

REMOCIÓN DE FORMALDEHIDO DE EFLUENTES ACUOSOS MEDIANTE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA

REMOVAL OF FORMALDEHYDE OF AQUEOUS EFFLUENTS USING WET CATALYTIC OXIDATION

**Saúl Angel-Cuevas, Mirella Gutiérrez-Arzaluz*, Julia Aguilar-Pliego, Violeta Mugica-Álvarez,
Luis E. Noreña-Franco y Miguel Torres-Rodríguez**

Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas,
Área de Química Aplicada, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200 México, D.F. - México
*autor de contacto (e-mail: gam@correo.azc.uam.mx)

Recibido: 18/12/2010 - Evaluado: 04/02/2011 - Aceptado: 15/03/2011

RESUMEN

Este trabajo aborda la oxidación del formaldehído utilizando catalizadores basados en Ce, que son descritos en la literatura como metales activos en la oxidación de compuestos refractarios y más resistentes a ser lixiviados por la disolución de las especies activas. Se presenta por una parte, la preparación de óxidos puros de Ce o Co y por otra parte, de óxidos mixtos de Ce-Co, a diferentes relaciones molares, presentando todos los catalizadores de Ce (puro y mixtos), el patrón de difracción correspondiente al óxido de cerio (cerianita). La actividad de estos materiales en la eliminación de HCOOH, se estudia en un reactor convencional tipo "slurry", mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica (CWO). Tanto la presencia de Ce, como el mayor contenido de éste en el catalizador, favorecen notablemente la remoción del contaminante.

ABSTRACT

This work deals with the oxidation of formaldehyde using catalysts based on Ce, which are described in the literature as active metals in the oxidation of refractory and more resistant compounds to be leached by the dissolution of the active species. Two types of material preparation are presented, on the one hand, pure Ce or Co oxides and on the other hand, mixed oxides of Ce-Co to different molar relationships are prepared, presenting all catalysts for Ce (pure and mixed), the diffraction pattern corresponding to cerium oxide (cerianite). The activity of these materials in the elimination of HCOOH, is studied in a conventional reactor type "slurry" by reaction of catalytic wet oxidation (CWO). Both Ce's presence, and the major content of this one in the catalyst, notably favors the removal of the pollutant.

Palabras clave: formaldehído; oxidación húmeda catalítica; cerio; cobalto
Keywords: formaldehyde; catalytic wet oxidation; cerium; cobalt

INTRODUCCIÓN

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química, y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos contienen compuestos orgánicos en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero es lo suficiente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. La gran mayoría de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible. Siendo éste, el caso del formaldehído que es utilizado en la producción de diversos productos, desde medicamentos hasta la melamina, la baquelita, entre otros (Silva et al., 2003a).

Cuando el tratamiento biológico es inviable, se propone el desarrollo de una serie de métodos alternativos o tecnologías más avanzadas, como es el caso de la oxidación húmeda catalítica (Silva et al., 2003; Levec y Pintar, 2007) que puede convertirse en una tecnología económicamente ventajosa, capaz de afrontar los problemas planteados en el tratamiento de aguas de desecho industrial y sobre todo, respetuosa con el ambiente.

En la práctica, la CWO pretende mostrar ser capaz de mineralizar la totalidad de los contaminantes orgánicos, empleando aire u oxígeno como agente oxidante y catalizadores heterogéneos. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejora la economía del proceso (Rodríguez et al., 2006). Sin embargo, el desarrollo de catalizadores eficaces que poseen la alta actividad para la oxidación completa de formaldehído en CO_2 y agua, a temperatura ambiente es todavía un desafío. Es por ello que en la CWO, algunos investigadores han utilizado catalizadores a base de cerio, por su significativo efecto sinérgico entre los pares redox de cerio ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) y el agente oxidante, hacia la mineralización total de los compuestos orgánicos tóxicos (Matheswaran et al., 2007), además del ciclo redox, el cerio presenta una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno (Shao et al., 2007). Por otra parte, en pruebas recientes de IR se ha puesto de manifiesto la capacidad de oxidación que tienen los iones de Co^{+3} sobre el formaldehído (Góra-Marek y Datka, 2008), y también se ha comprobado el efecto de utilizar catalizadores a base de óxidos mixtos Ce-Co, en la oxidación de CO, ya que mejoran la velocidad inicial de reacción, siendo el Co el que influye directamente y mejora al sistema catalítico (Shao et al., 2007; Tang et al., 2008a).

Es por ello que en este trabajo se plantea la utilización tanto de óxidos puros de Ce y Co, como del óxido mixto de Ce-Co, para oxidar por vía húmeda al formaldehído; los catalizadores se han preparado por el método de co-precipitación y se plantea la utilización de dos diferentes agentes precipitantes, hidróxido de amonio o urea y además, se estudia la actividad catalítica de los óxidos mixtos preparados con diferentes relaciones molares (1:1, 2:1 y 1:2).

METODOLOGÍA

Síntesis de los catalizadores

Se preparan catalizadores máxicos tanto mixtos como puros, por el método de co-precipitación, variando las concentraciones molares de las soluciones precursoras (1 o 2 M), las cuales se preparan empleado como precursores, sales de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de la marca Aldrich.

Los catalizadores máxicos de óxidos puros son de Ce o Co, y los óxidos mixtos de Ce-Co, estos últimos con relaciones molares de 1:1, 2:1 y 1:2 y usando como agente precipitante hidróxido de amonio o urea para ambos casos. Todos los materiales preparados, después de lavarlos con abundante agua desionizada, se secan por 16 horas a temperatura ambiente y posteriormente se calcinan a 350°C por espacio de 2 horas.

La relación de muestras preparadas se reportan en la tabla 1.

Caracterización

Los catalizadores sintetizados se caracterizan por diferentes técnicas como son: Difracción de Rayos X (XRD), en un difractómetro marca Phillips X'Pert, que consta de un generador con una tensión de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA, y de un goniómetro con una amplitud de barrido de 4 a 150° (2-Theta). Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio XL30 ESEM de Phillips, el cual trabaja tanto en el modo tradicional de alto vacío, como en el modo ambiental. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, con un rango de barrido entre 4000 y 400 cm⁻¹.

Reacción de oxidación húmeda catalítica

Estos materiales, los cuales se tamizaron previamente en una malla de 250 micrones con el fin de evitar problemas difusionales, se evalúan en la reacción de oxidación húmeda para la eliminación de formaldehído en concentraciones de ppm, para lo cual se emplea un reactor convencional tipo "Slurry" (reactor Parr 4842, ver figura 1), a las siguientes condiciones de operación: velocidad de agitación de 800 rpm, temperatura de 100°C y presión de O₂ de 5 bar, con una relación de gramos de catalizador por litro de solución de 1 g/L, en todos los casos de estudio el tiempo de reacción es de 4 horas y con una concentración inicial de formaldehído de 1000 ppm. El avance de la reacción se monitorea cada media hora y las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases HP 5890 con detector FID y columna capilar HP-PLOT Q.

Tabla 1.: Relación de muestras de óxidos puros y óxidos mixtos

Nombre de la muestra	Composición	Concentración Molar	Relación Estequiométrica	Observaciones
SAC-1	Ce	2M	Puro	Precipitado con NH ₄ OH
SAC-2	Co	2M	Puro	Precipitado con NH ₄ OH
SAC-3	Ce-Co	2M	1:1	Precipitado con NH ₄ OH
SAC-4	Ce	2M	Puro	Precipitado con urea
SAC-5	Co	2M	Puro	Precipitado con urea
SAC-6	Ce-Co	2M	1:1	Precipitado con urea
SAC-7	Ce-Co	1M	1:1	Precipitado con urea
SAC-8	Ce-Co	1M	2:1	Precipitado con urea
SAC-9	Ce-Co	1M	1:2	Precipitado con urea
SAC-10	Ce-Co	2M	2:1	Precipitado con urea
SAC-11	Ce-Co	2M	1:2	Precipitado con urea

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2, se presentan los espectros de muestras precipitadas con dos diferentes agentes precipitantes, urea e hidróxido de amonio. Se puede apreciar una mayor intensidad en los picos de los espectros de XRD en los catalizadores precipitados con urea 2b) SAC-4, SAC-5, SAC-6, con respecto a los precipitados con hidróxido de amonio 2a) SAC-1, SAC-2, SAC-3, ya que de acuerdo a lo reportado en la literatura (Šubrt et al., 2006; Arai y Ogawa, 2009) con urea se logra un mayor grado de precipitación de los hidróxidos de los metales. Los espectros de difracción de los óxidos de cerio, tanto precipitados con urea como con hidróxido de amonio, los puros y los mixtos (SAC-1, SAC-4, SAC-3 y SAC-6) presentan los picos característicos de la cerianita, la cual muestra la estructura típica de la fluorita en los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400) y presenta un arreglo FCC. Ante la presencia de cobalto en los óxidos mixtos se ve disminuida la intensidad de los picos característicos del óxido de cerio y no se observan picos de difracción propios del Co, debido probablemente a que el óxido de

cobalto precipitado es de un tamaño de partícula muy pequeño y no presenta difracción, o también a que el cobalto podría estarse incorporando dentro de la estructura de la cerianita (Faria et al., 2009; Hung et al., 2004).



Fig. 1: Fotografía del reactor comercial tipo slurry, modelo Parr 4842.

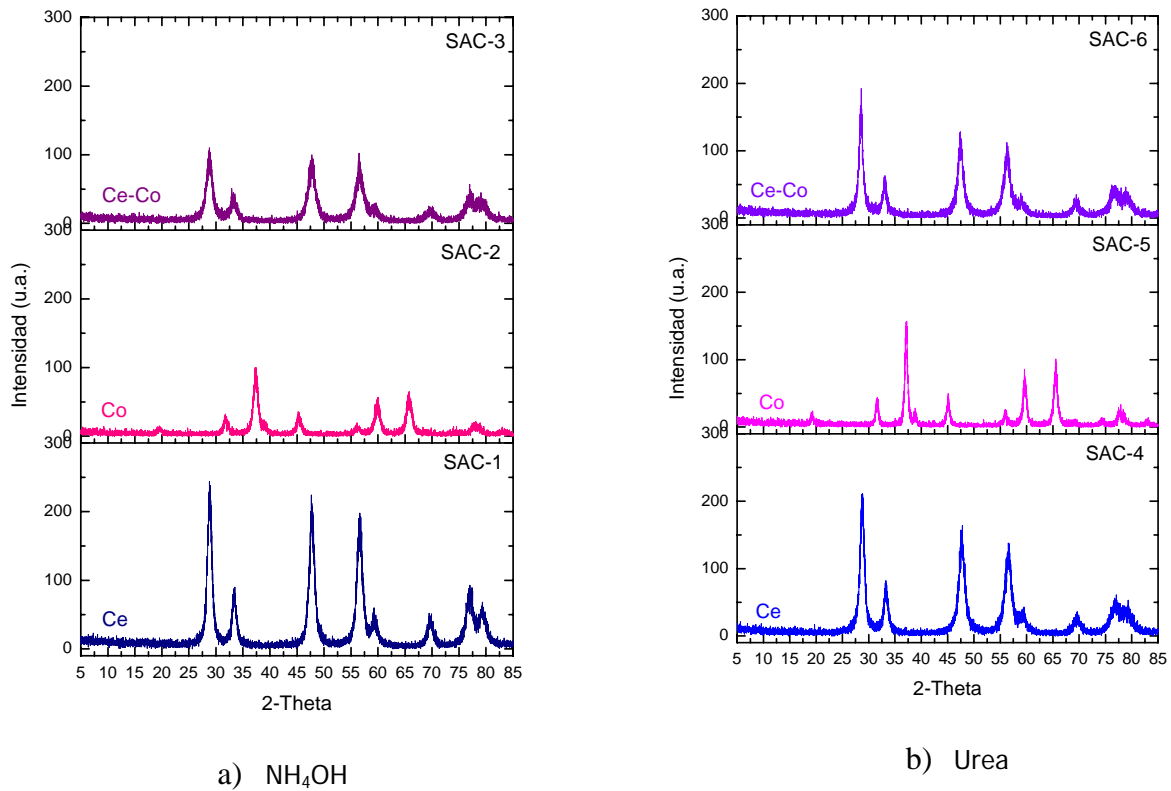
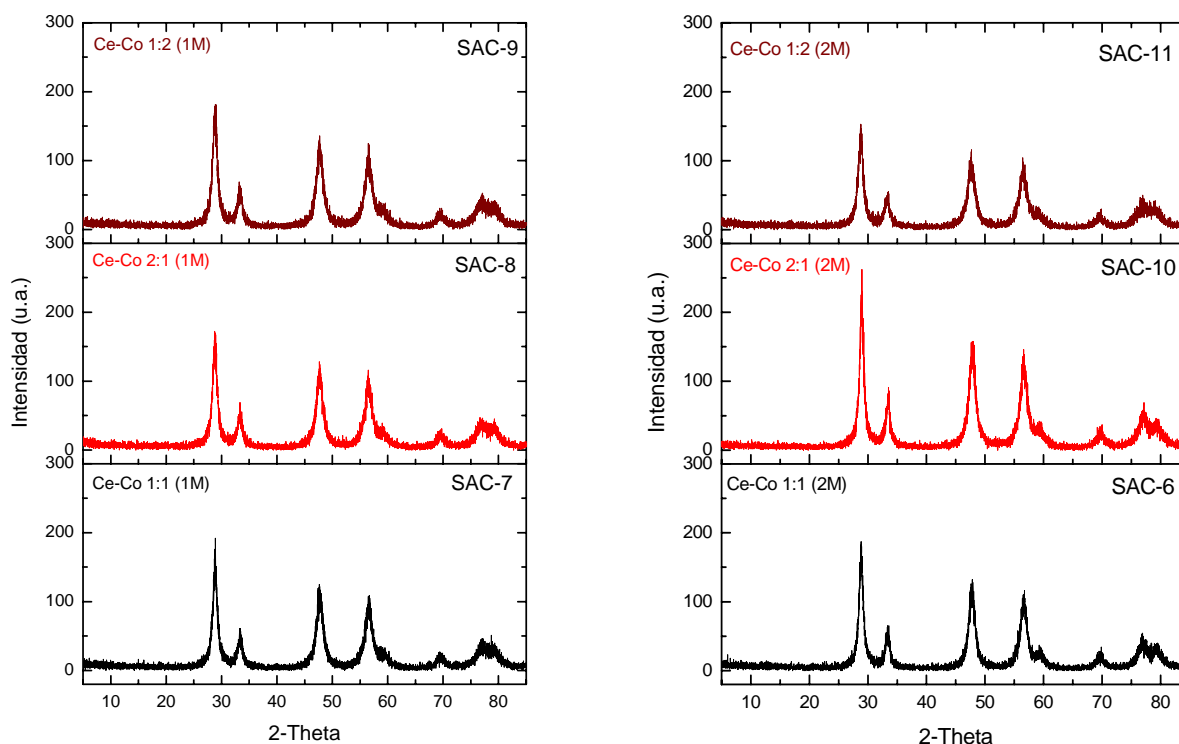


Fig. 2: XRD de óxidos puros y mixtos a) SAC 01, SAC 02 y SAC 03 precipitados con NH_4OH , b) SAC 04, SAC 05 y SAC 06 precipitados con urea

Las muestras de los óxidos de cobalto SAC-2 y SAC-5, presentan el espectro típico de la espinela, en los planos (220), (311), (400), (511), (440) (Toro et al., 2004; Toro et al., 2005; Ratnasamy et al., 2004).

Es importante hacer notar que los espectros de difracción de las muestras precipitadas con urea, presentan picos ligeramente más definidos y con mayor intensidad, lo que nos podría sugerir que las muestras presentan mejor cristalinidad en comparación con las precipitadas con hidróxido de amonio. En la figura 3, se presentan los espectros de XRD de las muestras SAC-7, SAC-8, SAC-9, SAC-6, SAC-10 y SAC-11 correspondientes a óxidos mixtos de Ce-Co, con diferente concentración de la solución precursora, para las diferentes relaciones molares, 1:1, 2:1, 1:2, todas las muestras fueron precipitadas con urea. Para las muestras SAC-7, SAC-8, SAC-9, se aprecia que al variar la relación molar en 1:1, 2:1 y 1:2 de Ce-Co no hay un efecto considerable en la intensidad de los picos de XRD, ya que las tres muestras presentan intensidades muy similares, además de que mantienen la estructura típica de la fluorita que presenta un arreglo FCC, por lo que se puede decir, que el variar la relación molar no modifica la estructura de los óxidos. En el caso de las muestras con concentración de la solución precursora 2 M, sí se observa que la muestra con mayor contenido de Ce (SAC-10), presenta picos más definidos del patrón del óxido de cerio y con mayor intensidad.

Generalizando, se puede decir que ante la mayor presencia de Ce en las muestras, estas son más cristalinas y se ajustan más al patrón de la cerianita.



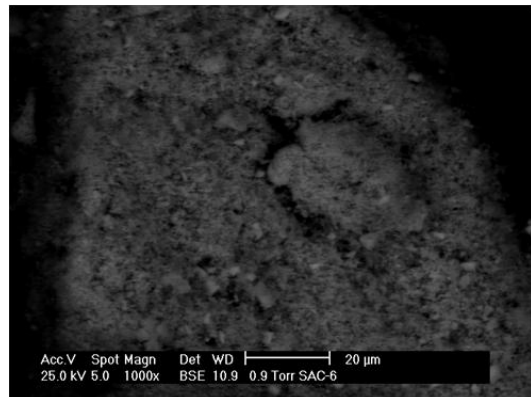
a) Solución precursora 1 M

b) Solución precursora 2 M

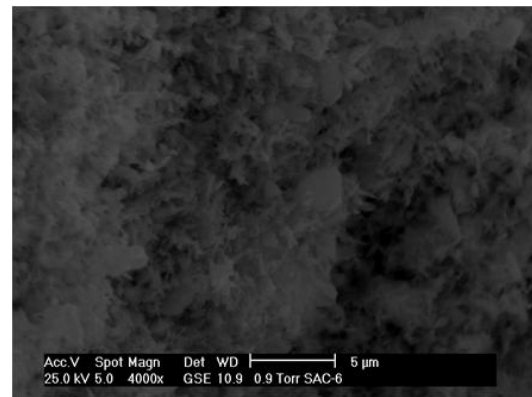
Fig. 3: XRD de óxidos puros y mixtos SAC 07, SAC 08, SAC 09, SAC 06, SAC 10 y SAC 11

En la figura 4 se muestran las micrografías de SEM de la muestras Ce-Co con relación molar 1:1, para las dos concentraciones de la solución precursora, 1 y 2 M, ambas muestras precipitadas con urea. Se observa un

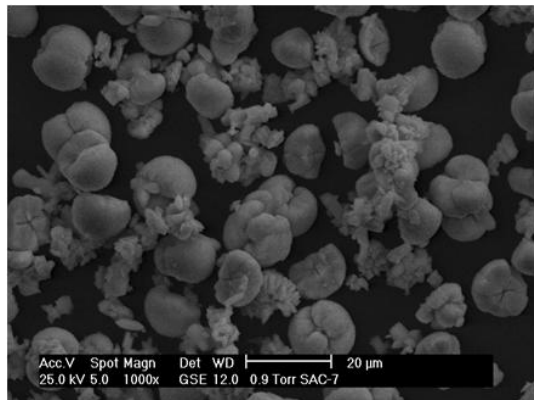
cambio evidente en la morfología de las muestras; con la concentración 1 M, se obtienen partículas de mayor tamaño y con formas irregulares semejando una esponja (ver figura 4c), en la figura 4d, se aprecia que ésta forma esponjosa está conformada por láminas entrecruzadas. La muestra con concentración 2 M de la solución precursora, a diferencia de la muestra de concentración 1M, presenta partículas de mucho menor tamaño y en forma de agujas (figuras 4a y 4b).



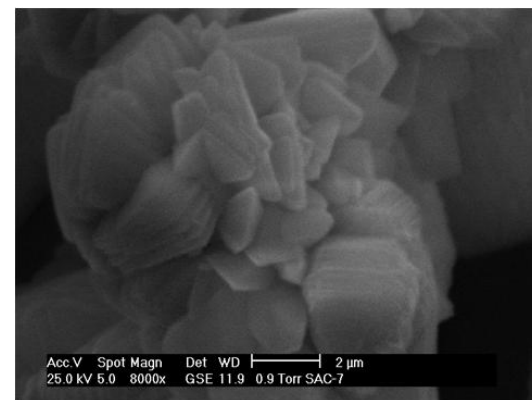
a) SAC-6 (Ce-Co 2M 1:1) 1000X



b) SAC-6 (Ce-Co 2M 1:1) 4000X



c) SAC-7 (Ce-Co 1M 1:1) 1000X



d) SAC-7 (Ce-Co 1M 1:1) 8000X

Fig. 4: Microfotografías de las muestras SAC 06 (Ce-Co 2M 1:1) a) 1000X, b) 4000X y SAC 07 (Ce-Co 1M 1:1) c) 1000X, b) 8000X

Por otra parte, este cambio de morfología y tamaño de las partículas se mantiene ante el cambio de la relación molar, ya que para las muestra con mayor relación de Ce y concentración 2M, se observan partículas en forma de agujas pero ligeramente más grandes (ver figuras 5a y 5b) en comparación con la muestra SAC 6 (figura 4a y 4b), probablemente debido al mayor contenido de cerio en la muestra.

En la figura 5c y 5d, se muestran las micrografías de la muestra Ce-Co con relación 1:2, para la concentración molar de 2, en la que también se aprecia el cambio en la morfología de las muestras para un menor contenido de Ce.

Después de analizar todas las micrografías, se podría sugerir que se obtienen partículas de menor tamaño a mayor contenido de Ce y que el mayor contenido de Co promueve la formación de partículas de mayor tamaño y un cambio en la morfología.

El análisis FTIR ha permitido corroborar los resultados de XRD ya que los óxidos mixtos no presentan ninguna de las dos señales características del cobalto ($590\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ y $685\text{-}665\text{ cm}^{-1}$) asignados a la estructura de la espinela del Co_3O_4 (Garrido et al., 2003), ya que el óxido de cerio no presenta bandas de absorción en el rango estudiado ($1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), tal y como se observa en la figura 6.

Es importante destacar que en los espectros de las muestras correspondientes a los óxidos mixtos (SAC-3 y SAC-6) no se observa la banda de la fase espinela del óxido de cobalto, corroborando lo expuesto antes sobre los resultados de XRD para los óxidos mixtos.

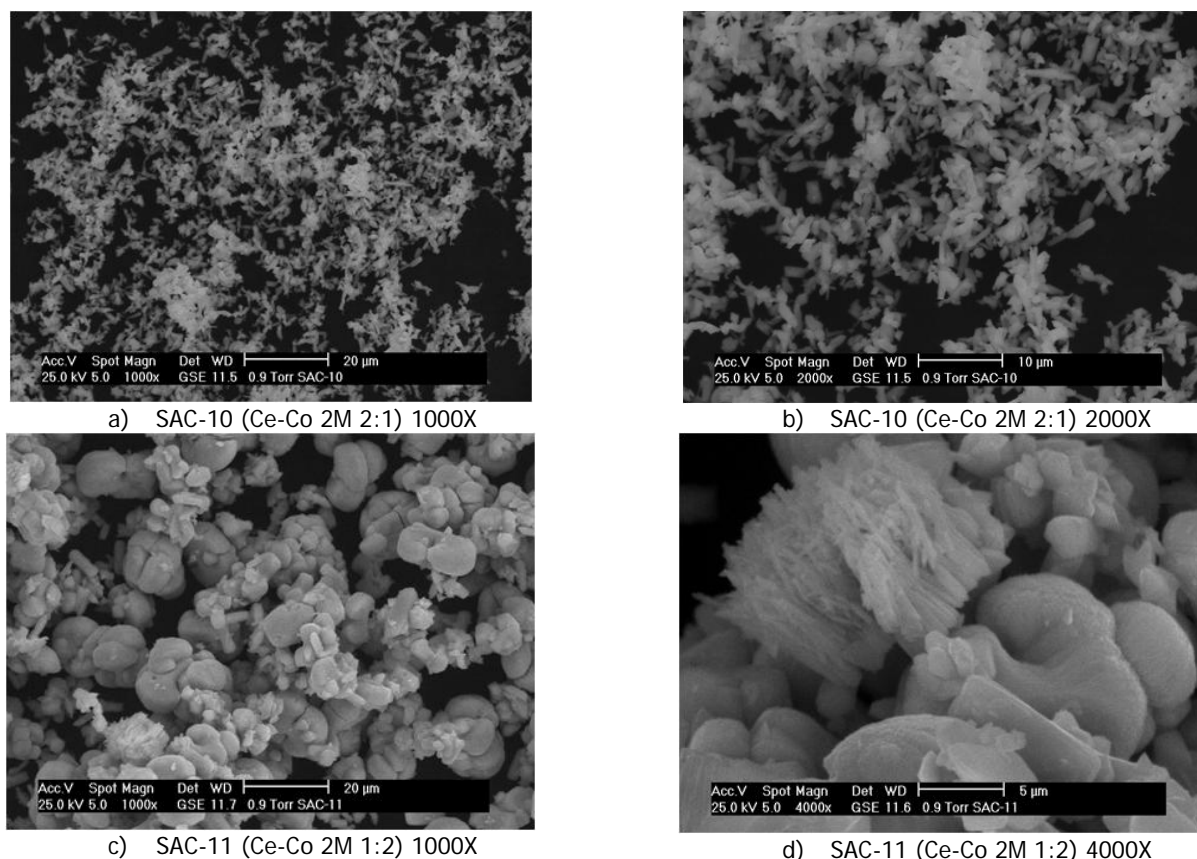


Fig. 5: Microfotografías de las muestras SAC 10 (Ce-Co 2M 2:1) a) 1000X, b) 2000X y SAC 11 (Ce-Co 2M 1:2) c) 1000X, b) 4000X

El estudio de actividad catalítica de los óxidos en la CWO para la remoción del HCOH se ha realizado probando los óxidos mixtos precipitados con urea, ya que de acuerdo a los resultados de caracterización por XRD, son los más cristalinos, y se ha incluido el óxido puro de cobalto para comparar el efecto de la incorporación de Ce en el Co. Ante el alto contenido inicial de formaldehído en solución (1000 ppm) la conversión total alcanzada fue menor al 40% a las condiciones de reacción estudiadas, sin embargo es importante resaltar que en los análisis por cromatografía de gases de la fase líquida, no se ha detectado la presencia de ningún producto secundario en solución, lo que sugiere que los productos de reacción son CO_2 y/o depósitos carbonosos; algunos autores han reportado la presencia de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular durante la CWO de HCOH, pero principalmente la presencia de ácido fórmico, que es uno de los compuestos más refractarios (Silva et al., 2003b, Yang et al., 2005). La figura 7, muestra que la conversión del HCOH con óxido de cobalto es menor que la conversión obtenida con los óxidos mixtos, esto permite ver que tras la incorporación de Ce al óxido de Co, se puede mejorar la actividad del catalizador, además esta figura demuestra que no hay cambio en la conversión

del HCOH cuando se emplea diferente concentración de la solución precursora en la preparación del catalizador a las condiciones estudiadas en este trabajo, mostrando que la actividad es prácticamente la misma. Además, se pudo determinar que existe un incremento en más de tres órdenes de magnitud en la velocidad de reacción inicial, de $2.33 \cdot 10^{-03}$ mol/L·min (SAC 05) a $5.75 \cdot 10^{-03}$ mol/L·min (SAC 06).

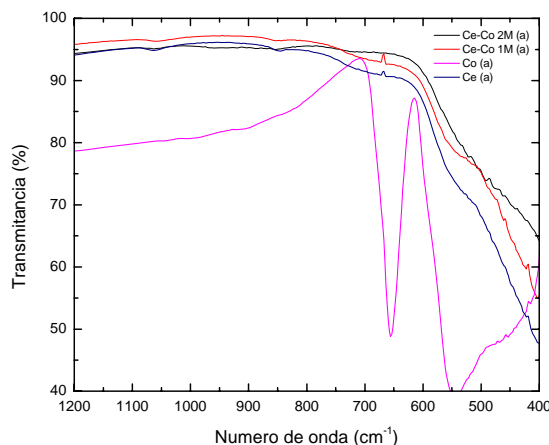


Fig. 6: Resultados de FTIR de las muestras de Ce y Co puros y de óxidos mixtos Ce-Co

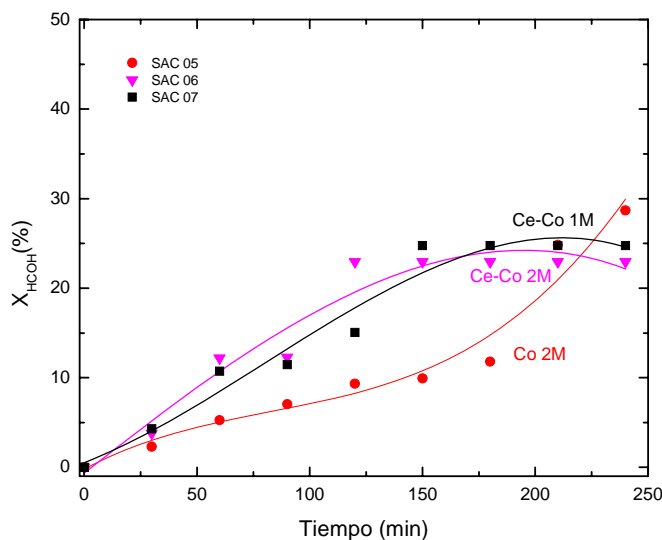


Fig. 7: Conversión de formaldehído para las muestras SAC 05, SAC 06 y SAC 07

En la figura 8, se presenta la conversión de HCOH obtenida con las muestras SAC 10 y SAC 11 las cuales tienen diferente relación molar y se observa una mejor actividad para la muestra con mayor contenido en Ce, lo que permite proponer que a mayor contenido de cerio la eliminación de formaldehído es mayor, debido a que éste presenta una mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno como ha sido reportado en la literatura (Wang et

al., 1999; Li et al., 2008). Durante este estudio se determinó que la muestra SAC 10 presenta una velocidad inicial de $6.08 \cdot 10^{-03}$ mol/L·min, mientras que la muestra SAC 11 presenta una velocidad inicial de $4.00 \cdot 10^{-03}$ mol/L·min, dos órdenes por debajo de la muestra con mayor relación de Ce. La mayor actividad del catalizador SAC 10 con respecto a los demás catalizadores probados en la remoción del HCOH, se podría relacionar con la cristalinidad que presentó esta muestra (XRD) y el menor tamaño de partícula (SEM), propiedades debidas al mayor contenido de Ce en el óxido mixto.

El comportamiento observado en la conversión del formaldehído es similar al reportado por Silva et al. (2003a; 2003b), para el caso de oxidación de HCOH sin catalizador (WO), en donde también se presenta un acentuado periodo de inducción y una conversión de HCOH del 38.1% después de 3 horas de reacción a 200°C y 15 bar de presión de oxígeno.

Por otra parte la baja conversión del HCOH puede deberse a la alta concentración empleada en este estudio, ya que Tang et al. (2008b), reportan una disminución considerable de la conversión cuando la concentración inicial de HCOH pasa de 100 ppm a 580 ppm.

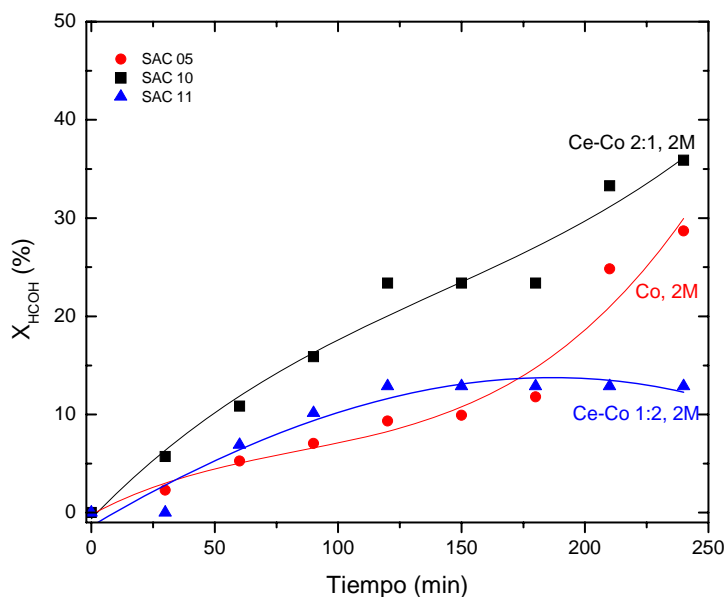


Fig. 8: Conversión de formaldehído para las muestras SAC 05, SAC 10 y SAC 11

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de XRD y SEM, con el método de co-precipitación es posible obtener tanto óxidos puros de Ce y Co, como óxidos mixtos de Ce-Co; el patrón de difracción tanto de los óxidos mixtos, como del óxido puro de cerio, siempre se corresponde con el patrón de la cerianita.

Los primeros resultados de actividad catalítica de estos materiales, realizados a 100°C, 5 bar de presión de O₂ y una relación de catalizador por litro de solución de 1 g/L, han mostrado un porcentaje de conversión de formaldehído por arriba del 35%, y por cromatografía de gases no se ha detectado la presencia de ningún producto secundario en solución.

Se ha comprobado que la presencia de Ce en el óxido mixto mejora notablemente la velocidad de reacción inicial. Se espera que mejorando las condiciones de reacción y sobretodo, realizando el estudio con menores concentraciones iniciales de contaminante, la remoción de formaldehído sea mayor.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por el financiamiento otorgado a través del proyecto de Ciencia Básica en la categoría de Jóvenes investigadores para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Arai, Y.; Ogawa, M. (2009); *Preparation of Co-Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size*. Applied Clay Science: 42, 601–604.
- Faria, P.C.C.; Monteiro, D.C.M.; Órfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R. (2009); *Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds*. Chemosphere: 74, 818–824.
- Góra-Marek, K.; Datka, J. (2008); *The transformation of formaldehyde on CoZSM-5 zeolites*. Catalysis Today: 137, 466–470.
- Garrido Pedrosa, A.M.; Souza, M.J.B.; Melo, D.M.A.; Araujo, A.S.; Zinner, L.B.; Fernandes, J.D.G.; Martinelli, A.E. (2003); *Systems involving cobalt and cerium oxides: characterization and catalytic behavior in the C₆-C₇ n-alkanes combustion*. Solid State. Sci.: 5, 725-728.
- Hung, I.M.; Wang, H.P.; Lai, W.H.; Fung, K.Z.; Hon, M.H. (2004); *Preparation of mesoporous cerium oxide templated by tri-block copolymer for solid oxide fuel cell*. Electrochimica Acta: 50, 745–748.
- Levec, J.; Pintar, A. (2007); *Catalytic wet-air oxidation processes: A review*. Catalysis Today: 124, 172-184.
- Li, K.; Wang, H.; Wei, Y.; Liu, M. (2008); *Catalytic performance of cerium iron complex oxides for partial oxidation of methane to synthesis gas*. Journal of rare earths: 26(5), 705-710.
- Matheswaran, M.; Balaji, S.; Chung, S.J.; Moon, S. (2007); *Studies on cerium oxidation in catalytic ozonation process: A novel approach for organic mineralization*, Catalysis Commun.: 8, 1497-1501.
- Ratnasamy, P.; Srinivas, D.; Satyanarayana, C.V.V.; Manikandan, P.; Senthil Kumaran, R.S.; Sachin, M.; Shetti, V.N. (2004); *Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system*. Journal of Catalysis: 221, 455-465.
- Rodríguez, A.; Letón, P.; Rosal, R.; Dorado, M.; Villar, S.; Sanz, J.M. (2006); *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Informe de Vigilancia Tecnológica, Universidad de Alcalá del Circulo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME): 1-136.
- Shao, J.; Zhang, P.; Tang, X.; Zhang, B.; Song, W.; Xu, Y. (2007); *Effect of Preparation Method and Calcination Temperature on Low-Temperature CO Oxidation over Co₃O₄/CeO₂Catalysts*. Chinese J. Catalysis: 28(2), 163-169.
- Silva, A.M.T.; Castelo-Branco, I.M.; Quinta-Ferreira, R.M.; Levec, J. (2003a); *Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry*. Chem. Eng. Sci.: 58, 963-970.
- Silva, A.M.T.; Quinta-Ferreira, R.M.; Levec, J. (2003b); *Catalytic and noncatalytic wet oxidation of formaldehyde: A novel kinetic Model*. Ind. Eng. Chem. Res.: 42, 5099-5108.

Šubrt, J.; Štengl, V.; Bakardjieva, S.; Szatmary, L. (2006); *Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea*. Powder Technology: 169, 33-40.

Tang, C.W.; Kuo, M.C.; Lin, C.J.; Wang, C.B.; Chien, S.H. (2008a); *Evaluation of carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts: Effect of ceria loading*, Catalysis Today: 131, 520–525.

Tang, X.; Chen, J.; Huang, X.; Xu, Y.; Shen, W. (2008b); *Pt/MnO_x-CeO₂ catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature*. Appl. Catal. B: Environm.: 81, 115-121.

Toro, A.R.; Quispe, A.; León, I. (2005); *Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados con níquel*, Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI, REVCUNI: 9(2), 36-40.

Toro, A.R.; Mantilla, F.; Morallón, E.; Vazquez, J.L. (2004); *Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados de cobre (CuCo_{3-x}O₄/Ti)*. Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI, REVCUNI: 8(2), 97-109.

Wang, J.; Chen, L.; Li, C. (1999); *Roles of cerium oxide and the reducibility and recoverability of the surface oxygen species in the CeO-MgAlO catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical: 139, 315–323.

Yang, X.; Shen, Y.; Yuan, z.; Zhu, H.; (2005); *Ferric ions doped 5A molecular sieves for the oxidation of HCHO with low concentration in the air at moderate temperatures*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical: 237, 224–231.

