

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE TOLUENO EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ce-Zr

Gabriela Pérez Osorio¹, Miguel Ángel Hernández Espinosa² y Karin Monserrat Álvarez Gómez¹

¹Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

²Departamento de Investigación en Zeolitas del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, C. P. 72570 Puebla, Pue., México.
Correo electrónico: g_perez_osorio@yahoo.com.mx

RESUMEN

En este trabajo investigación, se estudia la capacidad de adsorción de tolueno sobre una serie de siete combinaciones de óxidos de aluminio, cerio y zirconio, preparados por el método sol-gel mediante cromatografía de gases en un intervalo de temperatura de 200°C a 250°C. El área superficial, es alta para las cuatro muestras que contienen alúmina, entre 196 y 272 m²/g, mientras que las tres restantes poseen áreas superficiales menores a 40 m²/g. La adsorción de tolueno se observó en las siete muestras, sin embargo, las cuatro que contienen alúmina presentan isotermas cóncavas lo que indica adsorción favorable, mientras que en las de ceria-zirconia, la forma de las isotermas es convexa indicando adsorción no favorable, lo anterior se confirma al observar menor cantidad de tolueno adsorbido comparada con las muestras anteriores. La temperatura que favorece la adsorción en la mayoría de las muestras es la de 200 °C.

Palabras clave: alúmina, ceria, zirconia, sol-gel,

isoterma, COV's.

INTRODUCCIÓN

El tolueno es un contaminante atmosférico que se encuentra clasificado dentro del grupo de los COV's (compuestos orgánicos volátiles). Este es utilizado como disolvente y es producto intermedio en las síntesis industriales de trinitrotolueno, viniltolueno, ácido benzóico, sacarino y colorante, entre otros. La principal actividad que da origen a las emisiones de tolueno a la atmósfera es el uso de automóviles. Entre sus efectos negativos a la salud humana están; el deterioro del sistema nervioso, mareo, pérdida de la memoria, de la audición y visión de colores, problemas renales e incluso la muerte. Debido a lo anterior, es necesario que dentro de las tecnologías desarrolladas para eliminar o controlar la contaminación atmosférica existan sistemas que eliminen la emisión de tolueno (Alley, 2001).

En adsorción y catálisis se utilizan óxidos con propiedades que favorecen de manera sinérgica estos procesos. En desempeño de

los catalizadores, el soporte y sus aditivos tienen una función importante, puesto que de sus propiedades depende la dispersión del metal activo. En adsorción, la estructura porosa determina la eficiencia del proceso. A su vez, estas propiedades son resultado del método de preparación y precursores utilizados.

El óxido de aluminio ofrece alta superficie interna que permite controlar la distribución de tamaño de poro y permaneciendo estable a ciertas temperaturas (Morán-Pineda et al., 1999). El óxido de cerio (ceria) ha sido reconocido como un aditivo importante para el almacenamiento de oxígeno. Sin embargo, ha presentado algunas desventajas, como la pérdida o disminución de su área superficial, estrechamente relacionada con su capacidad de almacenamiento de oxígeno OSC (Oxygen Storage Capacity, por sus siglas en inglés) (Yao y Yao, 1984; Perrichon *et al.*, 1994). El óxido de zirconio (zirconia) se ha introducido a la estructura del óxido de cerio para mejorar su capacidad OSC, al mismo tiempo se incrementa la estabilidad térmica (Luo y Zheng, 1999; Fernández-García et al., 2000). La combinación de estos óxidos permite obtener un sólido con importantes propiedades para diferentes aplicaciones, entre ellas como soporte de catalizador (Fornasiero et al., 1996). Los métodos de preparación tienen un efecto importante en las propiedades de los óxidos mezclados, uno de los más utilizados es el método sol-gel, tanto para obtener vidrios, cerámicas y catalizadores (Agrafiotis, 2002). Este método ofrece importantes beneficios, como mantener alta pureza, permite controlar las características de porosidad, agregar los componentes en un solo paso y los precursores orgánicos son comercialmente accesibles.

Por lo tanto, en este trabajo de investigación

se estudió la capacidad de adsorción de tolueno en siete combinaciones de óxidos de aluminio-cerio-zirconio, mediante cromatografía de gases entre 200 y 250 °C. Los óxidos estudiados fueron sintetizados por el método sol-gel y caracterizados por las técnicas de difracción de Rayos-X, espectroscopía de dispersión de energía y adsorción de nitrógeno.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Acetilacetato de cerio (C₁₅H₂₁CeO₆·xH₂O, Aldrich), acetilacetato de zirconio (Zr(C₅HCO₂)₄, 98 %, Alfa Aesar), etanol (C₂H₅OH, 85 %, Alfa Aesar), secbutóxido de aluminio (Al(OC₄H₉)₃, 95 %, Alfa Aesar), hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol, 99 %, Aldrich), tolueno 99.5 % p/p (Aldrich).

Obtención de los óxidos mixtos

Los siete óxidos mixtos fueron preparados con diferentes relaciones porcentuales de Al₂O₃, CeO₂ y ZrO₂ por el método sol-gel a partir de precursores orgánicos y siguiendo el procedimiento reportado en la bibliografía (Masuda *et al.*, 1991). Una solución de acetilacetato de cerio y/o acetilacetato de zirconio en etanol con agitación moderada, fue adicionada a una mezcla de sec-butóxido de aluminio en 2-metil-2,4-pentanodiol, permaneciendo en reflujo por 3 h, con agitación moderada a 94°C. La hidrólisis se llevó a cabo agregando agua desionizada, gota por gota. El gel obtenido se dejó madurar por 10 h. Los soportes se secaron al vacío (aproximadamente 10-2 mmHg) a 100 °C por 12 h y después se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 450 °C por 12 h. Finalmente se calcinaron en aire a 650°C por 4 h. Los nombres, composición porcentual y nomenclatura de los materiales sintetizados

Cuadro 1. Composición porcentual y nomenclatura de los siete óxidos mixtos.

| Óxidos Mixtos | Composición en porcentaje | Nomenclatura |
|---|---------------------------|--|
| Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ | 80-20 | Al ₈₀ -Zr ₂₀ |
| Al ₂ O ₃ -CeO ₂ | 80-20 | Al ₈₀ -Ce ₂₀ |
| Al ₂ O ₃ -(Ce _{0.5} -Zr _{0.5})O ₂ | 80-10-10 | Al ₈₀ -Zr ₁₀ -Ce ₁₀ |
| Al ₂ O ₃ | 100 | Al ₁₀₀ |
| CeO ₂ -ZrO ₂ | 50-50 | Ce ₅₀ -Zr ₅₀ |
| CeO ₂ -ZrO ₂ | 25-75 | Ce ₂₅ -Zr ₇₅ |
| CeO ₂ -ZrO ₂ | 75-25 | Ce ₇₅ -Zr ₂₅ |

se presentan en la Cuadro 1.

Técnicas de caracterización

Los patrones de difracción de Rayos-X se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8 Discover utilizando radiación Cu K α (= 0.154 nm), operando a 40 kV y 30 mA. Las fases cristalinas presentes se identificaron mediante la comparación de los patrones de difracción obtenidos con los de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) (JCPDS-ICDD, 2000).

La composición química elemental de cada muestra se obtuvo con un microscopio electrónico Jeol JSM-6610LV con filamento de tungsteno y detector de electrones para determinar composición química, operado a 30 kV.

Las áreas superficiales y propiedades de textura se determinaron por el análisis de los datos de las isothermas de adsorción de N₂, a su temperatura de ebullición (196 °C), obtenidas en un sistema de adsorción volumétrico totalmente automatizado Autosorb 1C de Quantachrome. Este equipo está provisto de una bomba mecánica y una turbomolecular y de un transductor

de baja presión, el cual está ubicado cerca de la celda de medición. Las isothermas de adsorción-desorción fueron determinadas en el intervalo $p/p_0 \sim 10^{-6}$ a 1. De manera previa a las corridas experimentales, las muestras fueron desgasificadas con tratamientos térmicos a 350 °C de 24 a 50 horas (dependiendo de la muestra) y baja presión. Se aplicó la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller) en el intervalo de linealidad de la isoterma de adsorción entre los valores de presión relativa (p/p_0) de 0.05 a 0.3.

Estudios de adsorción de tolueno

La adsorción de tolueno se llevó a cabo en un Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC-14 A que posee un detector de ionización a la flama (FID, por sus siglas en inglés) con un flujo de Helio como gas acarreador del 99.998% grado cromatográfico suministrado por INFRA a una velocidad de 30 mL/min, la presión del gas de arrastre fue de 70 psi. Las columnas cromatográficas fueron de acero inoxidable de un diámetro de 0.6 cm y de una longitud de 50 cm. Los siete óxidos se tamizaron para obtener un tamaño de partícula igual al tamaño de paso de 0.75 mm. Las columnas fueron empacadas con cada uno de los siete óxidos sintetizados

previamente y tratadas térmicamente a 300 °C antes de realizar las inyecciones del tolueno. Las temperaturas de la columna u horno que se manejaron para la adsorción fueron de 200, 210, 220, 230, 240 y 250 °C. Las isotermas de adsorción del tolueno se obtuvieron por el método de pesada a partir de los cromatograma, con los pesos resultantes se obtuvieron las superficies de adsorción, las concentraciones en esas superficies y las presiones reales en éstas superficies; así con estos datos se lograron obtener los puntos para construir las gráficas correspondientes en el software Origin 8.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se observan los patrones de difracción de los siete óxidos mixtos. En el inciso a) perteneciente a Al100 podemos observar las señales más intensas en $2\theta = 37.50^\circ$, 45.78° y 66.76° correspondientes a γ -Al₂O₃ de acuerdo a la referencia 029-0063 del Centro Internacional de Datos de Difracción (Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS-ICCD por sus siglas en inglés, 2000). En el inciso b) perteneciente a Al₈₀-Ce₂₀ podemos observar las señales más intensas en $2\theta = 28.55^\circ$, 33.08° , 47.47° y 56.33° asociadas a CeO₂ de acuerdo a la referencia 034-0394.

En el inciso c) Al₈₀-Zr₂₀ podemos observar sólo dos señales débiles en $2\theta = 45.95^\circ$ y 67.03° correspondientes a γ -Al₂O₃ y una banda ancha entre 30° y 35° que podría asociarse a una ligera formación de ZrO₂ monoclinica de acuerdo a la referencia 037-1484. En el inciso d) Al₈₀-Ce₁₀-Zr₁₀ podemos observar una señal ancha muy débil cerca de 30° que podría asociarse al ZrO₂ igual que en el caso anterior. En el inciso e) Ce₅₀-Zr₅₀ podemos observar las señales más intensas en $2\theta = 29.18^\circ$, 48.51° y 57.43° correspondiente a Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ de acuerdo a la referencia 055-0997. En el inciso f) Ce₂₅-Zr₇₅ podemos observar las señales más intensas en $2\theta = 29.87^\circ$, 34.82° , 50.10° y 59.35° correspondientes a Ce_{0.16}Zr_{0.84}O₂ de acuerdo a la referencia 038-1437. En el inciso g) Ce₇₅-Zr₂₅ podemos observar las señales más intensas en $2\theta = 28.87^\circ$, 33.41° , 48.04° y 57.01° correspondientes a Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ de acuerdo con la referencia 028-0271. En general, se observa que son materiales amorfos con algunas regiones o zonas con cristalización de fases solas o combinadas de los óxidos simples o mixtos.

En el caso del análisis de la composición química, se confirma la presencia de los cuatro elementos principales, oxígeno,

Cuadro 2. Composición química elemental, en porcentaje en peso de los componentes en la diferentes muestras.

| Muestras | Oxígeno | Aluminio | Cerio | Zirconio |
|--|---------|----------|-------|----------|
| Al ₈₀ -Ce ₂₀ | 38.16 | 33.95 | 27.90 | --- |
| Al ₈₀ -Zr ₂₀ | 42.46 | 41.34 | --- | 16.21 |
| Al ₈₀ -Zr ₁₀ -Ce ₁₀ | 30.15 | 46.56 | 16.86 | 6.44 |
| Ce ₅₀ -Zr ₅₀ | 29.51 | --- | 29.63 | 40.86 |
| Ce ₂₅ -Zr ₇₅ | 34.07 | --- | 14.81 | 51.12 |
| Ce ₇₅ -Zr ₂₅ | 21.82 | --- | 62.45 | 15.73 |

No contiene el elemento

aluminio, cerio y zirconio, en distintas proporciones de acuerdo a la concentración de los precursores utilizados en la síntesis sol-gel, como se observa en el Cuadro 2. La presencia de oxígeno permite la formación de óxidos mixtos, esto puede favorecer la interacción de todos los componentes, lo que llevaría a mejorar las propiedades de estabilidad térmica y estructural requerida en aplicaciones de adsorción y catálisis (Pérez *et al.*, 2010).

En la Figura 2, se pueden observar las isotermas de adsorción de N₂ de las siete muestras. En las muestras a), c) y d) pertenecientes a Al₁₀₀, Al₈₀-Zr₂₀ y Al₈₀-Ce₁₀-Zr₁₀ se presentan isotermas tipo IV donde sus rasgos característicos son su ciclo de histéresis, que se asocia con condensación capilar de mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma de tipo IV se atribuyó a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente a una isoterma de tipo II, obtenida con el adsorbible dado, sobre la misma área superficial del adsorbente en forma no porosa. Estas isotermas, poseen un ciclo de histéresis tipo H2 relacionada con los efectos de interconexión en la red

de poros. En el inciso b) perteneciente a Al₈₀-Ce₂₀ podemos observar una isoterma de tipo IV igual que las antes mencionadas, pero esta posee un ciclo de histéresis tipo H1, está se asocia habitualmente con materiales porosos de los que se sabe, por otros medios, que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que por tanto tiene distribuciones estrechas de tamaños de poro (Sing, 1998).

En los incisos e), f) y g) pertenecientes a las muestras Ce₅₀-Zr₅₀, Ce₂₅-Zr₇₅ y Ce₇₅-Zr₂₅ se observan isotermas del tipo II que es la forma normal en la que se obtiene un adsorbente no poroso o macroporos, representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones, el principio de la parte central casi lineal de la isoterma, señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa está completo y está a punto de comenzar la adsorción en la multicapa. Además, poseen un ciclo de histéresis tipo H3 que consiste en que no presenta una adsorción límite a p/p₀ alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placa, que da lugar a poros en forma de rendijas (Sing, 1998). En general, para estas tres muestras se observa una capacidad de adsorción del

Cuadro 3. Propiedades de los óxidos, obtenidas mediante la adsorción de N₂.

| Muestras | A _B (m ² /g) | C _B | Bet P/P ⁰ | V _Σ (cm ³ /g) |
|--|------------------------------------|----------------|----------------------|-------------------------------------|
| Al ₁₀₀ | 196.60 | 127.10 | 0.010-0.258 | 0.38880 |
| Al ₈₀ -Ce ₂₀ | 249.30 | 139.20 | 0.010-0.309 | 1.41800 |
| Al ₈₀ -Zr ₂₀ | 271.90 | 118.20 | 0.010-0.257 | 0.52590 |
| Al ₈₀ -Zr ₁₀ -Ce ₁₀ | 199.80 | 137.40 | 0.010-0.236 | 0.31100 |
| Ce ₅₀ -Zr ₅₀ | 21.84 | 76.50 | 0.010-0.313 | 0.03932 |
| Ce ₂₅ -Zr ₇₅ | 8.12 | 54.97 | 0.010-0.239 | 0.02061 |
| Ce ₇₅ -Zr ₂₅ | 40.76 | 86.29 | 0.010-0.238 | 0.06934 |

N₂ muchos menores comparados con las muestras que contienen alúmina, siendo la muestra con mayor volumen de adsorción de nitrógeno Al80-Ce20.

En el Cuadro 3 se observan los valores de área superficial, volumen total de poro, constante de BET y el intervalo de linealidad de BET de los siete óxidos. El área superficial es mayor a 190 m²/g para las muestras que contienen alúmina y menor a 40 m²/g para las muestras que sólo contienen ceria-zirconia, esta tendencia se observa también para el volumen total de poro, donde las muestras que no contienen alúmina presentan los volúmenes más pequeños. Los soportes pueden clasificarse dentro del grupo de materiales mesoporosos (Sing, 1998).

AB: Área superficial BET
CB: Coeficiente de BET

VΣ: Volumen de poro

Las isothermas de adsorción de tolueno se elaboraron a partir de la relación presión, P en mm Hg contra a cantidad de sustancia adsorbida en mmol por gramo de óxido, usando la técnica de cromatografía de gases en el intervalo de temperaturas de 200°C a 250°C y del intervalo de presión de 0 mm Hg a 110 mm Hg. En la Figura 3, donde se observan las cuatro primeras gráficas pertenecientes a Al100, Al80-Ce20, Al80-Zr20 y Al80-Zr10-Ce10, presentan isothermas en forma cóncava, indicando una adsorción preferencial de tolueno (Sing, 1998). Sin embargo, las isothermas de los óxidos Ce25-Zr75, Ce50-Zr50 y Ce75-Zr25 presentan formas convexas, esto indica que las fuerzas de adsorción son considerablemente débiles, es decir la adsorción del tolueno no es favorable (Weber, 2008, Brunaver, 1954). La fuerza

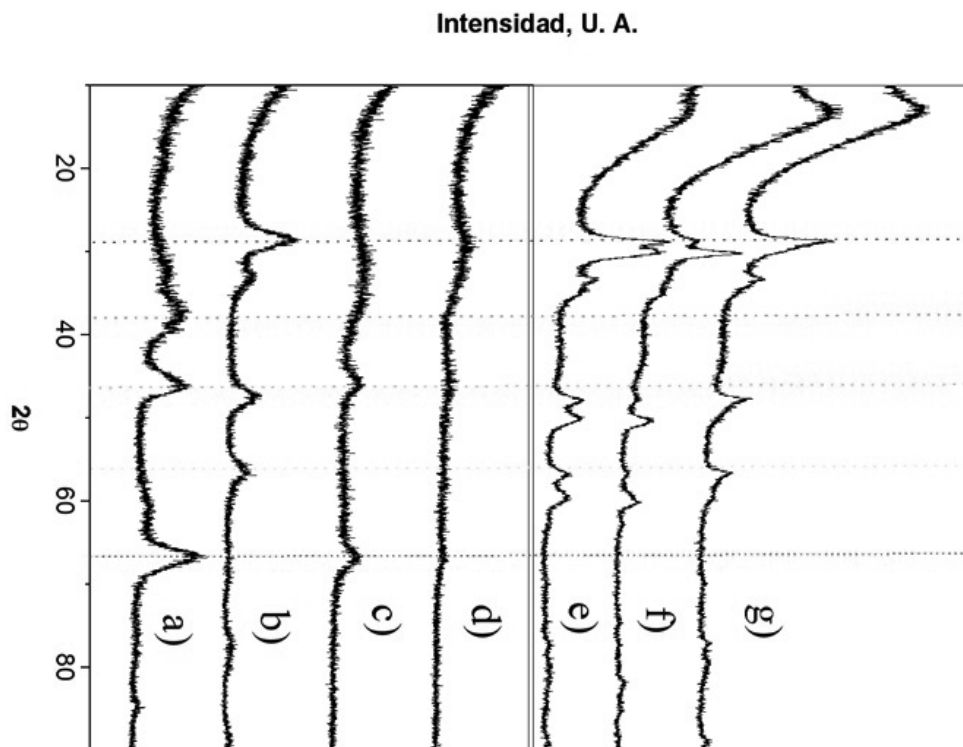


Figura 1. Difractogramas de Rayos-X de: a) Al100, b) Al80-Ce20, c) Al80-Zr20, d) Al80-Ce10-Zr10, e) Ce50-Zr50, f) Ce25-Zr75 y g) Ce75-Zr25.

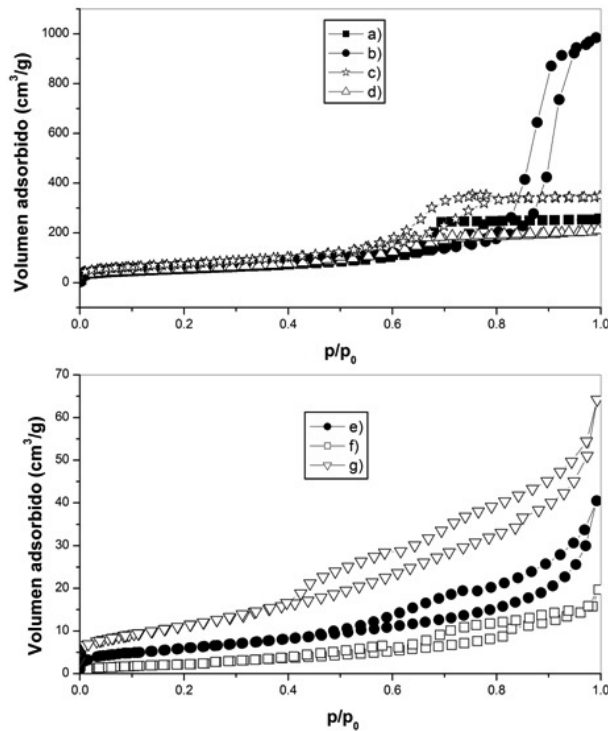


Figura 2. Isothermas de adsorción de Nitrógeno de a) Al100, b) Al80-Ce20, c) Al80-Zr20, d) Al80-Ce10-Zr10, e) Ce50-Zr50, f) Ce25-Zr75 y g) Ce75-Zr25.

impulsadora de la adsorción es consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad al solvente en este caso a la no afinidad que tiene el tolueno a la combinación Ceria-Zirconia) del soluto respecto al disolvente particular, o a una afinidad elevada del soluto por sólido también conocida como de carácter liofílicos (en este caso del tolueno por los óxidos que contienen alúmina) (Weber, 2008). La adsorción debe seguir el principio de Le Chatelier, o sea, el aumento de temperatura cambia al equilibrio en dirección al proceso endotérmico, por lo que la cantidad de sustancia adsorbida disminuye con el aumento de la temperatura y aumenta con la disminución de la temperatura (Brunaver, 1954). En este caso se observa en la Figura 3 que la sustancia adsorbida no siempre disminuye con el aumento de la temperatura

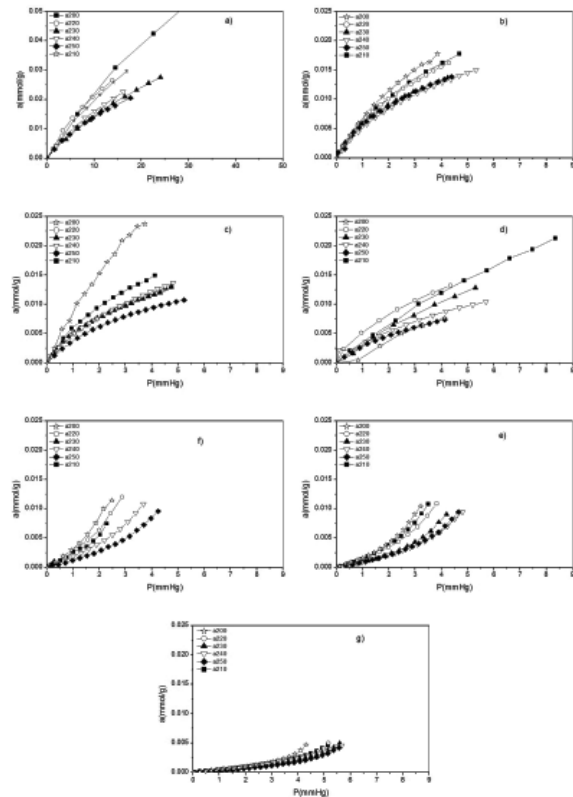


Figura 3. Isothermas de adsorción de Tolueno sobre a) Al100, b) Al80-Ce20, c) Al80-Zr20, d) Al80-Ce10-Zr10, e) Ce50-Zr50, f) Ce25-Zr75 y g) Ce75-Zr25.

y tampoco aumenta siempre con la disminución de la temperatura, el principio de Le Chatelier no predomina en cada una de las isothermas, por consiguiente no posee un equilibrio. La adsorción de tolueno en los óxidos mixtos que contienen alúmina es más favorable que la reportada con arcillas y zeolitas químicamente tratadas (Hernández et al., 2003; Hernández et al., 2005), además esta se logra a presiones por debajo de los 10 mmHg. En la mayoría de los óxidos estudiados se observa que la temperatura de 200°C presenta mayor capacidad de adsorción con respecto a las demás temperaturas (210°C-250°C). También se aprecia la adsorción preferencial del tolueno sobre la muestra Al100. Es importante resaltar los beneficios estructurales logrados por el método sol-gel, promoviendo su

aplicación en procesos de catálisis (Pérez Osorio, 2007) y adsorción. En este caso se concluye que los óxidos que poseen alta área superficial y volumen de poro, como los que contienen alúmina, manifiestan buena capacidad de adsorción de tolueno.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron siete óxidos mixtos con diferentes concentraciones porcentuales de óxido de aluminio, cerio y zirconio por el método de síntesis sol-gel, a partir de precursores orgánicos. Todos poseen estructura amorfa, sin embargo, se observan importantes diferencias en las propiedades de textura entre los que contienen óxido de aluminio y los que no lo contienen. Los óxidos con alúmina presentan áreas superficiales altas alrededor de 200 m²/g, mientras que las de los demás son menores a 40 m²/g. Lo anterior parece tener una fuerte influencia en el proceso de adsorción de tolueno, dado que se observan isotermas cóncavas para las muestras con alúmina y una mayor cantidad de tolueno adsorbido que los demás óxidos donde sus isotermas son curvas convexas, asociadas con adsorción no favorable.

AGRADECIMIENTOS

Pérez Osorio Gabriela agradece el apoyo financiero otorgado por PROMEP para la realización de esta investigación. Álvarez Gómez Karin agradece la beca otorgada por la VIEP-BUAP.

LITERATURA CITADA

Agrafiotis, C., A. Tsetsekou, C.J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio y C. Guizard (2002) "Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems. Part I: Preparation of

coatings" *Journal of European Ceramic Society* 22, pp. 15-25.

Alley, E., (2001) *Manual de control de la calidad del aire*. 2a Edición, México, Mc GrawHill.

Brunaver, S., (1945) *The adsorption isotherm II and The adsorption isotherm III*. 3a Edición, United States, Princeton.

Fernández-García, M., A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C. Blever, A.B. Hungría, J.C. Conesa y J. Soria (2000) "Structural Characteristics and Redox Behavior of CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ Supports" *J. Catal.* 194, pp. 385-392.

Fornasiero, P., G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero y M. Graziani. (1996) "Modification of the redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂" *J. Catal.* 164, pp. 173-183.

Hernández, M.A., Corona, L., González, A.I., Rojas, F., Lara, V.H., Silva, F. (2005) *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, pp. 2908-2911.

Hernández, M.A., Velasco, J.A., Rojas, F., Campos Reales, E., Lara, V.H., Torres, J.A., Salgado, M.A. (2003) "Adsorción de compuestos orgánicos volátiles en arcillas del Estado de Puebla, México" *Rev. Int. Contam. Ambient.* 19(4), pp. 191-196.

JCPDS-ICDD. International Centre for Diffraction Data (2000).

Luo, M-F. y X-M. Zheng (1999) "Redox behaviour and catalytic properties of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ supported palladium catalysts" *Appl. Catal. A.* 189, pp. 15-21.

Masuda, K., M. Kawai, K. Kuno, N. Kachi y F. Mizukami (1991) "Preparation and catalytic effects of CeO_x-MO_y-Al₂O₃ (M = Ba, La, Zr and Pr) by an improved sol-gel method for automotive catalysts" en: G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange y B.

Delmon (eds.) Preparation of catalysts V, Amsterdam, Elsevier.

Morán-Pineda, M., Castillo, S., López T., Gómez R., Cordero-Borboa, Novaro, O. (1999) Applied Catalysis B: Environmental. 21, pp. 79.

Pérez O. G., Hernández E. M. A., Fuentes M. S., Rubio R. E., Rodríguez D.L.H. C., (2010) "Modificación Térmica Estructural en Catalizadores Pd/Al-CeZr" En: Ruiz Careaga J., Castelán Vega R., Tamariz flores V., y Hernández M.A. (eds.), Ciencias Ambientales. Ed. BUAP, México.

Perez Osorio, G., Castellón, F., Simakov, A., Tiznado, H., Zaera, F. and Fuentes, S. (2007) "Effect of ceria-zirconia ratio on the interaction of CO with Pd/Al₂O₃-(CeXZr_{1-X})O₂ catalysts prepared by sol-gel method" Applied Catalysis B. 69, pp. 219-225.

Perrichon, V., A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan y O. Touret (1994) "Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by Oxygen". J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90(5), pp. 773-781.

Sing, K.S.W. (1998) "Adsorption methods for the characterization of porous materials" Adv. Colloid Interface Sci. 76-77, pp. 3-11.
Weber W. (2008) Adsorción. 2a Edición, España, Reverté.

Yao, H.C. y Y.F. Yu Yao (1984) "Ceria in automotive exhaust catalysts. I. Oxygen storage" J. Catal. 86, pp. 254-265.

