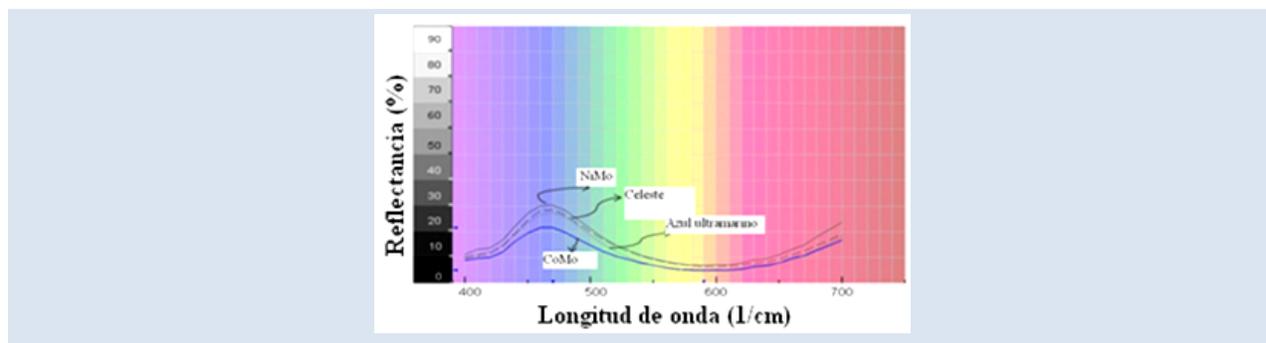


## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Co}_0\text{M}_0$ Y $\text{Ni}_1\text{M}_0$ /CELESTE ULTRAMARINO Y SU USO EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Yuliana Leonardo, Ruth Álvarez, Freddy Ocanto, Carlos F. Linares\*

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Código Postal: 2123, Venezuela

\* e-mail: [clinares@uc.edu.ve](mailto:clinares@uc.edu.ve)



### RESUMEN

Las reacciones de hidrotratamiento son de gran aplicabilidad en la industria, ofreciendo alternativas simples para la remoción de componentes perjudiciales para el ambiente, principalmente el azufre. En este trabajo se propuso estudiar la actividad catalítica, en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, de los pares NiMo y CoMo soportados en sodalitas tipo celeste ultramarino. El experimento partió de la síntesis del soporte, utilizando una zeolita A,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y S elemental como materia prima en relación molar  $\text{Na}_2/\text{S} = 1$  y luego fue impregnado con los pares CoMo y NiMo. Los precursores catalíticos fueron caracterizados mediante las técnicas de FT-IR, DRX y reflectancia difusa UV, lográndose obtener con ello, información acerca de la estructura, coloración y comportamiento en la reacción de HDS. La reacción de HDS de tiofeno señaló que el catalizador NiMo/celeste ultramarino fue más activo que el CoMo/celeste ultramarino. Asimismo, se determinó una menor desactivación en el catalizador CoMo/celeste ultramarino.

**Palabras Claves:** Celeste ultramarino, Hidrodesulfuración, Tiofeno, CoMo, NiMo

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Co}_0/\text{M}_0$ AND $\text{Ni}_1\text{M}_0$ /PALE BLUE ULTRAMARINE AND THEIR USE ON THE HYDRODESULPHURATION REACTION OF THIOPHENE

### ABSTRACT

HDS reactions are useful in the industry, offering simple alternatives to remove noxious heteroatoms for environmental like sulphur. This work studied the catalytic activity of HDS of thiophene using NiMo and NiMo supported in pale blue ultramarines-type structures. Experiments became with the synthesis of support using zeolite A,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and elemental S as starting material using a  $\text{Na}_2/\text{S}$  molar ratio equal to 1. The catalytic precursors were characterized by FT-IR, X-ray diffraction and UV-reflectance. These techniques allowed characterizing the structure's type, colour and its behaviour in the catalytic reaction of HDS of thiophene. Results showed that NiMo/ pale blue ultramarine was more active that CoMo/ pale blue ultramarine. Likewise, it was determined a less catalytic deactivation using CoMo/ pale blue ultramarine.

**Keywords:** Pale blue marine, hydrodesulphuration, thiophene, CoMo, NiMo

## 1. INTRODUCCIÓN

El hidrotreamiento (HDT) es un grupo importante de procesos que se aplican durante el refinado del petróleo, sometiendo los cortes de crudo a un tratamiento con hidrógeno gaseoso bajo condiciones específicas que pueden oscilar entre 3 a 50 atm de presión, 300 a 400 °C de temperatura y 0,5 a 2,5 h<sup>-1</sup> de velocidad espacial, según sea la carga a hidroprocesar, y un catalizador, que no altere demasiado el intervalo de temperatura de ebullición de la alimentación. Este procedimiento permite la purificación y la conversión de las fracciones de petróleo alimentadas, ya que remueve los heteroátomos presentes, principalmente azufre, nitrógeno y metales, sustituyendo el heteroátomo por un átomo de hidrógeno, convirtiendo así moléculas complejas y de poco interés comercial, en hidrocarburos de mayor interés y aplicación.

En la medida que las regulaciones legales de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de HDT serán mayores. Esto explica el gran interés por los procesos y catalizadores de HDT en los últimos años [1, 2] y la aparición de nuevos catalizadores que ofrecen mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre que los catalizadores convencionales [2].

Actualmente, los trabajos en hidrotreamiento están orientados, ya sea a la modificación del soporte utilizado tradicionalmente (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o cambiar por nuevos soportes, modificar la fase activa con algún aditivo, o al uso de metales nobles o metales no convencionales diferentes al Co, Ni, Mo y W [1].

En este sentido, una alternativa la constituye el uso de sólidos tipo ultramar. Éstos son sólidos minerales inorgánicos que posee un limpio y brillante matiz azul rojizo, lo que les caracteriza de los restantes pigmentos azules existentes en el mercado y lo hace especialmente atractivos [3]. La estructura general del azul ultramarino es: Na<sub>8-x</sub>[SiAlO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>·[S<sub>2</sub>,S<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>,Cl]<sub>2-x</sub> y se define como una estructura tipo silicoaluminato formada por cajas tipo sodalitas (β) que contienen cationes sodio y por lo general aniones sulfuro; la disposición indica que los átomos de silicio y aluminio están unidos por átomos de oxígeno, formando anillos cúbicos (4 miembros, Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) y hexagonales (6 miembros, Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>). Los iones sodio se insertan dentro de la caja, neutralizando así la carga. Las

especies cromóforas, como los radicales aniones sulfuro, se hallan dentro de la caja en forma de sales (sulfuros de sodio). Esta estructura es estable química y térmicamente [3]. Estudios realizados han determinado que las especies de sulfuros predominantes en el ultramarino azul son S<sub>3</sub><sup>-</sup> y, en menor grado S<sub>2</sub><sup>-</sup>. El radical polianiónico S<sub>3</sub><sup>-</sup> es el responsable de la gran absorción en la región visible, por lo tanto es el que produce el intenso color azul [4, 5].

Clark *et al.*[5] estudiaron la naturaleza de las especies de azufre (cromóforos) responsable del color en ultramarinos azules, verdes, violetas y rosas. Sus resultados demostraron que los cromóforos S<sub>3</sub><sup>-</sup> y S<sub>2</sub><sup>-</sup> están presentes en las diferentes tonalidades observadas. Para el caso del ultramarino verde, los radicales S<sub>3</sub><sup>-</sup> y S<sub>2</sub><sup>-</sup> están en proporciones semejantes. Caso contrario ocurre con el azul ultramarino, donde el radical S<sub>3</sub><sup>-</sup> está en mayor proporción que el radical S<sub>2</sub><sup>-</sup>. Para el caso de las ultramarinas violeta y rosa, otros radicales diferentes al S<sub>3</sub><sup>-</sup> y S<sub>2</sub><sup>-</sup> están presentes. Estas tonalidades dependen de ciertos tratamientos químicos que estimulan la tonalidad violeta o rosa sin que la estructura zeolítica se vea afectada. La naturaleza de las especies presentes en estas formas dos últimas forma de ultramarinos no está completamente definida, ni se sabe si las proporciones de los cromóforos cambian continua o gradualmente de un tono de ultramarino a otro [5].

Estas características tan especiales de los materiales ultramar, permitieron que Dudzik [6] investigara la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno en un intervalo de 17-400°C en un sistema de flujo y utilizando como catalizadores sólidos ultramarinos en una variedad de tonos: azul, azul claro, rosa y blanco en presencia de hidrógeno a 450°C. La composición de los productos se asoció con los radicales libres de azufre presentes en el ultramarino. Los resultados de esta investigación, determinaron que los diversos ultramarinos suministrados no tuvieron actividad catalítica al inicio de la reacción, pero a medida que se elevó la temperatura de reacción, la cantidad de sulfuro de hidrógeno fue aumentando y la actividad catalítica se fue desarrollando. Asimismo, los catalizadores derivados de los ultramarinos blancos y rosados fueron de dos a tres veces más activos que los derivados del ultramarino azul. Por otra parte a una temperatura de reacción estándar de 400°C, las

actividades fueron suficientes para lograr una hidrodesulfuración de 3 a 8% del tiofeno.

Estas investigaciones previas hacen suponer que este tipo de soporte son activos a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Sin embargo, es muy posible que algunos metales activos a las reacciones de hidrotratamiento, como Mo, y algunos promotores igualmente activos como Co o Ni, puedan mejorar el desempeño catalítico de estos soportes. El MoS posee una fuerza moderada del enlace metal-azufre, el cual es un parámetro crítico para la alta actividad observada en la reacción de HDS [7]; mientras que el Co ó el Ni promueven la fase MoS posiblemente donando electrones al Mo en el sulfuro bimetalico [8].

El objetivo de este trabajo fue sintetizar e impregnar ultramarinos celestes con Mo, como fase activa, y Co y Ni como promotores para ser utilizados como catalizadores en la reacción de hidrotratamiento de tiofeno.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis del celeste ultramarino

Se siguió el procedimiento descrito por Kowalak *et al*[9]. Para ello se tomó 2,5g de zeolita A y se mezcló con 2,3g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 1g azufre elemental, de manera de mantener una relación molar  $\text{Na}_2/\text{S} = 1$ . La mezcla anterior fue finamente pulverizada, mezclada y colocada en un crisol de porcelana con tapa. Luego, se precalentó una mufla a 800 °C y se introdujo el crisol por espacio de 2h, luego del cual se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El sólido obtenido fue lavado con agua destilada calentada a 40 °C. El sólido fue filtrado y secado en estufa a 80 °C por 16h. Este sólido, de un color azul oscuro, fue sometido al paso de vapores de gases de cloruro de hidrógeno por 2h, luego del cual el sólido tomó un color celeste. Este material también fue lavado y secado en estufa por 16h a 80°C.

### 2.2 Síntesis de los precursores catalíticos.

El soporte celeste ultramarino fue impregnado, por el método de humedad incipiente, con una solución de Mo ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 8% como  $\text{MoO}_3$ ). Este sólido se dejó secar a temperatura ambiente por 24h, y luego fue co-impregnados con Co ó Ni usando soluciones de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , según fuese el caso, en una relación atómica Co (Ni):Mo de 1:3. De manera semejante, los sólidos se dejaron secar a temperatura ambiente por 24h y

finalmente se calcinaron en una atmósfera de aire a 450 °C por 4h.

### 2.3 Caracterización de los sólidos

Los sólidos sintetizados, y los precursores catalíticos antes y después de reacción fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X de polvo (Phillips PW3710 BASED,  $\text{CuK}(\alpha)$ : 1,542), espectroscopia de infrarrojo utilizando KBr para la formación de la pastilla (Shimadzu 8400s IRFT) y reflectancia UV del estado sólido (Mira Skan, Hunter Lab). Los espectros fueron grabados entre 400 y 700 nm por limitaciones del equipo.

### 2.4 Pruebas de actividad catalítica

Los precursores catalíticos Co(Ni)Mo/celeste ultramarino y el soporte (celeste ultramarina) fueron sometidos a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Previo a la reacción, 200 mg del sólido fueron colocados en un reactor de vidrio y sulfurados por 3h utilizando una fuente sulfurante de  $\text{CS}_2$ /heptano (10 mL/h) al 10% v/v junto con una corriente de  $\text{H}_2$  (100 mL/h) a 350 °C. Luego de sulfurados los sólidos, la temperatura de reacción fue ajustada a 325 °C. Se fijó un flujo de  $\text{H}_2$  en 1 mL/s y se pasó por el reactor una carga de tiofeno/heptano al 1 ó 6% p/p en tiofeno a una velocidad de 0,5 mL/h según fuese el caso. Los productos de reacción fueron inyectados en un cromatógrafo de gases (Varian 3000) con FID y usando para ello una columna capilar CP-Sil 5-SB 30m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ).

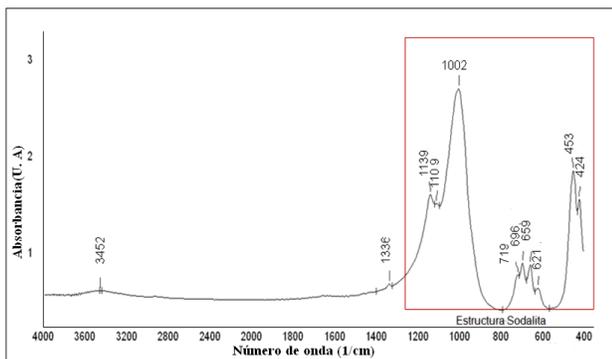
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización de los sólidos

Los precursores catalíticos presenta una composición nominal del 8% como  $\text{MoO}_3$ , 0,83% como NiO (NiMo/celeste ultramarino) y 0,81% como CoO (CoMo/celeste ultramarino).

Por otra parte, se obtuvieron los espectros de FT-IR del soporte y de los sólidos impregnados con Co(Ni)-Mo. En general, se observó para todos los sólidos, varias bandas (se muestra el espectro del soporte celeste ultramarino para mayor claridad, Fig. 1): una banda centrada a 3452  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los grupos  $\text{OH}$  del agua ocluida en el sólido. Las bandas entre 1002 y 424  $\text{cm}^{-1}$  fueron adjudicadas a los enlaces Si-O-Al de la armazón de la red de la zeolita sodalita. Un grupo de bandas entre 690 y 588  $\text{cm}^{-1}$  son especialmente importantes porque definen

la estructura de la zeolita sodalita (“huella digital”) [10]. Una pequeña banda alrededor de  $585\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con el azufre encapsulado dentro de la caja zeolítica, sin embargo, muchas veces, esta banda es de baja intensidad [3] y no se observa, tal como ocurrió en este caso.



**Figura 1.** Espectro de FT-IR del sólido azul ultramarino sintetizado con una relación molar  $\text{Na}_2/\text{S} = 0,8$ .

Los resultados de IR muestran que no es suficiente tener una estructura de zeolita bien definida para obtener el color deseado, sino que debe tomarse en cuenta un factor adicional, como es el proceso de óxido-reducción en el sistema, para tener una buena calidad del color.

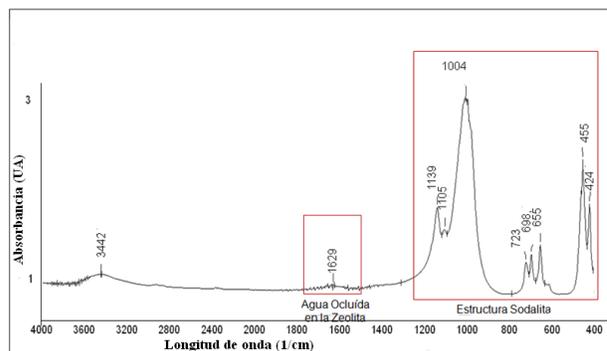
Los sólidos empleados como catalizadores, se caracterizaron después de la reacción de HDS del tiofeno, por medio de la técnica de FT-IR. Físicamente todos los sólidos mostraron un cambio brusco en la coloración, siendo esta completamente negra en lugar de azul al retirarlos del reactor. El color negro se debe a la presencia de coque generado durante la prueba catalítica[11].

Los resultados de IR, después de reacción, independientemente de la concentración de tiofeno usado, indicaron que no hubo cambio en la estructura de los sólidos, tal como se puede apreciar en los espectros de IR (Fig. 2, se muestra un solo espectro para mayor claridad).

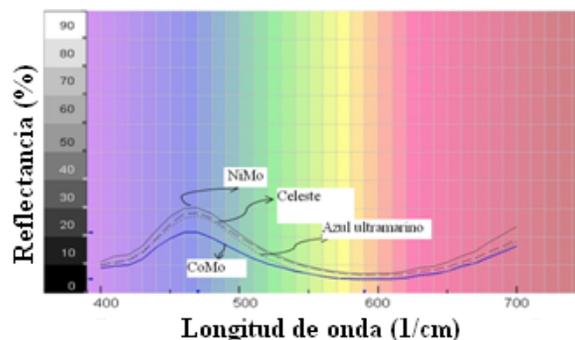
El fin de caracterizar los sólidos tras la reacción fue corroborar el hecho de que no ocurrieron cambios estructurales en los sólidos. Esto nos indica que el soporte fue capaz de mantenerse estable tanto a la temperatura de reacción como a la acidez de la atmósfera de reacción ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Ahora bien, según Kowalak *et al.* [9] quienes sintetizaron azul ultramarino a partir de la misma materia prima, se puede hacer una estimación visual

de la coloración de los sólidos a través de la técnica de reflectancia difusa UV. El azufre elemental y los polisulfuros de sodio son la materia prima utilizada como precursores radicales; el radical  $\text{S}_3^-$  juega el rol de cromóforo azul, y el  $\text{S}_2^-$  es responsable del color amarillo. Una generación de radicales menos estables ( $\text{S}_4^-$ , rojo) también es posible. Para el caso de los compuestos estudiados, dada la coloración azul intensa del ultramarino original en su estructura predominará la especie  $\text{S}_3^-$ ; mientras que el radical  $\text{S}_2^-$  estará presente en proporciones muy bajas. Para el sólido celeste, debido a que el color es próximo al azul, se presume la presencia de radicales  $\text{S}_3^-$  mayoritariamente,  $\text{S}_2^-$  minoritariamente y  $\text{S}_4^-$  en cantidades trazas que le imprime un tono violáceo al compuesto. Tras la impregnación, hubo leves modificaciones de color, que no tienen incidencia estructural (respecto a la proporción de radicales sulfuro), pero si visualmente, y se observó que el sólido impregnado con cobalto se refleja más claro y el compuesto impregnado con níquel más oscuro (Fig. 3)



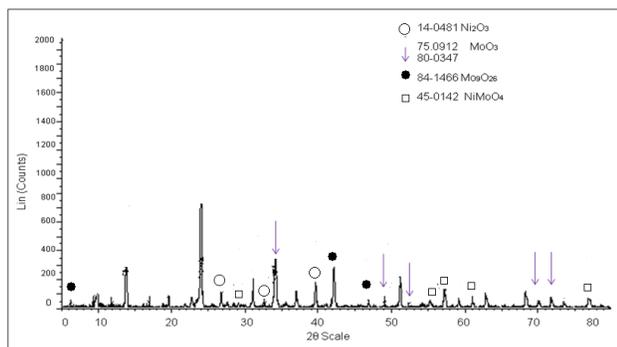
**Figura 2.** Espectro de FT-IR del soporte catalítico tras la reacción de HDS.



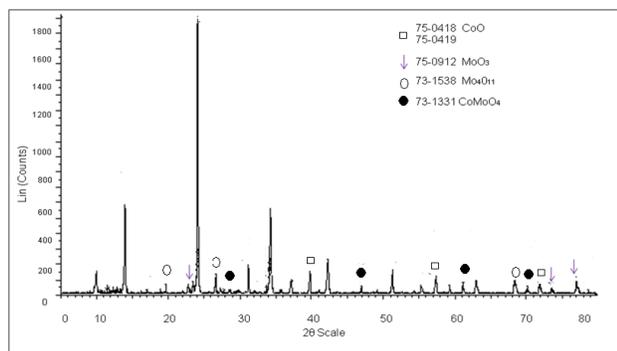
**Figura 3.** Espectro de reflectancia difusa UV para todos los precursores catalíticos sintetizados.

Efectivamente, en similitud con lo que plantean Kowalak *et al.*[9], se observó a 400 nm un mínimo para todos los sólidos caracterizados, mientras que entre 450 y 500 nm existe un máximo de reflectancia, referido a una mayor cantidad de radicales  $S_3^-$  que son responsables del color azul, decayendo nuevamente la reflectancia alrededor de 600 nm.

Asimismo, los análisis de DRX mostraron que se obtuvo la estructura de la sodalita correspondiente al sólido ultramarino (Fig. 4 y 5)



**Figura 4.** Patrón de difracción del sólido celeste ultramarino impregnado con NiMo. Picos sin identificación corresponden a la estructura base de la sodalita



**Figura 5.** Patrón de difracción del sólido celeste ultramarino impregnado con NiMo. Picos sin identificación corresponden a la estructura base de la sodalita

Cuando se impregnaron los sólidos con Mo y Ni ó Co, se observó, además de la estructura base de la sodalita, algunos óxidos de los metales impregnados (Fig 4 y 5):  $Ni_2O_3$  (PDF-14-0481) y para el cobalto la especie encontrada fue  $CoO$  (PDF-75-0418 y PDF-75-0419); mientras que para el molibdeno, cuya variedad de óxidos es mayor, se logró

determinar  $MoO_3$  principalmente (PDF-75-0912 y PDF-80-0347), y también  $Mo_9O_{26}$  (PDF-84-1466) y  $Mo_4O_{11}$  (PDF-73-1538 y PDF-84-0687), así como molibdatos de níquel  $NiMoO_4$  (PDF-45-0142) y cobalto  $CoMoO_4$  (PDF-73-1331).

### 3.2 Pruebas catalíticas

Se iniciaron las prueba catalíticas utilizando el soporte catalítico (celestes ultramarino) como blanco de comparación frente a los soportes impregnados con los metales catalíticamente activos y sus promotores. Todas las reacciones se llevaron a cabo a 350°C y en presencia de hidrógeno (100 mL/h).

Cabe señalar que se realizaron dos reacciones, una sulfurando, y otra sin sulfurar el soporte. La idea de realizar una reacción sin sulfuración previa, viene dada porque la estructura del sólido ultramarino contiene encapsulados iones sulfuro; debido a eso, se buscó probar el efecto que podían ejercer dichos iones sobre la reacción. En vista de las bajas conversiones para ambas reacciones (cerca de un 0%) quedó demostrado que, o bien la cantidad de sulfuro presente es muy baja, o la estructura tipo caja de la sodalita no permite que tales iones migren de la misma para favorecer la actividad catalítica.

Estos resultados son contrarios a los obtenidos previamente por Dudzik [6] quien estudió la reacción de HDS de tiofeno en un intervalo de 17 a 400°C utilizando diversos ultramarinos (verde, azul, rosa y blanco, en ausencia de Mo, Ni o Co). Si bien estos sólidos fueron inactivos a temperaturas bajas, a medida que se incrementó la misma, empleando una corriente de hidrógeno, la cantidad de sulfuro de hidrógeno fue aumentando y la actividad catalítica se fue desarrollando. Esto ocurrió a temperaturas mayores de 20°C para el azul ultramarino y el azul claro, lográndose conversiones de hidrodesulfuración del 3 a 8 % de tiofeno.

Asimismo, se probó la actividad catalítica del sólido NiMo/celestes ultramarino sin sulfurar y sulfurando. La ausencia de una sulfuración previa en este soporte no generó ningún tipo de conversión, resultando lógico ya que el azufre de la estructura no migra para sulfurar los metales activos.

Por ello, se decidió trabajar con el catalizador NiMo/celestes ultramarino sulfurado, utilizando dos concentraciones de tiofeno 6 y 1%. Inicialmente se llevó a cabo la reacción con tiofeno al 6% y debido a las muy bajas conversiones obtenidas, se probó utilizando tiofeno al 1%, basándose en el hecho que

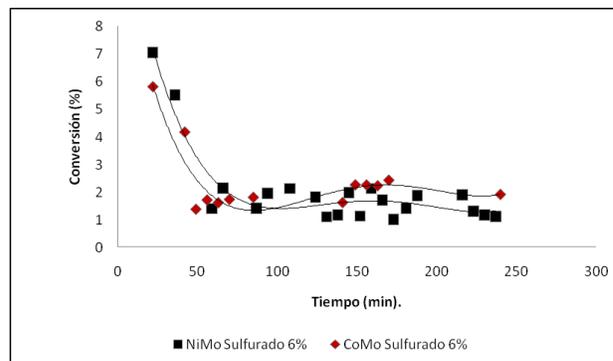
a menor cantidad de tiofeno para convertir, mayor debería ser la conversión.

Bajo el mismo protocolo usado para las pruebas catalíticas con NiMo/celestes ultramarino, se efectuaron las reacciones de HDS de tiofeno para el catalizador CoMo/celestes ultramarino sin sulfurar, siendo la conversión para el catalizador nula, aducido a las mismas causas antes mencionados, es decir a la falta de sulfuración de los metales activos. Igualmente, se trabajó con tiofeno al 6% en un principio, consiguiéndose conversiones tan bajas como en el caso de NiMo. De hecho, no se observó mucha diferencia en la actividad entre ambos catalizadores cuando la reacción se efectuó con una solución de tiofeno al 6%. Sin embargo, se observó un incremento en la conversión del tiofeno cuando se utilizó la disolución al 1% en tiofeno, confirmando que puede ocurrir la saturación de los sitios activos del catalizador cuando las concentraciones de tiofeno empleadas no son adecuadas. Una posible causa de esta rápida saturación de los sitios activos puede deberse a la muy baja área superficial que presentan estos materiales[3].

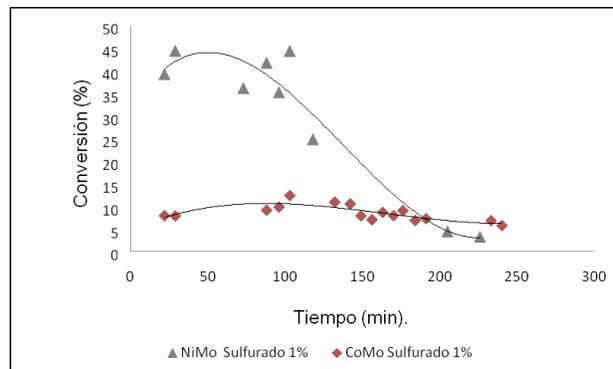
Los resultados obtenidos demostraron que el catalizador NiMo fue más activo, frente a una conversión del 6 o 1% en tiofeno; luego y con el aumento del tiempo, el catalizador más activo fue el CoMo/celestes ultramarino.

Asimismo, se presentan las figuras comparativas (Fig. 6 y 7) que dejan ver claramente una pequeña diferencia entre la eficiencia de estos catalizadores cuando se trabaja con tiofeno al 6%, mientras que para la reacción con tiofeno al 1% ésta diferencia se incrementa aún más sobre todo en los primeros tiempos de reacción. De igual forma, es importante notar, que el catalizador CoMo/celestes ultramarino sufre una menor desactivación durante la reacción. En las figuras 6 y 7, se puede observar que las conversiones presentada por el catalizador CoMo/celestes ultramarino decrecen progresivamente en un intervalo mucho menor en comparación a los resultados de conversión obtenidos con el catalizador NiMo/celestes ultramarino. La causa de la desactivación de estos catalizadores es aducida a la formación de coque durante la reacción [11]. En todos los casos se observó que los catalizadores a base de Co fueron más estables que aquellos con Ni pese a que la conversión obtenida no fue tan alta, se pudiera mejorar el procedimiento de síntesis del

catalizador utilizando otro tipo de metales activos o promotores, de manera tal que se logren conversiones comparables con las obtenidas para el sólido comercial CoMo/ $\gamma$ -alúmina. Pudiéndose, a *posteriori*, utilizar estos sólidos como alternativa en la reacción de HDS, con lo cual se aportarían una serie de factores positivos que incluyen la disminución de costos y la reducción de agentes contaminantes del ambiente.



**Figura 6.** Comportamiento comparativo de los catalizadores NiMo y NiMo en la reacción de HDS de tiofeno al 6%.



**Figura 7.** Comportamiento comparativo de los catalizadores NiMo y NiMo en la reacción de HDS de tiofeno al 1%.

#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó el sólido celeste ultramarino. Estos sólidos, después de impregnación con Ni(Co)-Mo, resultaron activos a la reacción de HDS de tiofeno. El catalizador NiMo/celestes ultramarino resultó más activo a la reacción de HDS de tiofeno pero tuvo una mayor tendencia a la desactivación que el catalizador CoMo/celestes ultramarino.

## 5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen al CDCH-UC y al FONACIT por el financiamiento recibido.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Alves G, García R, Cid R; *Bol. Soc. Chil. Quím.* 1999; **44**: 337-344.
- [2]. Whitehurst DD, Farang H, Nagamatsu T, Sakanishi K, Mochida, I. *Catal. Today*, 1998; **45**: 299-305
- [3]. Goncalves L. *Síntesis de pigmentos inorgánicos del tipo azul ultramarino utilizando materia prima nacional*. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo. Valencia, (Venezuela), 2007
- [4]. Gobeltz N, Demortier A, Lelieur JP, Duhayon C. *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*1998; **94**:2257-2260
- [5]. Clark R, Dines T, Kurmoo M. *Inorg. Chem.*, 1983; **22**: 2766-2772
- [6]. Dudzik Z. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem.*1967; **15**: 405
- [7]. Ledoux MJ, Michaux O, Agostini G, Panissod P. *J. Catal.* 1986; **102**: 275-288
- [8]. Harris S, Chianelli RR. *J. Catal.*1986; **98**:17-31
- [9]. Kowalak S, Jankowska A, Zeidler S. *Micro. Meso. Mater.* 2006; **93**: 111-118.
- [10]. Ocanto F, Linares CF, Urbina de Navarro C, Álvarez R. *Acta Microscopica*. 2005; **14**:15-21.
- [11]. Furimsky E, Massoth FE. *Catal. Today*.1999; **52**: 381-495.