

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE HIERRO Y COBALTO SOPORTADOS SOBRE SÍLICE SINTETIZADOS EN AMBIENTE ÁCIDO Y BÁSICO

Alfonso Loaiza-Gil *, Maria Alejandra Lacruz

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, 5101, Venezuela.

* E-mail: loaizag@ula.ve

Recibido: 22-Ago-2006; Revisado: 11-Oct-2006; Aceptado: 13-Oct-2006

Publicado On-Line: 11-Dic-2006

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Catalizadores de hierro y cobalto soportados sobre sílice aerosil 200 fueron preparados a pH = 5 y pH = 11 con la finalidad de establecer la influencia de este parámetro sobre la composición química y estructural de los catalizadores. Las pruebas de caracterización realizadas por espectroscopia infrarrojo FT sugieren que los catalizadores de cobalto sintetizados a pH = 11 presentan dos fases hidroxiladas que reaccionan entre sí para dar lugar a compuestos tipo filosilicatos de cobalto, mientras aquellos preparados a pH = 5 presentan una sola fase hidroxilada y constituyen un catalizador soportado. En el caso del hierro la formación de las fases hidroxiladas es independiente del pH. Los resultados de análisis termogravimétrico (ATG) sobre los catalizadores de cobalto sintetizados a pH = 11 sugieren la presencia de fuertes interacciones metal-soporte por efecto del pH.

Palabras Claves: Catalizadores de hierro y cobalto, Síntesis, Sílice, Influencia del pH, Caracterización

Abstract

Iron and cobalt catalysts supported on aerosil 200 silica were prepared at pH = 5 and pH = 11 with the purpose of establishing the influence of this parameter on the structural and chemical composition of the catalysts. Characterization tests performed by FT infrared spectroscopy suggest that the cobalt catalysts synthesized at pH = 11 exhibit two hydroxylated phases that react in between them to yield cobalt filosilicate compounds, while those prepared at pH = 5 exhibit only one hydroxylated phase and constitute a supported catalyst. In the iron case the formation of the hydroxylated phases is pH independent. Thermogravimetric analysis (TGA) results on the cobalt catalysts synthesized at pH = 11 suggest the presence of strong metal-support interactions due to a pH effect

Keywords: Iron and cobalt catalysts, Synthesis, Silica, Influence of pH, Characterization

1. INTRODUCCIÓN

Hace algunos años, Barbier *et al.* [1] propusieron un método de síntesis de catalizadores de cobalto soportados sobre sílice conocido como el método del amonio. Esta vía de síntesis es capaz de proveer catalizadores soportados, no porosos, con pequeño tamaño de partículas y una buena dispersión metálica, particularmente apreciados en la producción de gasolinas y diesel sintéticos a partir de la hidrogenación del monóxido de carbono [2].

El método del amonio consiste en poner en contacto sílice aerosil 200 con una solución acuosa de nitrato de cobalto (II) en un ambiente fuertemente básico (pH = 11). En esas condiciones, se forma primero el hidróxido del metal que precipita para luego formar un ión acuo-complejo en solución que reacciona con la sílice para dar lugar a la formación de

hidrosilicatos o filosilicatos de cobalto [3-5]. Estos últimos compuestos son muy estables a alta temperatura por lo que la calcinación debe ser realizada a temperaturas superiores a los 700°C para destruirlos y liberar el metal que se deposita sobre la sílice en forma de partículas metálicas muy pequeñas.

Con este método de síntesis, fueron preparados en el pasado, catalizadores de níquel soportados sobre sílice y recientemente catalizadores de hierro soportados sobre sílice [3-5].

La diferencia fundamental entre el método del amonio y el método de impregnación estriba en el valor del pH utilizado. En el método de impregnación se usa un pH ácido que es fijado por la sal precursora.

Por ejemplo: soluciones acuosas de nitratos de Fe, Co, o Ni presentan valores de pH entre 2 y 6. En esas condiciones se espera que el metal simplemente se deposite sobre la sílice y no se presenten interacciones metal-soporte. Por el contrario, pH fuertemente básicos dan lugar a la formación de compuestos químicos como los filosilicatos del metal que deben ser calcinados a alta temperatura para obtener el metal [1]. La facilidad de formación y posterior destrucción del filosilicato para formar el catalizador soportado depende de la naturaleza del precursor metálico y del pH.

En este trabajo se estudiará la influencia del pH sobre la formación de filosilicatos de hierro y cobalto a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y sucesivamente la composición químico-estructural de los catalizadores soportados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de Catalizadores

Los catalizadores fueron sintetizados utilizando el método del amonio modificado, el cual consiste en disolver las sales precursoras $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza, MERCK) en agua destilada desionizada. Se agrega la cantidad de solución amoniacal hasta llegar al pH requerido (tres o cuatro gotas de solución de hidróxido de amonio, NH_3 30%, FISCHER SCIENTIFIC COMPANY). Posteriormente se agrega un exceso de la solución de hidróxido de amonio (en el caso de la síntesis a $\text{pH}_{\text{final}} = 11$) con el fin de disolver el hidróxido precipitado. Se agrega sílice aerosil 200 (200 m^2/g Degussa) como soporte y se agita por 24 y 36 horas. Luego se seca en una estufa por 48 horas a 80°C.

2.2 Técnicas de Caracterización

Los análisis termogravimétricos (TG-DTG) se realizaron en un analizador térmico marca TA INSTRUMENTS, modelo SDT Q600 (1500°C) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un flujo de aire de 100 mL/min usando un peso promedio de 8 mg de muestra.

Los espectros infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro (IR-FT) marca PERKIN ELMER modelo 1600, usando pastillas con una relación en peso de 1:60 catalizador:KBr y un número de barrido de 500.

Los estudios de caracterización de los catalizadores sintetizados con el método del amonio fueron

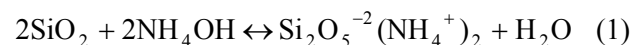
comparados con aquellos de las sustancias precursoras a fin de establecer los cambios químicos producidos durante el proceso de síntesis.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

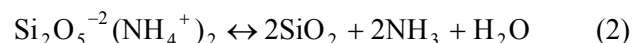
3.1 Análisis Termogravimétricos

En la Figura 1 se presentan los patrones de los análisis termogravimétricos (ATG) de la sílice sin tratar y tratada con solución amoniacal. Los patrones de descomposición térmica son muy similares, sin embargo, la masa perdida por efecto del análisis térmico proviene de sustancias diferentes. En la sílice sin tratar, el porcentaje de pérdida de masa proviene de agua de hidratación, mientras que para la sílice tratada proviene de la pérdida de amoníaco y agua.

La sílice reacciona con la solución amoniacal para dar lugar a silicato de amonio y agua de acuerdo a la ecuación (1):



Después se seca por 48 horas a 80°C y se obtiene silicato de amonio más la sílice, SiO_2 que no reaccionó, por lo que la muestra que se analiza por ATG es una mezcla en la cual el silicato de amonio se descompone de acuerdo a la reacción (2):



La pérdida de peso teórica del compuesto de partida se puede calcular de la relación:

$$\% \text{Peso} = \frac{\text{Peso}(\text{g}) (2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})}{\text{Peso}(\text{g}) (\text{Si}_2\text{O}_5^{2-} 2(\text{NH}_4^+)_2)} \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{Peso} = \frac{(2 \times 17 + 18) \text{g}}{172 \text{g}} \times 100 = 30,2\%$$

En el caso de las muestras de sílice tratada, en examen, se observa que los porcentajes de pérdida de peso son del 4,25% y 3,75% para un tiempo de contacto entre los reactivos de 24 y 36 horas respectivamente.

La diferencia entre el valor teórico y los valores experimentales obtenidos indican la presencia de una mezcla y no de silicato de amonio puro. Por otro lado, la pérdida de peso obtenida a 24 horas fue relativamente mayor que aquella a 36 horas lo que

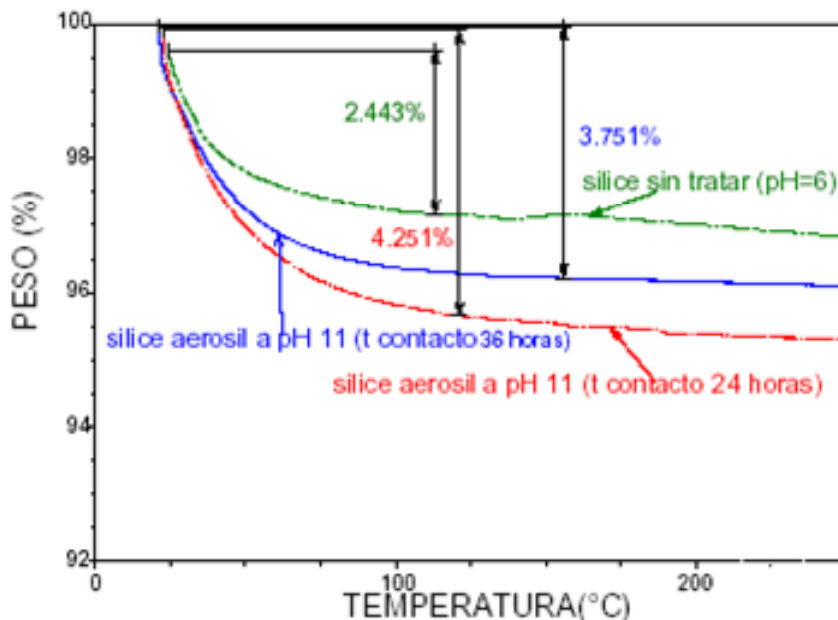


Figura 1. Termogramas en aire (100 mL/min) de la sílice sin tratar y tratada con solución de hidróxido de amonio (30% NH₃) hasta pH = 11 durante 24 y 36 horas.

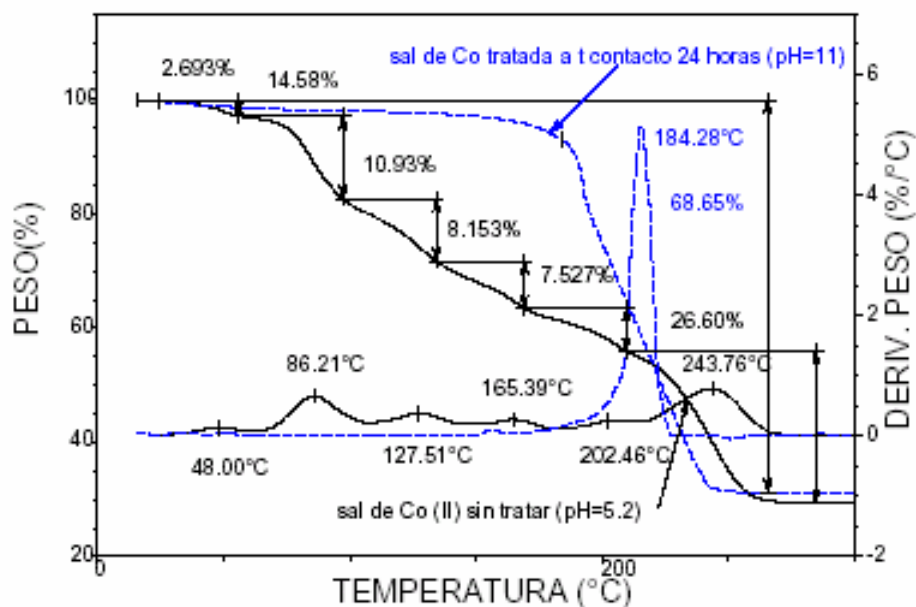


Figura 2. Termogramas (TG/DTG) en aire (100 mL/min) de la sal de Co(NO₃)₂ · 6H₂O sin tratar (pH = 5) y tratada con solución de hidróxido de amonio (pH = 11)

sugiere el establecimiento de una reacción de equilibrio. El rendimiento obtenido durante el tratamiento de la sílice con la solución de hidróxido de amonio se puede calcular con la siguiente relación:

$$\eta = (\Delta P_{\text{experimental}} / \Delta P_{\text{teórica}}) \times 100 \quad (4)$$

con ΔP igual a la pérdida de peso.

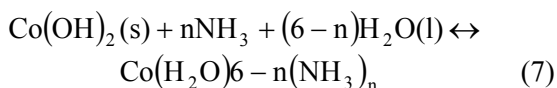
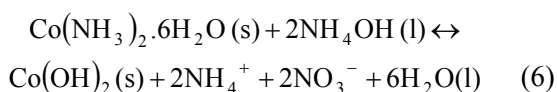
$$\eta = \left(\frac{4,25\text{g}}{30,2\text{g}} \right) \times 100 \quad (5)$$

De esta forma se puede decir que los porcentajes de sílice transformados en silicato son de 14,07% y 12,41% para 24 y 36 horas respectivamente.

En la Figura 2 se presentan los termogramas TG-DTG de la sal de cobalto (II) hexahidratada sin

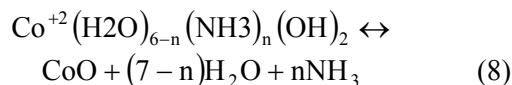
tratar (pH = 5) y tratada con el método del amonio modificado (pH = 11). Se observa que el termograma TG-DTG de la sal de nitrato de cobalto hexahidratada sin tratar, presenta un patrón de descomposición de cinco etapas hasta llegar a la formación de óxidos de cobalto estables (CoO) en la última etapa. Estos resultados son similares a los reportados por Živković *et al.* [6] para nitratos hexahidratados de metales de transición, en el cual se pierde agua en la primera y segunda etapa, agua y grupos NO₂ en la tercera y cuarta etapa, y finalmente agua en la última etapa.

La sal de cobalto (II) tratada previamente con la solución de hidróxido de amonio (pH = 11) presenta un patrón de descomposición de una sola etapa, que sugiere la formación de un hexacuo-amino complejo de cobalto (II) por efecto del ataque de la solución de hidróxido de amonio a la sal de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



(n = N° de coordinación ≤ 6)

Por otro lado, los análisis termogravimétricos presentados en la Figura 2, fueron realizados en aire, lo que permite plantear la siguiente reacción de descomposición térmica para la sal de cobalto (II) tratada con la solución de hidróxido de amonio:



Para n = 0 el porcentaje de pérdida de peso teórica puede calcularse de la ecuación (8) como:

$$\begin{aligned} \%P &= \frac{\text{Peso (g)} (7\text{H}_2\text{O})}{\text{Peso (g)} [\text{Co}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2]} \times 100 \quad (9) \\ &= \frac{(7 \times 18) \text{g}}{200 \text{g}} \times 100 = 63\% \end{aligned}$$

El porcentaje de pérdida de peso experimental fue de 68,7% que es un valor cercano al porcentaje de pérdida de peso esperado. La diferencia entre la pérdida de peso teórica y la experimental puede ser debida a un tiempo o temperatura de secado de las muestras insuficiente.

En la Figura 3 se comparan los análisis termogravimétricos del catalizador de base cobalto sintetizado con el método del amonio, para un tiempo de contacto entre los precursores de 24 horas y pH=11 con el catalizador sintetizado a pH = 5.

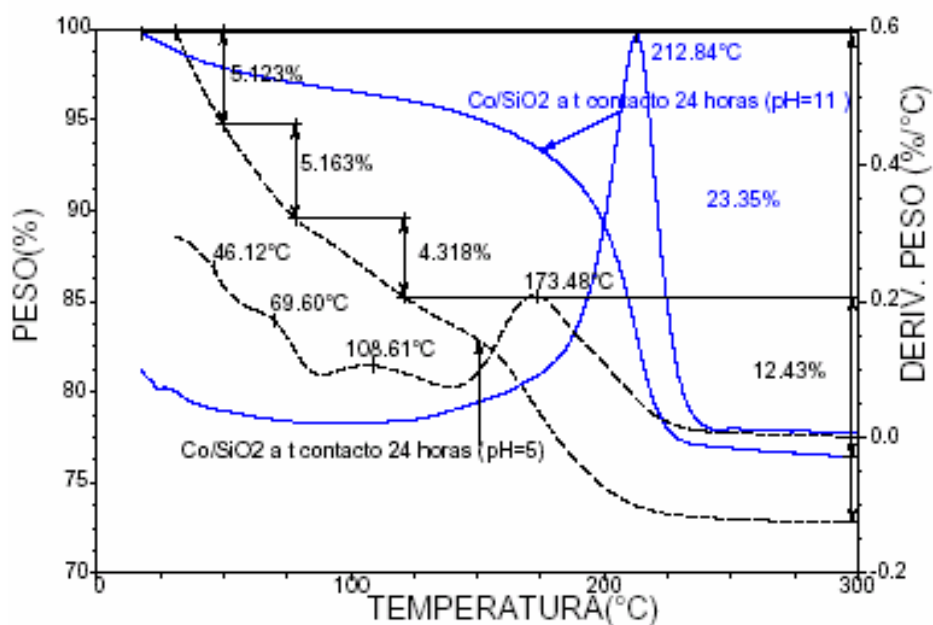


Figura 3. Termogramas (TG/DTG) en aire (100 mL/min) del catalizador de base cobalto (II) sintetizado con el método del amonio (pH = 11) y con el método de impregnación (pH = 5)

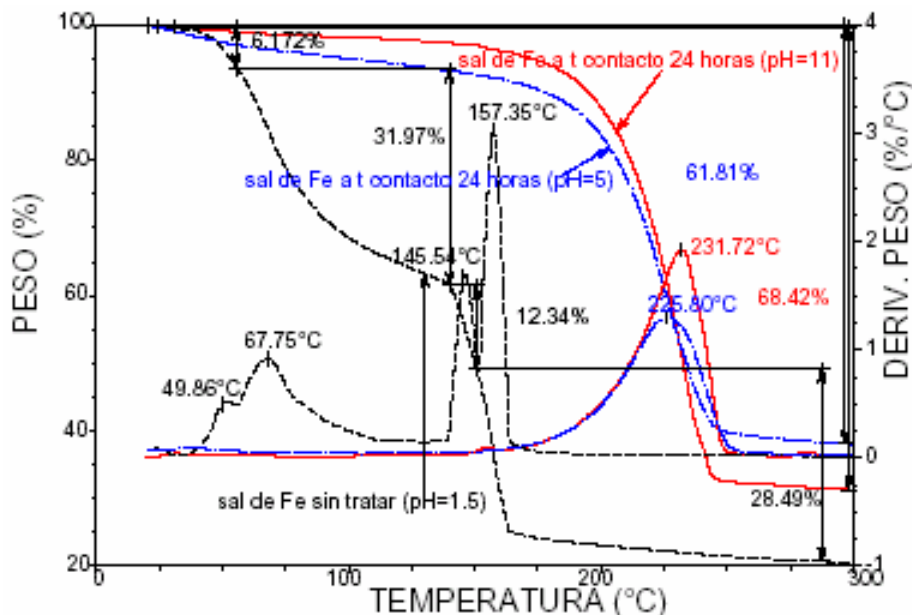
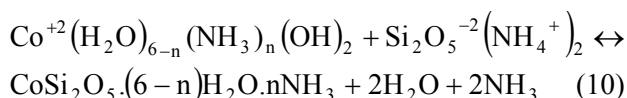
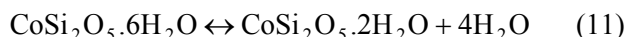


Figura 4. Termogramas (TG/DTG) en aire (100 mL/min) del nitrato de hierro noahidratado [Fe(NO₃)₃.9H₂O] sin tratar y tratado con solución de hidróxido de amonio a pH = 5 y pH = 11.

Se observa que el catalizador sintetizado a pH = 11 presenta un patrón de descomposición térmica de una sola etapa similar al patrón observado para la sal de cobalto tratada con la solución de hidróxido de amonio. Sin embargo el valor máximo de temperatura registrado en el DTG difiere en 28,6°C del valor máximo encontrado en el DTG de la sal de cobalto tratada (Figura 2) lo que sugiere que el hexacuocomplejo se encuentra anclado a la sílice y forma un nuevo compuesto de acuerdo a la siguiente ecuación:



La pérdida teórica de este filosilicato de cobalto se puede calcular a partir de la ecuación de descomposición térmica (10) para n = 0:



$$\%P = \frac{\text{Peso(g)}(6\text{H}_2\text{O})}{\text{Peso(g)}[\text{CoSi}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]} \times 100 \quad (12)$$

$$\%P = \frac{72 \text{ g}}{302 \text{ g}} \times 100 = 23,8\% \quad (13)$$

Este valor concuerda muy bien con la pérdida de peso experimental que es del 23,35%, lo que indica un rendimiento del 98,1% de acuerdo a la relación (4):

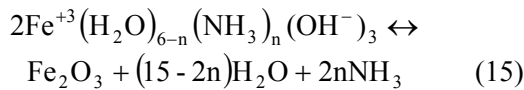
$$\eta = \left(\frac{23,35 \text{ g}}{23,8 \text{ g}} \right) \times 100 = 98,1\% \quad (14)$$

Por otro lado el catalizador de cobalto sintetizado a pH=5 presenta un patrón de descomposición térmica similar a la sal sin tratar. Este es un proceso de impregnación en el cual no se modificó el ambiente químico de la sal de partida. Se observa que en el catalizador soportado la sal se descompone mas fácilmente (a menor temperatura) que en el caso de la sal sola.

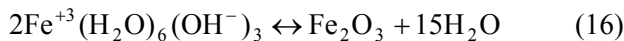
La comparación de los dos patrones de descomposición térmica generados por efecto del pH sugiere que estamos en presencia de dos catalizadores con propiedades fisico-químicas y estructurales diferentes.

En la Figura 4 se presentan los termogramas del Fe(NO₃)₃.9H₂O sin tratar y tratado con solución de hidróxido de amonio hasta alcanzar pH = 5 y pH = 11. El nitrato de hierro (III) noahidratado sin tratar (pH = 1,5) presenta un patrón de descomposición de 4 etapas. Inicialmente pierde agua fisisorbida y luego 7 moléculas de agua de hidratación. El nitrato de hierro di-hidratado resultante se descompone rápidamente en óxido férrico pasando por una etapa intermedia de formación de hidróxido férrico. En las últimas dos etapas pierde agua de hidratación y óxido de nitrógeno. Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados por Elmasry *et al.* [7].

El tratamiento de la sal de hierro (III) noahidratada con la solución de hidróxido de amonio cambia completamente el patrón de descomposición térmica. En ambos casos, para pH = 5 y pH = 11 se obtiene una sola pérdida de peso del 61% y 68% respectivamente sugiriendo que independientemente del valor de pH usado, el nitrato de hierro se transforma en un hexacuamino-complejo de hierro en forma similar al caso del cobalto (II) a pH básico. La pérdida teórica puede calcularse a partir de la siguiente ecuación de descomposición:



En el caso que la esfera de coordinación del hierro esté ocupada solo por agua (n = 0 en la ecuación 15) se puede escribir:



El porcentaje de pérdida de peso teórica puede calcularse como:

$$\begin{aligned} \%P &= \frac{\text{Peso(g)}(15\text{H}_2\text{O})}{2\text{Peso(g)}[\text{Fe}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH}^-)_3]} \times 100 \\ &= \frac{270 \text{ g}}{430 \text{ g}} \times 100 = 62,8\% \end{aligned} \quad (17)$$

El porcentaje de pérdida de peso experimental para la sal de hierro (III) tratada a pH = 5 y a pH = 11 es

de 62,8% y de 68,4%. Estos valores concuerdan muy bien con los calculados a partir de la ecuación de descomposición del hexacuamino-complejo de cobalto.

En la Figura 5 se presentan los análisis termogravimétricos (TG/DTG) de dos catalizadores de base hierro sintetizados con el método del amonio a pH = 5 y pH = 11. En ambos casos se observa el mismo patrón de descomposición térmica de dos etapas. En la primera etapa se pierde agua de fisiorción proveniente del proceso de síntesis mientras que en la segunda ocurre un proceso de descomposición similar al observado para la sal de hierro (III) tratada con la solución de hidróxido de amonio. El máximo del segundo pico del DTG se ubicó en 230°C aproximadamente y es similar a los valores encontrados para la sal de hierro tratada. Esto sugiere que el hexacuamino-complejo de hierro no reacciona con la sílice a ningún valor de pH y el termograma representa un catalizador de hierro soportado sobre sílice a diferencia del catalizador de cobalto que a pH básico reacciona con el soporte dando lugar a un filosilicato.

Los resultados obtenidos en este trabajo para los catalizadores de cobalto concuerdan con los reportados por Ernst *et al.* [8] quienes observaron la presencia de fuertes interacciones metal-soporte o la presencia de silicatos y filosilicatos de metal en catalizadores preparados en ambiente básico.

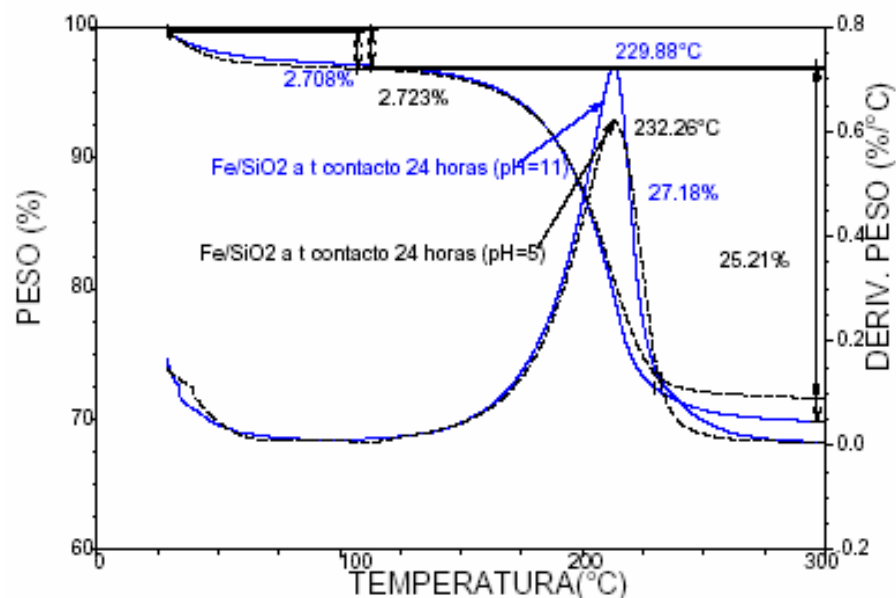


Figura 5. Termogramas (TG/DTG) en aire (100 mL/min) del catalizador de base hierro sintetizado con el método del amonio a pH = 5 y pH = 11.

Fases metálicas del tipo filosilicatos o silicatos de hierro reducibles a alta temperatura (900-1100°C), similares a las encontradas en los catalizadores de hierro reportados en este trabajo fueron reportadas por Valencia *et al.* [9] durante la preparación de catalizadores de hierro soportados sobre sílice por el método de precipitación-deposición homogénea.

La ventaja de preparar un catalizador de base hierro con este método estriba en el hecho que al destruirse el hexacoamino-complejo por efecto del aumento de temperatura, el metal se deposita en forma de pequeñas partículas sobre el soporte. Por otro lado, los compuestos de coordinación son iones grandes y ocupan un espacio definido sobre la superficie de la sílice. Al destruirse, depositan en forma ordenada en la superficie las partículas del metal. Estudios previos de XPS y microscopia electrónica realizados sobre catalizadores de base hierro sintetizados a pH = 11 indican que en los catalizadores frescos el hierro presenta un estado de oxidación (+3) el cual se mantiene aún después de someter el catalizador a un proceso reductivo a temperaturas alrededor de 500°C. A temperaturas superiores el catalizador se destruye y se obtiene un sólido con tamaño de partículas nanométricas [3, 4].

3.2 Análisis Infrarrojo FT

Los análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se realizaron sobre los catalizadores de hierro y cobalto sintetizados a pH = 5 y pH = 11. En la Figura 6 se presenta la

comparación de los espectros infrarrojo para el catalizador de base cobalto.

En la zona de alta frecuencia del espectro se puede observar que el catalizador sintetizado a pH=5 presenta una banda a 3424 cm⁻¹ asociada a los estiramientos del grupo OH asociado a la sílice. En cambio, para pH=11 se aprecia una banda a 3276 cm⁻¹ asociada a los estiramientos de los grupos OH del cobalto y un hombro que coincide con la banda de 3424 cm⁻¹ observada para el catalizador sintetizado a pH = 5. En la zona de mediana frecuencia se aprecian las mismas señales para los dos catalizadores.

En particular se pueden observar las señales correspondientes a la flexión de los grupos OH y a la vibración asimétrica del enlace N-O en 1639 cm⁻¹ y 1387 cm⁻¹ respectivamente así como las señales correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del enlace Si-O en 1108 cm⁻¹ y 809 cm⁻¹. En la región de baja frecuencia se aprecia una banda en 588 cm⁻¹ para el catalizador sintetizado a pH básico que no se observa para el catalizador sintetizado a pH ácido. Esta banda puede ser asignada a los estiramientos simétricos de los enlaces Co-O provenientes de los Co(OH)₂ que se forman por efecto del ambiente básico. Estos resultados son similares a los reportados por R. Trujillano *et al.* [10]. Estos autores reportaron en la región de alta frecuencia del espectro infrarrojo bandas características de los filosilicatos.

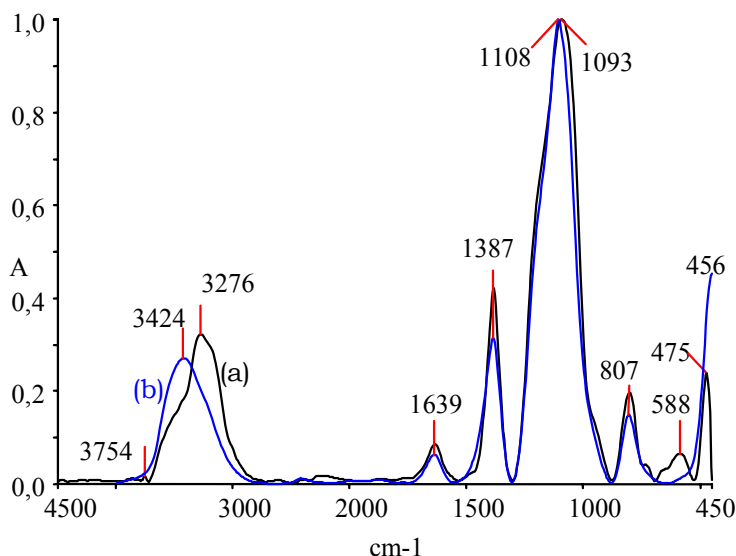


Figura 6. (a) Espectro IR del catalizador de cobalto sintetizado a pH = 11 con un tiempo de contacto de 24 horas (b) Espectro IR del catalizador de cobalto sintetizado a pH = 5 con un tiempo de contacto de 24 horas.

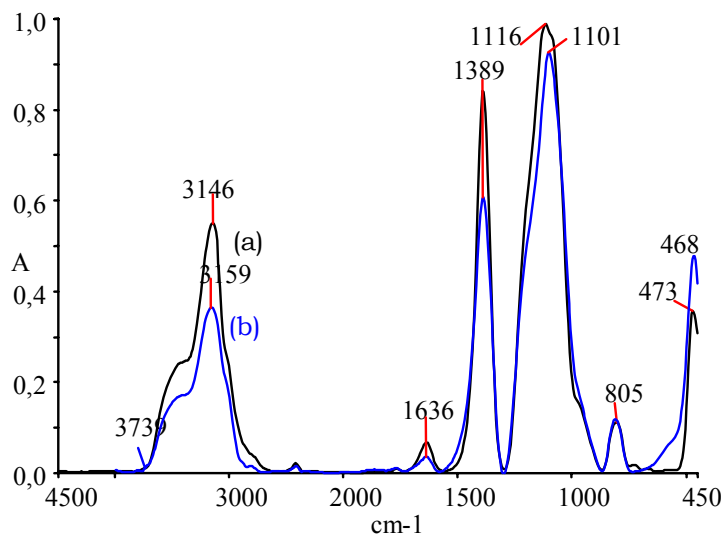


Figura 7. (a) Espectro IR del catalizador de hierro sintetizado con un tiempo de contacto de 24 horas a pH = 11 (b) Espectro IR del catalizador de hierro sintetizado con un tiempo de contacto de 24 horas a pH = 5.

En la Figura 7 se presenta la comparación del análisis infrarrojo de los catalizadores de base hierro sintetizado a pH ácido y básico. Se puede observar que los dos espectros son idénticos a excepción de un pequeño incremento en las intensidades probablemente debido a una mayor formación de hidróxidos metálicos y sucesivamente de hexacuamino-complejos de hierro producto del ambiente básico. En este caso, se puede observar en la zona de alta frecuencia (región de los OH) que para ambos valores de pH se presenta una banda correspondiente a grupos OH asociados al metal y otra de grupos OH asociados a la sílice.

Los resultados obtenidos por espectroscopia infrarrojo indican que el único catalizador afectado por efecto del pH básico es el catalizador de cobalto.

4. CONCLUSIONES

Los estudios realizados indican que los catalizadores de cobalto soportados sobre sílice preparados a pH fuertemente básico dan lugar a fuertes interacciones metal-soporte. De hecho, los espectros infrarrojo evidencian la presencia de dos fases hidroxiladas. Una correspondiente a los grupos hidroxilos asociados al metal y la otra asociada a los grupos hidroxilos de la sílice. La diferencia de temperatura observada entre los DTG de la sal de cobalto y el catalizador de cobalto permiten concluir que estas fases reaccionan entre sí para dar lugar a compuestos nuevos del tipo filosilicatos de cobalto que presentan un patrón de descomposición de dos etapas muy diferente a la sal de partida.

En el caso del hierro se observan también dos fases hidroxiladas bien sea en ambiente ácido que básico. Sin embargo no se observa una diferencia de temperatura en los máximos de DTG de la sal y el catalizador por lo que en este caso se puede concluir que las interacciones metal-soporte son débiles y características de un catalizador soportado.

Por otro lado, el hecho que durante la síntesis del catalizador de hierro se forme un acuo-complejo en cualquier ambiente químico sugiere que el catalizador sintetizado posee elevada dispersión metálica.

5. AGRADECIMIENTOS

Los Autores desean agradecer al FONACIT el financiamiento otorgado a través del proyecto S1-2000000809 para la realización de este trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] Barbier A, Hanif A, Dalmon J-A, Martin GA, *Appl. Catal. A-Gen* 1998; **168** (2): 333-343.
- [2] Loaiza-Gil A, Fontal B, Rueda F, Mendiáldua J, Casanova R, *Appl. Catal. A-Gen.* 1999; **177** (2): 193-203.
- [3] Loaiza-Gil A, Rodríguez P, Velásquez W, Gómez D, Fontal B, Reyes M, Suárez T, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 2002; **22** (1): 47-51.
- [4] Loaiza-Gil A, Olivo M, Casanova R, Mendiáldua J, Rueda F, Rodríguez A, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 2002; **22** (2): 33-39.

- [5] Loaiza-Gil A, Arenas J, Villarroel M, Imbert F, del Castillo H, Fontal B, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2005; **228** (1-2): 339-344.
- [6] Živković ŽD, Živković DT, Grujičić DB, *J. Therm. Anal.* 1998; **53** (2): 617-623.
- [7] Elmasry MAA, Gaber A, Khater EMH, *J. Therm. Anal.* 1998; **52** (2): 489-495.
- [8] Ernst B, Libs S, Chaumette P, Kiennemann A, *Appl. Catal. A-Gen.* 1999; **186** (1-2):145-168.
- [9] Valencia N, Cruz Díaz JM, de Lima Eljuri LM, Navas de Mascianglioli M, Carraquel AR, Revete F, López Zurita MJ, Delgado BA. *XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Porlamar (Venezuela), 2002 (15-21 Sept).
- [10] Trujillano R, Grimoult J, Louis C, Lambert JF. En: *Studies in Surface Science and Catalysis (12th International Congress on Catalysis)*, Vol.130 (Part B), Corma A, Melo FV, Mendioroz S, Fierro JLG (eds.). Amsterdam (Holanda): Elsevier, 2000.