidos de estas estructuras respecto al tamaño de los canales de la plantilla empleada, se puede inferir que el tiempo de impregnación no fue suficiente para completar el llenado de los poros. Empleando el software antes mencionado, se encuentra una longitud aproximada de 107,02 nm y una longitud transversal de aproximadamente 10,14 nm.

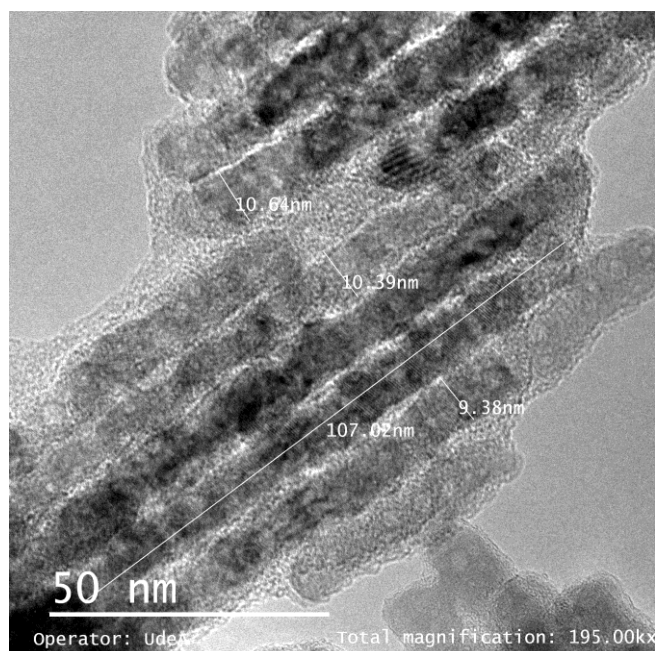


Figura 18a. Micrografía TEM del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

En la figura 18b, correspondiente a la imagen del espacio recíproco al aplicar la transformada de Fourier, la cual fue empleada para determinar la distancia interplanar con un valor de 2,72 Å. Por medio del software *HighScore Plus* se logró identificar que esta distancia era la más próxima al plano (113), siendo este el plano de mayor intensidad según la ficha 02-4210, correspondiente a la fase de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

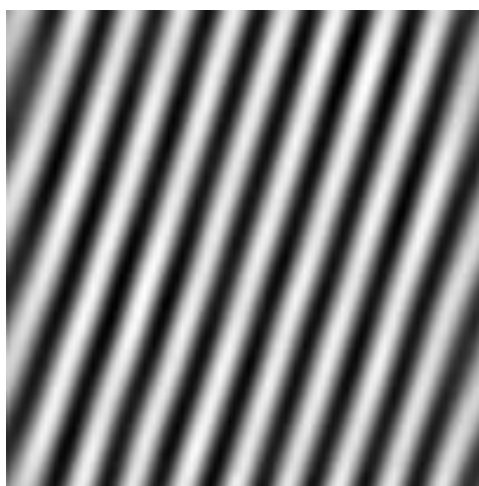


Figura 18c. Imagen del espacio recíproco TEM del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

En las figuras 19a y 19b, se muestran las micrografías TEM del óxido de manganeso sintetizado. En estas imágenes se observa una alta aglomeración de estructuras con formas alargadas, pero de menor longitud que en el caso de las estructuras de óxido

de cobalto. Por medio del software *Digital Micrograph*, se logró determinar el tamaño promedio de las estructuras, obteniendo así un valor de longitud aproximado de 59,44 nm, con una longitud transversal aproximada de 10,54 nm. Comparando la longitud de estas estructuras respecto a las obtenidas de óxido de cobalto, se puede afirmar que la longitud de estas es aproximadamente la mitad de la longitud de las estructuras de cobalto; esto se encuentra relacionado con los tiempos de impregnación empleados.

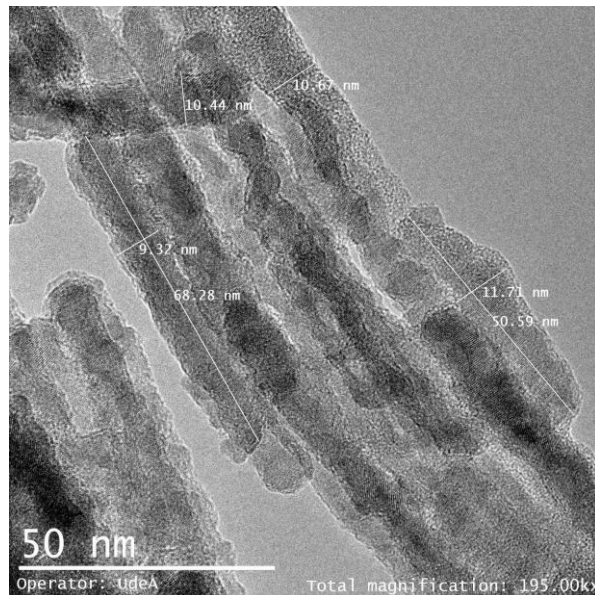


Figura 19a. Micrografía TEM del compuesto MnO<sub>2</sub>, estructura.

En la figura 19b, correspondiente a imágenes del espacio recíproco al aplicar la transformada de Fourier, las cuales fueron empleadas para determinar la distancia interplanar con un valor de 3,63 Å y 4,16 Å; que se asocian a los planos (110) y (111), que son los planos de mayor intensidad y corresponden a las fichas cristalográficas JCPDS 64-3186 y 41-2046, correspondientes a las fases tetragonal y cúbica del MnO<sub>2</sub>, respectivamente.

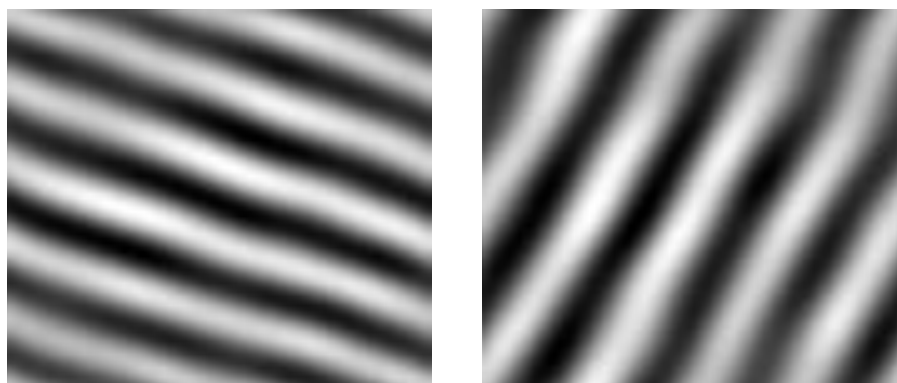


Figura 19b. Imagen del espacio recíproco TEM del compuesto MnO<sub>2</sub>

En las figuras 20a y 20b, se muestran las micrografías TEM de las estructuras obtenidas para el óxido mixto. Los resultados muestran una alta aglomeración de las estructuras, las cuales presentan una forma ovalada y un menor tamaño respecto a las otras dos estructuras anteriores; tampoco se observa una orientación preferencial como en el caso de las estructuras de cobalto.

En la figura 20a, por medio del software *Digital Micrograph*, se tomaron las medidas correspondientes de las estructuras, encontrando una longitud aproximada de 30,6 nm, una longitud transversal de 0,42  $\mu\text{m}$  y un diámetro de canal de aproximadamente 10 nm.

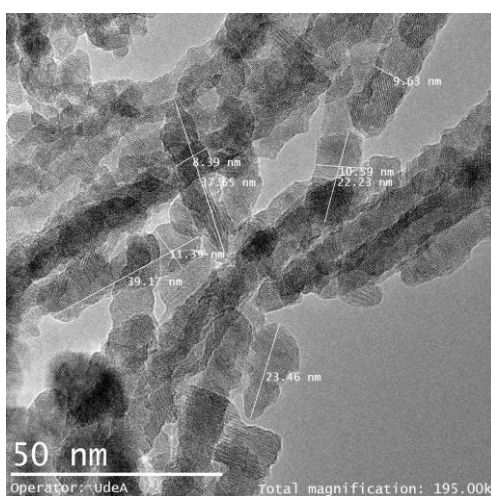


Figura 20a. Micrografía TEM del compuesto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , estructura.

En la figura 20b, correspondiente a la imagen del espacio recíproco al aplicar la transformada de Fourier, se empleó para determinar la distancia interplanar con un valor de 2,368 Å, la cual corresponde al plano (121), siendo el plano de mayor intensidad como se reporta en la ficha JCPDS 16-4369, correspondiente a  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .

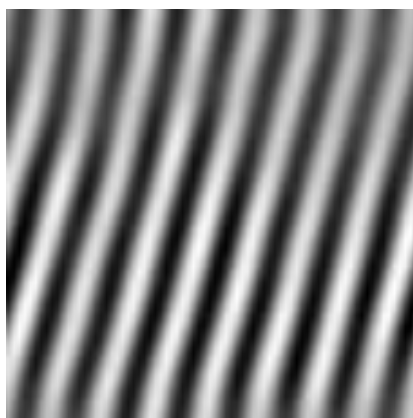


Figura 20b. Imagen del espacio recíproco TEM del compuesto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$

## AREA BET

Las isothermas generadas por el equipo ASAP 2020 permitieron determinar el área superficial usando el modelo BET, la distribución de tamaños de poro se determinó por el método BJH y el tamaño de poro medio corresponde al máximo de la curva de distribución de tamaño de poro. El volumen de los mesoporos fue determinado por el método BJH disponible en el software del equipo.

En las figuras 21 y 22, se muestran las isothermas de adsorción y absorción de  $N_2$  y la curva de distribución de tamaño de poro BJH correspondiente de la muestra de SBA 15. Se encuentra que la isoterma tiene un tipo IV según la clasificación IUPAC con bucles de histéresis tipo H1, que es la característica típica de la estructura de poro cilíndrica, obteniendo un área superficial de partícula de aproximadamente  $873,6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

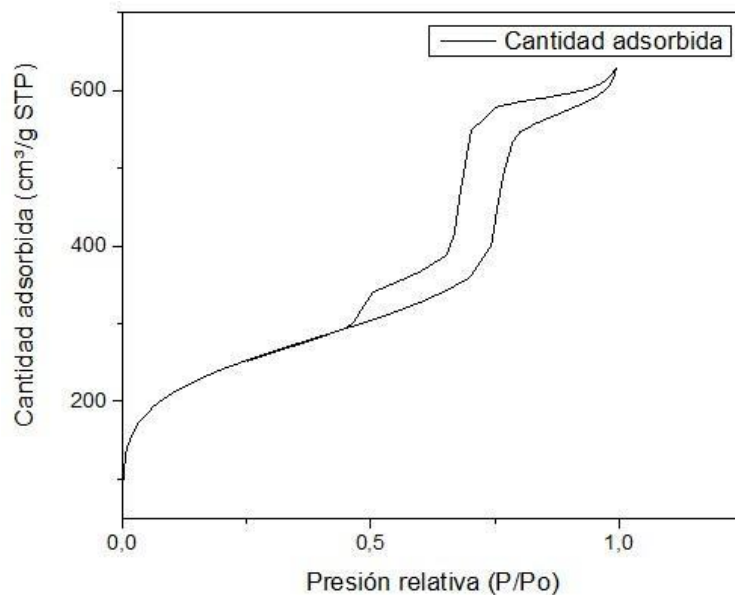


Figura 21. Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  de SBA-15.

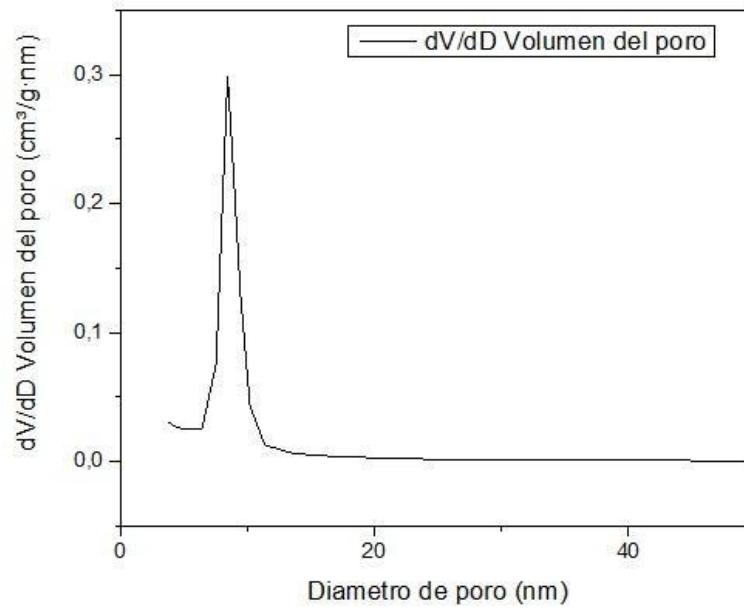


Figura 22. Distribución tamaño de poros SBA 15.

A partir de la curva de distribución de tamaño de poro se pueden observar anchos de medio pico más estrechos, lo que indica que las muestras obtenidas tienen mesoporos muy uniformes, teniendo una variación de diámetro de poro entre 7,2 nm a 9,1 nm y un volumen de poro de 0,67 cm<sup>3</sup>/g.

## ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

A continuación se presentan los espectros XPS para cada uno de los compuestos obtenidos, los cuales se obtuvieron empleando una fuente monocromática de Al-K $\alpha$ (1486.7 eV, 13 kV, 100 W) con energía de paso de 90 eV para los espectros generales, y 20 eV para los espectros de alta resolución.

En las figuras 23a, 24a, 25a y 26a, se muestran los espectros generales para cada uno de los compuestos mesoporosos obtenidos como también para el plantilla de SBA 15. Los resultados muestran la presencia de los elementos metálicos y oxígeno de los compuestos, así como la presencia de carbono y oxígeno adsorbido como es natural en los materiales que están en contacto con el ambiente o como producto de los procesos de calcinación de los precursores de la reacción. Para el caso de la plantilla se evidencia también el silicio en la superficie.

Las figuras 23b, 24b, 25b, 26b y 26c corresponden a los espectros de alta resolución para cada uno de los compuestos 3DOM obtenidos, donde se hace un énfasis en el elemento metálico de interés, según corresponda el compuesto.

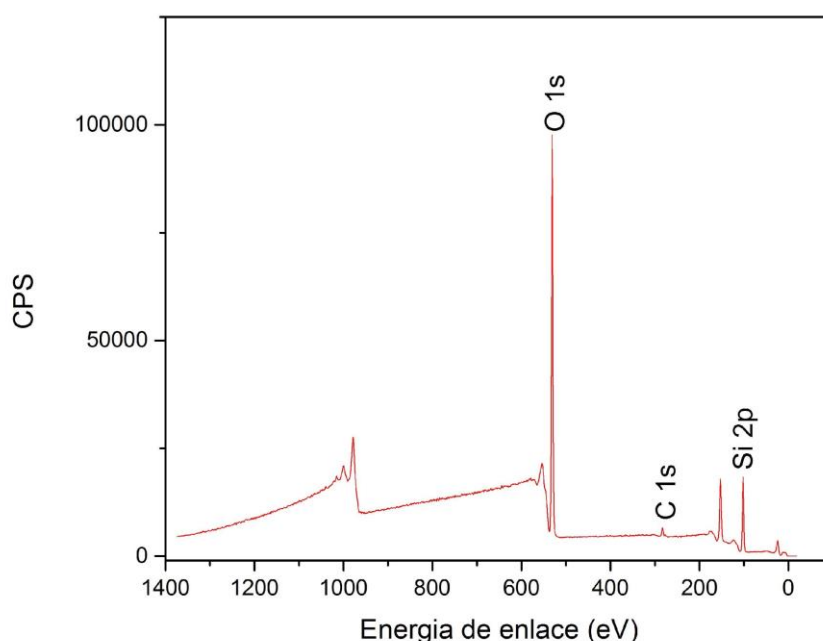


Figura 23a. Espectro general de XPS del compuesto SBA 15.

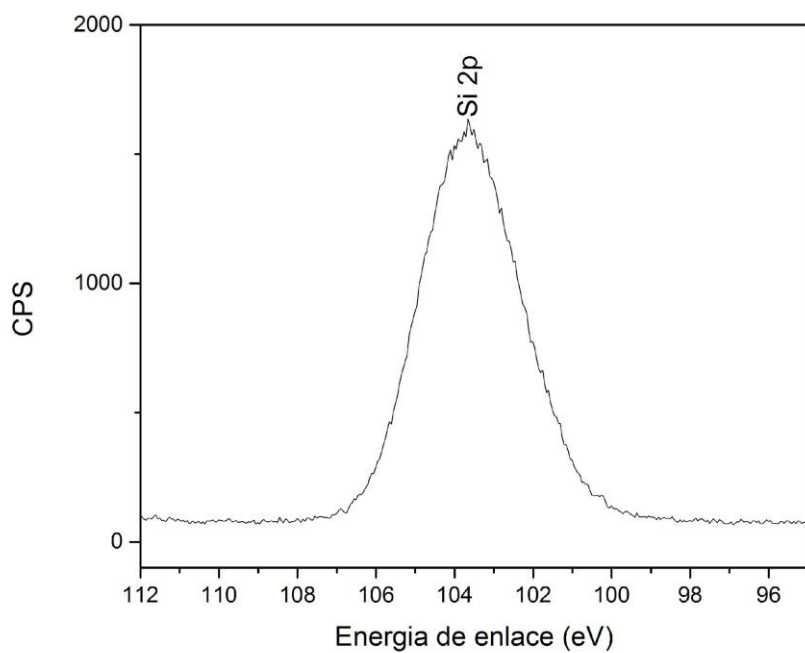


Figura 23b. Espectro de alta resolución del Si para el compuesto SBA 15

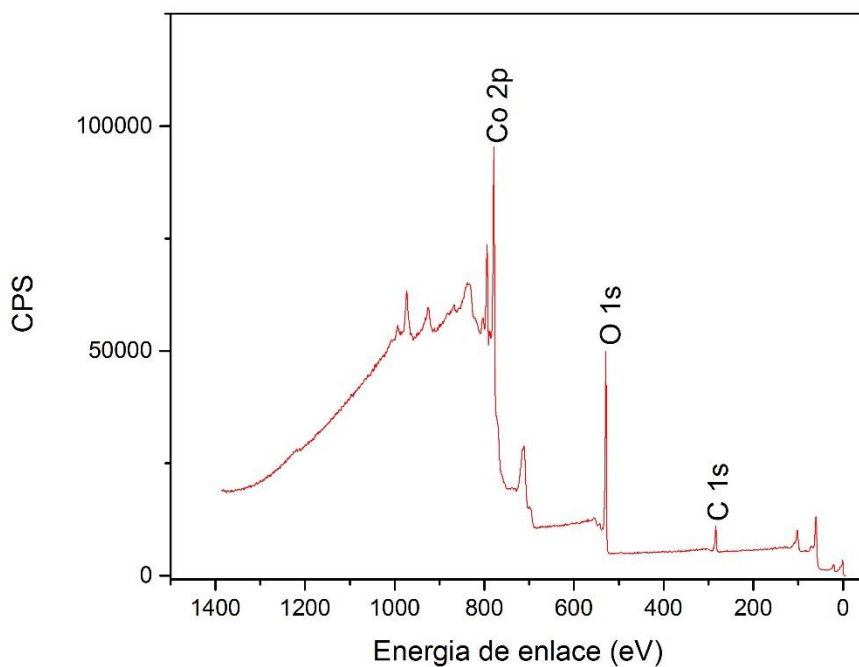


Figura 24a. Espectro general de XPS del compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$



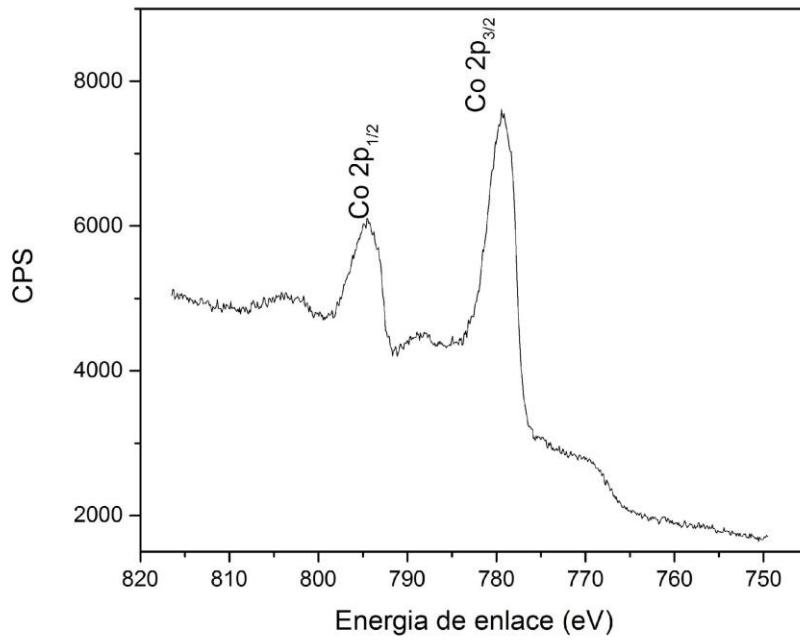


Figura 25 b. Espectro de alta resolución del Co para el compuesto  $\text{Co}_3\text{O}_4$

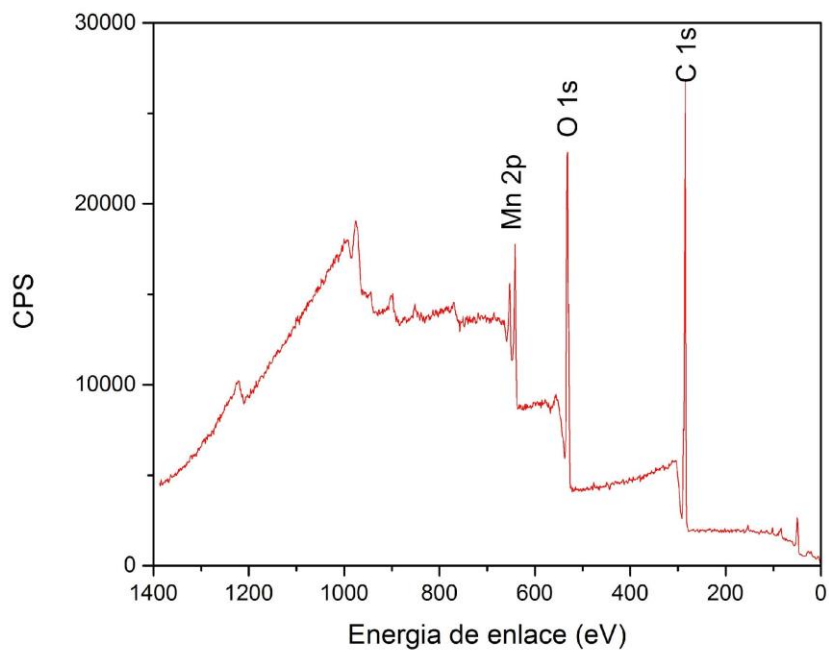


Figura 25a. Espectro general de XPS del compuesto  $\text{MnO}_2$

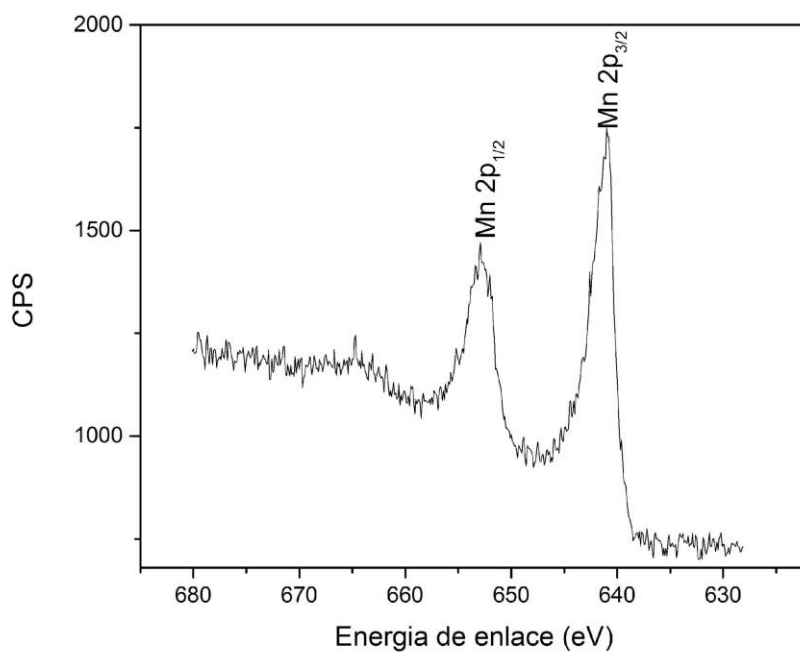


Figura 25b. Espectro de alta resolución del Mn para el compuesto MnO<sub>2</sub>

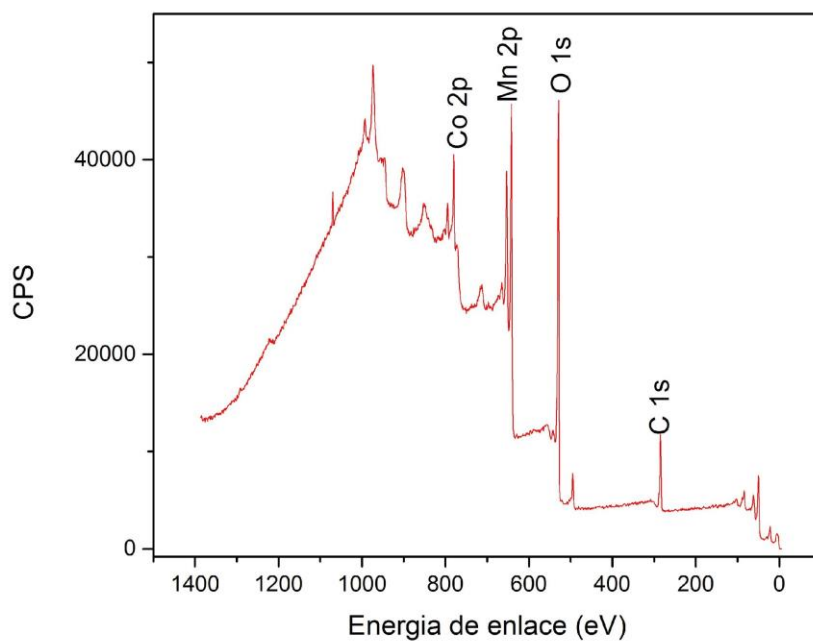


Figura 26a. Espectro general de XPS del compuesto CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

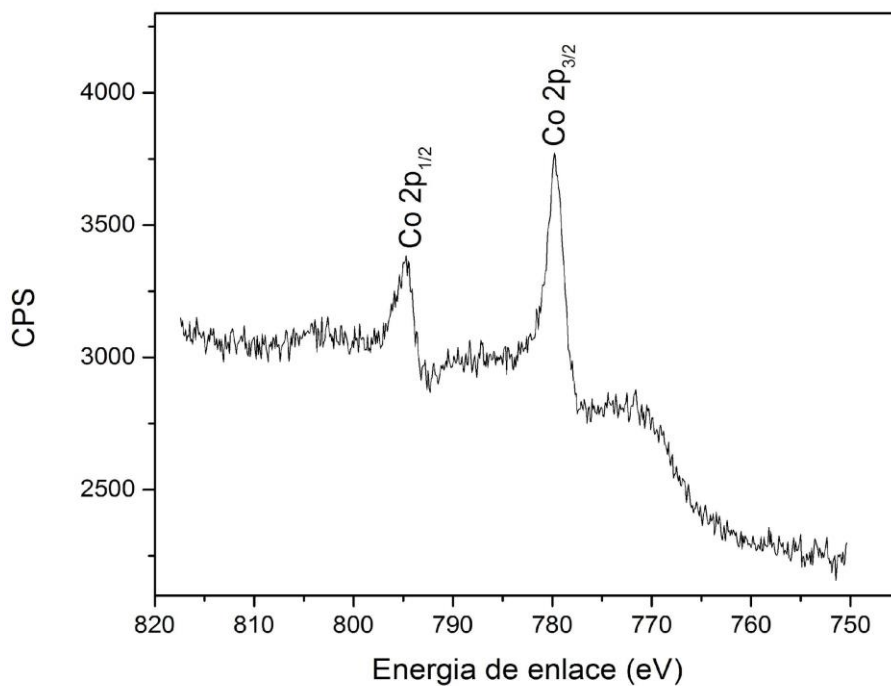


Figura 26b. Espectro de alta resolución del Co para el compuesto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$

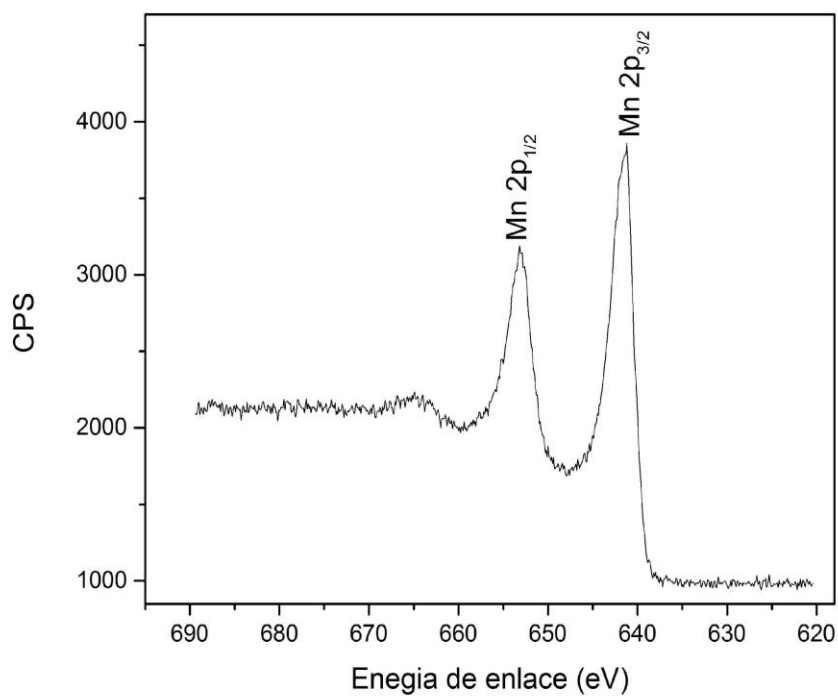


Figura 26c. Espectro de alta resolución para el Mn del compuesto  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$

## Conclusiones

1. Se obtuvo de manera satisfactoria la plantilla de SBA 15 con las características texturales deseadas relacionadas con una alta área superficial y un canal de poro adecuado para la obtención de las estructuras tipo 3DOM.
2. Se obtuvieron de manera exitosa las tres estructuras tipo 3DOM de óxidos metálicos de cobalto, manganeso y del compuesto del óxido mixtos CoMnOx, evidenciando una estrecha relación entre el tiempo de impregnación y el tamaño de las estructuras.
3. Los compuestos 3DOM obtenidos fueron caracterizados satisfactoriamente para evaluar sus características texturales, microestructurales y superficiales. Los resultados obtenidos demuestran que sus propiedades permiten prever una respuesta efectiva a los requerimientos catalíticos buscados en torno a una alta actividad catalítica hacia la oxidación total de material contaminante proveniente de fuentes de VOCs.

## Referencias Bibliográficas

- [1] A. O'Malley, B.K. Hodnett; The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation.
- [2] Castaño, M.H., Óxidos de Mn y Co sintetizados por autocombustión para la oxidación de COVs.
- [3] Huanggen Yang, Jiguang Deng; Preparation and catalytic performance of Ag, Au, Pd or Pt nanoparticles supported on 3DOM CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for toluene oxidation
- [4] Johnson Kwame Efavi, Abu Yaya; Synthesis and Pore Structure Characterisation of Novel Mesoporous MgO-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 as a Potential Catalyst Support
- [5] Gongshin Qi; MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures.
- [6] Yuxi Liu, Hongxing Dai; Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-supported gold nanocatalysts: Highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and o-xylene
- [7] Bingyang Bai, Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and 3D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts. (2013) 677 – 683
- [8] Sharanjit Singh; Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review
- [9] Aguilera, D.A., et al. Applied Catalysis B: Environmental 104(1-2) (2011) 144-150
- [10] J. Londoño, M. Correa, C. Palacio, Rev. EIA. Esc. Ing. Antioq. No.16 (2011) 149.
- [11] A. O'Malley, B.K. Hodnett, Catalysis Today 54 (1999) 31.
- [12] W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen, J. Shi, Microporous and Mesoporous Materials 85 (2005) 157.
- [13] López-Feria, S., S. Cárdenas, and M. Valcárcel, Chapter 51 - Benzene, Toluene, Ethylbenzene, (o-, m- and p-) Xylenes and Styrene in Olive Oil A2 - Preedy, Victor R, inOlive Oil and Olive Oil in Health and Disease Prevention, R.R. Watson, Editor. 2010, Academic Press: San Diego. p. 463-470.
- [14] Chi He; Highly active Pd-based catalysts with hierarchical pore structure for toluene oxidation: Catalyst property and reaction determining factor
- [15] R. Atkinson, J. Arey, Chem. Rev 103 (2003) 4605.
- [16] He, C., et al. Chemical Engineering Journal 180 (2012) 46-56.
- [17] M. Paulis, H. Peyrard, M. Montes, J. Catal. 199 (2001) 30.
- [18] A.C. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys, Catalysis Today 119 (2007) 305.
- [19] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, Appl. Catal. B 28 (2000) 245.

- [20] Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Applied Catalysis A: General* 492 (2115) 48-59.
- [21] Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 370 (2013) 167-174.
- [22] Xiaolan Zhanga; Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co-Mn oxides for total benzene oxidation (2018) 104 - 112
- [23] Katerina Pacultova; Supported Co–Mn–Al mixed oxides as catalysts for N<sub>2</sub>O Decomposition (2015) 1114 - 1122
- [24] Castaño, M.H., Óxidos de Mn y Co sintetizados por autocombustión para la oxidación de COVs, in *Departamento de Química 2014*, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá-Colombia. p. 213.
- [25] Nabanita Pal, Asim Bhaumik; Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. (2013) 21-41.
- [26] Nabanita Pal, Asim Bhaumik; Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. (2013) 21 - 41
- [24/27] Bingyang Bai, Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and 3D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts. (2013) 677 – 683

### ***Conferencias, Congresos, Seminarios o similares***

XI SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATALISIS realizado en la ciudad de Popayán, cauca entre el 25 al 27 de septiembre de 2019, el trabajo titulado **“Síntesis de catalizadores con estructuras tipo 3DOM de óxidos de Co y Mn”** código: **DPC-114**, bajo la modalidad de póster.

### ***Agradecimientos***

Se agradece a los proyectos COLCIENCIAS 111580863354 y 111574558773 por la financiación recibida para la ejecución experimental del proyecto.

Al laboratorio NAP-XPS, en especial a la magister Alejandra Santa por su participación y disposición para acompañar este proyecto, como también al estudiante de doctorado Esteban González por sus valiosos aportes.