



## **Reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> usando nanopartículas de ferritas Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como catalizador**

**Sarah Briceño<sup>1\*</sup>, Vicente Sagredo<sup>2</sup>, Héctor Del Castillo<sup>1</sup>**

- 1) Laboratorio de Cinética y Catálisis. Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela  
2) Laboratorio de Magnetismo. Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela

(\*) [sarahbriceno@ula.ve](mailto:sarahbriceno@ula.ve)

**Recibido:** 27/08/2009

**Revisado:** 12/11/2009

**Aceptado:** 02/12/2009

### **Resumen:**

Los catalizadores nanoestructurados de óxidos tipo espinela Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fueron preparados por el método sol-gel de autocombustión, utilizando ácido cítrico como precursor y caracterizados mediante las técnicas: Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Área superficial (BET) y Pruebas de actividad catalítica, demostrando que los catalizadores Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son eficaces para la Reducción Catalítica Selectiva de los NO<sub>x</sub>, usando un hidrocarburo como agente reductor (RCS-HC), en un rango de temperaturas de 250 - 450°C, alcanzando hasta un 40% de conversión de NO y un 100 % en la selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub>.

**Palabras clave:** RCS-HC; Ferritas; Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Sol-gel; Nanopartículas.

### **Abstract**

Nanostructured catalysts AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel type oxides (A = Co and B = Cu) were prepared by the sol-gel self-combustion method using citric acid as precursor. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Catalytic activity tests, which have proven to be effective for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> using hydrocarbon as a reducing agent (SCR-HC) in a temperature range 250 - 450 ° C, reaching up to 40% conversion of NO and 100% selectivity towards the formation of N<sub>2</sub>.

**Keywords:** SCR-HC; Ferrites, Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Sol-gel; Nanoparticles.

### **Introducción**

Actualmente la emisión de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) de los vehículos diesel es una preocupación medioambiental mayor que está en vista de los límites de aumento severos adoptados a nivel mundial. La reducción catalítica selectiva de los NO<sub>x</sub>, que usa un hidrocarburo como agente reductor (HC-SCR), se ha propuesto ampliamente como una de las técnicas prometedoras que permiten eliminar dichos óxidos<sup>1</sup>.

En los últimos años las nanopartículas de óxidos con estructura espinela, a las que se les ha incorporado metales de transición, han sido objeto de intenso estudio para sus posteriores aplicaciones industriales debido a sus propiedades magnéticas y catalíticas<sup>2</sup>. Los óxidos con estructura espinela pertenecen a una clase de óxidos complejos, de fórmula química AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, siendo A generalmente un catión divalente que ocupa un sitio tetraédrico y B un catión trivalente que ocupa un sitio

octaédrico. En general especial las ferrosespinelas, AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se utilizan como sistemas catalíticos debido a su alta estabilidad y a sus propiedades catalíticas intrínsecas. La actividad catalítica de las ferrosespinelas depende esencialmente de dos factores: El grado de sustitución de A y el grado de inversión de la espinela. Este factor señala que es posible obtener variantes de la estructura espinela distribución catiónica como la estructura de la espinela inversa B[AB]O<sub>4</sub>, donde la mitad de los cationes B ocupan sitios tetraédricos y la otra mitad ocupan sitios octaédricos junto a los cationes A<sup>2</sup>.

Este trabajo se centra en el análisis de una de las alternativas para eliminación de NO<sub>x</sub> basándose en la reducción catalítica selectiva (RCS-HC) usando un hidrocarburo como agente reductor y utilizando, nanopartículas de ferritas Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como catalizador ya que se ha reportado<sup>3-5</sup> que las mismas presentan una importante actividad catalítica para la RCS-HC.

## Parte experimental

### Preparación de catalizadores

Las nanopartículas de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0.2; 0.5$  y  $0.8$ ) se sintetizaron por el método de sol-gel de autocombustión. Los precursores utilizados para la preparación de las nanopartículas de ferritas  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0.2; 0.5$  y  $0.8$ ) fueron los siguientes,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen 98%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen 98%),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (Scharlau 99%). Utilizando una relación molar 1:2 [Co(II)-Cu(II):Fe(III)], el ácido cítrico fue agregado en una relación 1:1 con respecto a la suma de cada uno de los metales en etanol.

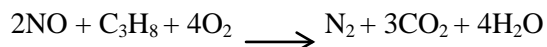
La solución ácida fue neutralizada con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , hasta llevarlo a un pH 7. Luego de obtener una mezcla homogénea esta solución se procedió a calentar en un sistema de reflujo a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas, para luego llevarla a un vaso precipitado y se calentó a  $80^\circ\text{C}$  con agitación constante hasta la formación del gel, este luego fue secado por 24 horas en un horno a  $105^\circ\text{C}$ . Posteriormente el sólido se sometió a una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , en una mufla, hasta  $500^\circ\text{C}$  por dos horas, ocurriendo la combustión a los  $250^\circ\text{C}$  aproximadamente, para posteriormente caracterizar cada uno de los sólidos<sup>6</sup>.

### Caracterización de catalizadores

El equipo a utilizar para obtener los patrones de difracción de rayos-X fue un difractómetro de polvo con goniómetro, Phillips PW-1250. Los análisis de Microscopia electrónica de barrido se hicieron utilizando un Microscopio HITACHI S-2500, sonda de Microanálisis EDX KEVEX tipo Delta III. Las áreas superficiales BET de los catalizadores, se obtuvieron utilizando un sistema de adsorción de gases ASAP 2010 de Micromeritics. Para ello se realizó un pre-tratamiento a  $500^\circ\text{C}$  a una cantidad de muestra de 0,1500g por aproximadamente 6 horas. La composición de los gases de entrada y salida fue analizada con un espectrómetro de masas marca PFEIFFER VACUUM Omnistar™ GSD 301 O3 controlado por un software Quadstar™ 422 con capacidad de análisis cuantitativos. Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión MET, se observaron en un microscopio de luz de alta resolución (Polyvar Reichert-Jung) y un microscopio electrónico de transmisión (Hitachi H-7000).

### Estudios catalíticos

El test catalítico consistió en pasar una mezcla de reacción con un flujo total de 18 ml/min a través del lecho catalítico. La mezcla de reacción está formada por los siguientes gases:  $\text{C}_3\text{H}_8$ : 2000 ppm,  $\text{O}_2$ : 5%,  $\text{NO}$ : 1000 ppm y Helio-gas como balance. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



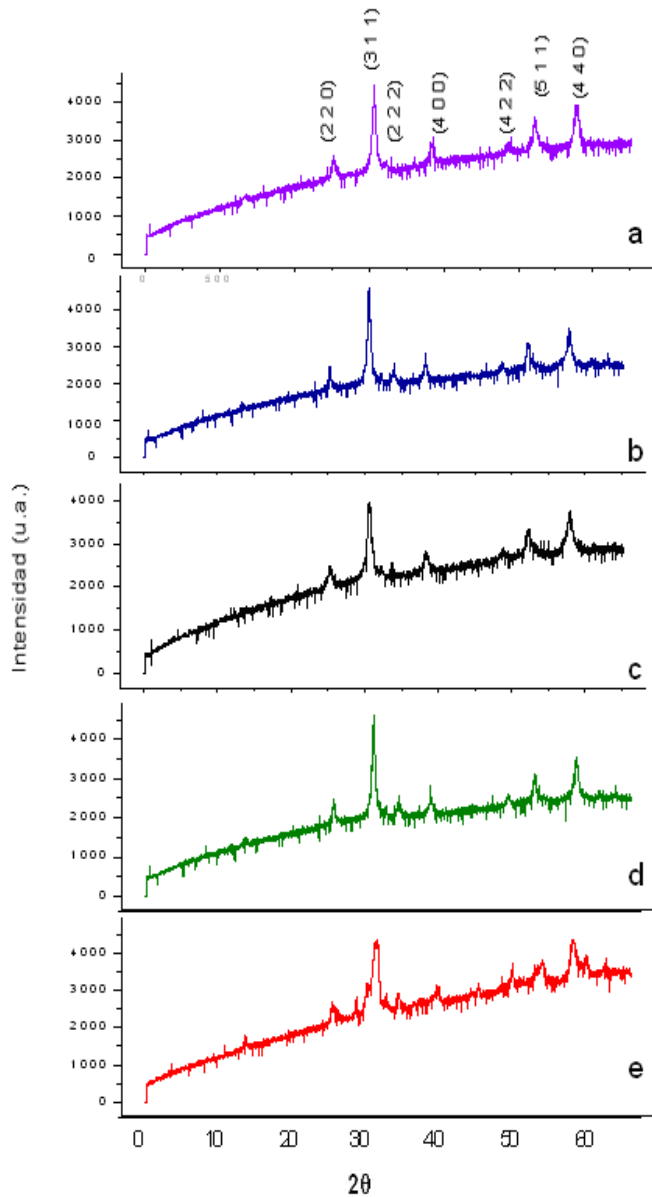
Se utilizó una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $600^\circ\text{C}$ . Previamente se colocó una masa de catalizador con un peso aproximado de 100 mg dentro del reactor de cuarzo en forma de U, con una atmósfera de oxígeno a un flujo de 10 ml/min y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $500^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Para seguir el curso de los gases producidos durante la reacción se utilizó un espectrómetro de masas marca PFEIFFER VACUUM Omnistar™ GSD 301 O3 controlado por un software Quadstar™ 422 con capacidad de análisis cuantitativos, que fue operado en la modalidad de detección de concentraciones múltiples MCD, en la que se miden las secuencias de concentraciones de los gases de reacción tales como:  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{N}_2$  en función de los ciclos.

## Resultados y discusión

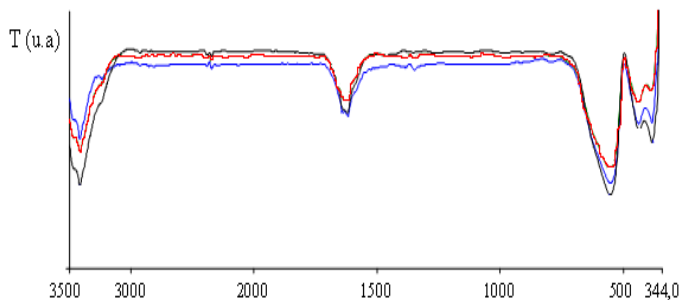
En la figura 1 se muestran los difractogramas de los sólidos obtenidos por método Sol-Gel de forma secuenciada, en el eje de ordenadas se representan los valores de intensidades relativas en unidades arbitrarias (u.a). En general para todos los sólidos sintetizados se evidencia, señales definidas y de mediana intensidad, indicando que las ferritas presentan cierta cristalinidad, con respecto al patrón reportado en [6].

Los difractogramas de la figura 1 corresponden a sólidos de tipo ferríticos, observándose la presencia de fase magnetita (M) como fase mayoritaria absoluta, aunque se hace notar la presencia de Goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) y de Thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) como impurezas (G y T)<sup>7</sup>.

Los espectros FTIR para los sólidos sintetizados por el método sol-gel de autocombustión se realizaron en el intervalo de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $340\text{ cm}^{-1}$ . En los espectros de la Figura 2, se observan las bandas de absorción principales para tres de los compuestos preparados, las cuales son características de las ferritas con estructura de espinela<sup>4</sup>. En las ferritas los iones metálicos se encuentran ocupando dos tipos de sitios en la estructura cristalina, sitios tetraédricos y sitios octaédricos. Las bandas de absorción observadas en  $558,66\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión de los enlaces M – O en los sitios tetraédricos, mientras que las bandas de absorción a  $381,48\text{ cm}^{-1}$  se le atribuyen a la vibración de tensión M – O en los sitios octaédricos. Esto explica que el modo de vibración normal en los sitios tetraédricos es más alto que en los sitios octaédricos, debido a que la longitud de los enlaces en los centros tetraédricos es más corta que para sus homólogos octaédricos donde la longitud de los enlaces M – O es más larga. En esta figura también se observa una banda de absorción en  $439,40\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a enlaces M – O de otras fases presentes<sup>4</sup>.



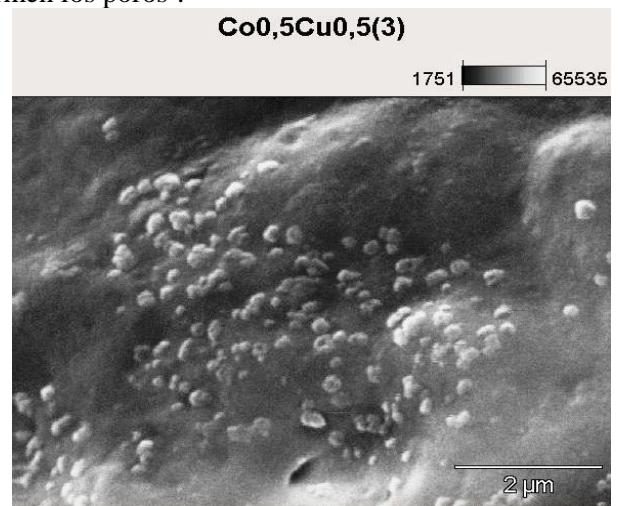
**Figura 1:** Patrones de difracción de las nanopartículas de a.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , b.  $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , c.  $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , d.  $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y e.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$



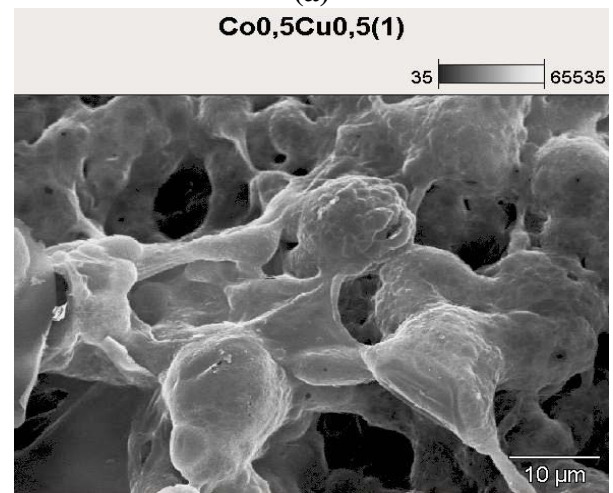
**Figura 2:** Espectros FTIR de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (azul) y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (negro) y  $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (rojo)

Otras bandas de absorción notables son las que se observan entre  $1640,15 - 1622,59 \text{ cm}^{-1}$  las cuales son atribuidas a las vibraciones de tensión asimétrica – simétrica de los grupos carboxílicos que se forman a partir de los combustibles orgánicos posterior a la combustión y es que a temperaturas de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  no son totalmente destruidos. Una tercera banda, ancha por encima de los  $3400 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tensión O-H que pertenecen al agua fisisorbida del ambiente, ya que las ferritas-polvo son bastante higroscópicas<sup>5</sup>.

Las imágenes MEB de las figura 3, muestran la presencia de conglomerados esponjosos y porosos el pequeño tamaño de las partículas hacen que se formen fácilmente los conglomerados de partículas muy pequeñas, además la humedad atmosférica hace que este efecto aumente, los conglomerados porosos que se observan en la figura 3(a), se deben a la enérgica y rápida formación de gases durante el proceso de combustión esto permite que se formen los poros<sup>6</sup>.



(a)



(b)

**Figura 3:** Imágenes MEB de  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

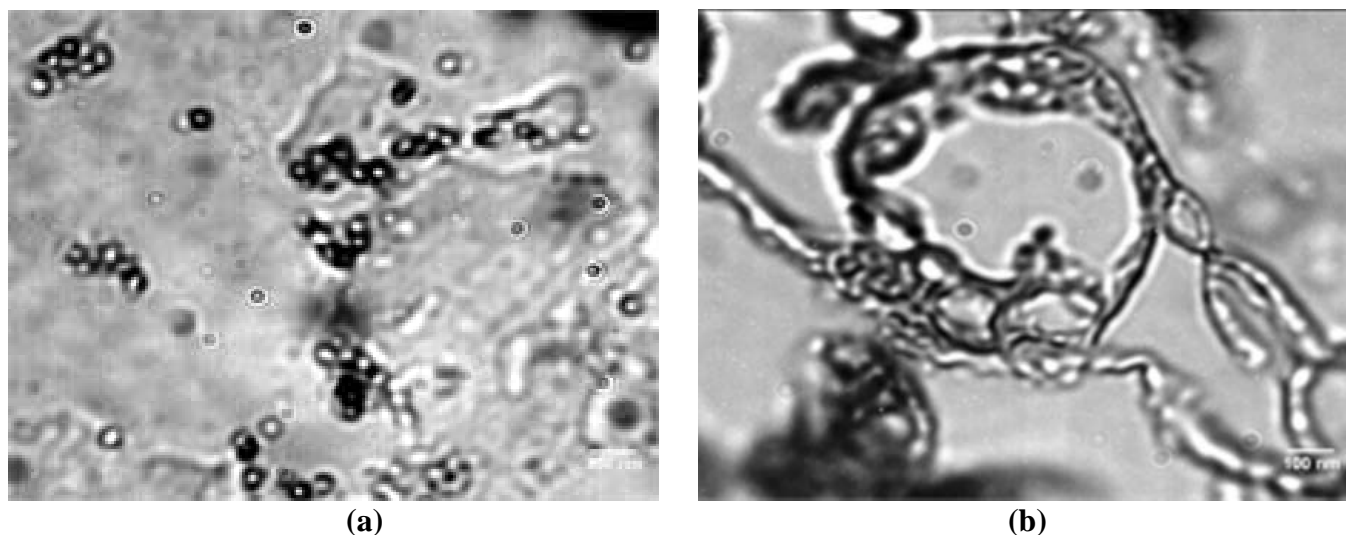
A partir de la figura 3(b) se realizó un análisis morfológico de los catalizadores sintetizados y se logró establecer un valor aproximado del tamaño de las partículas entre 100 y 200 nm.

Para observar y determinar con mayor precisión el tamaño de las nanopartículas fue necesario tomar imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET), tal como se puede ver en la figura 4.

En la tabla I, se presentan los valores obtenidos para el tamaño promedio del sistema de ferritas  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  utilizando la técnica de MET, evidenciándose que en efecto, las ferritas preparadas en este trabajo son partículas nanométricas, y como se puede ver en la figura 4 (a) estas

son de forma esférica y se encuentran conectadas formando una especie de “cadenas” figura 4 (b).

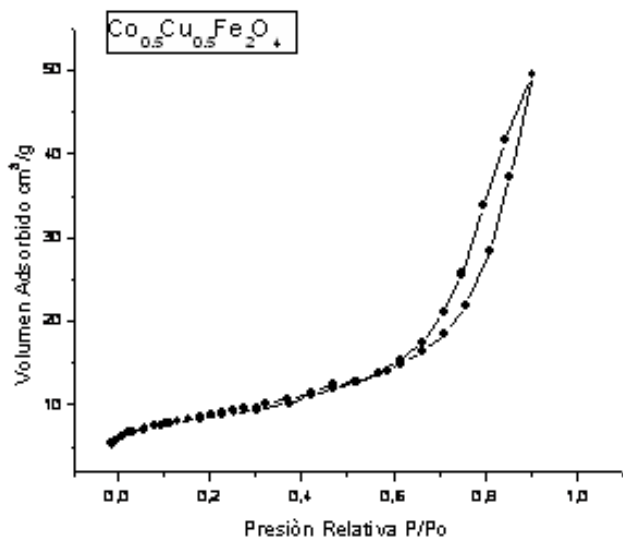
Los resultados del área superficial por el método BET se muestran en la Tabla I, a partir de estos resultados se puede observar que el área superficial de las nanopartículas de ferritas es superior e incluso llega a ser el doble para las ferritas mixtas de Cu y Co, lo que podría favorecer la reducción catalítica al ofrecer una mayor superficie de contacto donde se lleve a cabo la reacción. En la tabla II también se reportan los radios medios de poro para cada una de las ferritas, observándose que al contrario del área superficial en este caso el radio de poro medio es considerablemente menor para las ferritas mixtas de Cu y Co.



**Figura 4:** Imágenes MET de (a)  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y (b)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

**Tabla I:** Área superficial, radio medio de poro y tamaño promedio de las partículas obtenidos de las nanopartículas preparadas por el método sol – gel de autocombustión

Muestra	BET-Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Radio medio de poro (nm)	Tamaño promedio (nm)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	20,7	13.7	37,5
$\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	39. 8	3.9	27,2
$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	30,3	8.2	44,4
$\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	40.0	5.2	32,6
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	12,7	10.7	48,0

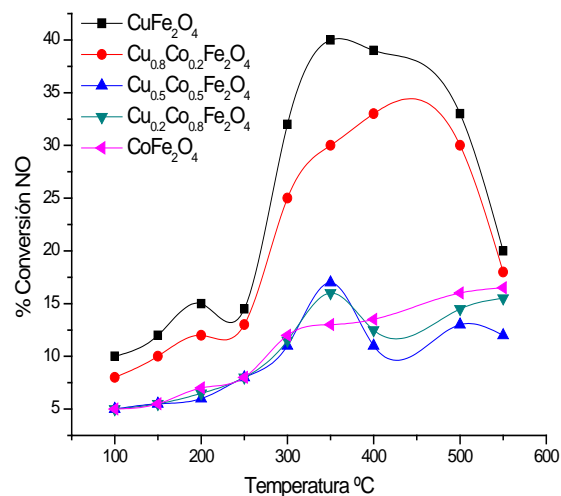
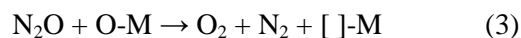
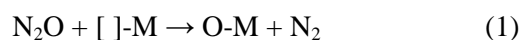


**Figura 5:** Isoterma de adsorción de la ferrita  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

En la figura 5 se presenta la isoterma de adsorción de la ferrita de  $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizada por el método sol-gel de autocombustión. A partir de la figura 5 se evidencia que las isotermas para estos materiales son del tipo II a presiones parciales menores a 0,3 que corresponden a la presencia de microporosidad, mientras que a presiones parciales mayores a 0,3 se distinguen lazos de histeresis en todas ellas, esto se debe probablemente a la presencia de mesoporosidad. En general la isoterma tipo II corresponde a sólidos con poca porosidad<sup>10</sup>.

#### Actividad y Selectividad

Es generalmente aceptado que los sitios vacantes que ocupan posiciones superficiales son los responsables de la descomposición del óxido nitroso. La descomposición de óxido nitroso ocurre principalmente de tres pasos: (1) la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$ , debido a la presencia de un sitio vacante ( $[\ ]\text{-H}$ ) y el oxígeno adsorbido en la superficie (OM), desorción de la superficie de oxígeno por la combinación con otro átomo de oxígeno como gas de  $\text{O}_2$  a la fase (2) o por reacción directa con otra molécula de  $\text{N}_2\text{O}$  (3). Los pasos (1) y (3) pueden ser irreversibles, mientras que (2) es reversible<sup>3</sup>.



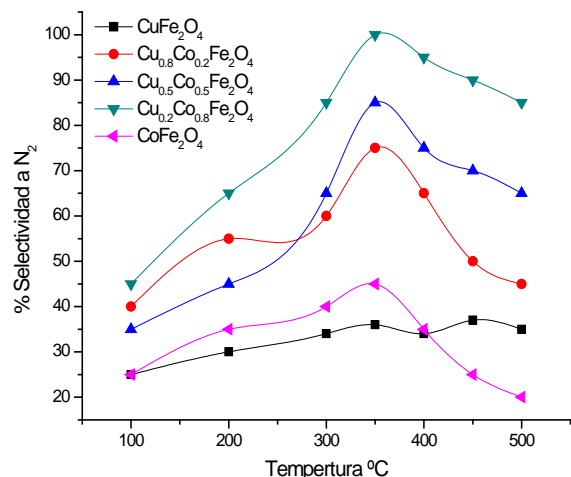
**Figura 6:** % Conversión de NO en función de la temperatura para las nanopartículas de ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

En la figura 6 se comprueba que las nanopartículas de ferritas,  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , son capaces de reducir el NO en una mezcla de gases, en un rango de temperatura de 250 a 550 °C, y alcanzar hasta un 40% de conversión, siendo esta relevante para su futura aplicación en la industria como catalizador. La mayor actividad catalítica se alcanzó en las muestras de la siguiente forma:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Estos resultados indican claramente que la contribución de las especies de cobalto en la formación de fase de ferrita mixta cobalto-cobre va acompañada de una reducción significativa de la actividad en el catalizador de la ferrita de cobalto. Así, esta disminución mensurable en la actividad catalítica de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  debido a la presencia de  $\text{CoO}$ , podría ser atribuida a una conversión de una parte de la actividad catalítica en fase de cobre de la ferrita de cobalto a la fase de la mezcla de cobre de ferrita<sup>8</sup>. La diferencia en la actividad catalítica para la reducción catalítica selectiva de NO, de las muestras puede explicarse debido a la naturaleza del calor de formación de las ferritas:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

La escasa actividad catalítica de las ferritas  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  para la RCS HC, podría estar ligada a la dificultad de las moléculas de reactivos, de alcanzar los sitios activos de la ferrita. Este tipo de selectividad ocurre cuando las moléculas de reactivo poseen diámetros cinéticos muy grandes en relación al diámetro de poro de la ferrita, tal como lo podemos ver en la tabla II, el tamaño de poro medio de las ferritas se encuentra entre 3.9 y 13 nm. En consecuencia es probable que el reactivo

no difunda, o lo haga muy lentamente, al interior del sistema poroso y por tanto no tiene acceso a los sitios catalíticamente activos. En estas circunstancias, estas moléculas tienen conversiones muy bajas y este tipo de selectividad se conoce como Selectividad al tamaño molecular<sup>10</sup>.



**Figura 7:** % Selectividad a N<sub>2</sub> en función de la temperatura para las nanopartículas de ferritas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

En la figura 7 los porcentajes de selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub> se alcanzaron en las muestras manteniendo el siguiente orden: Cu<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > Co<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > Cu<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La ferrita Cu<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es la que alcanza un mayor porcentaje de selectividad, siendo estos resultados consistentes con las medidas de área superficial de la tabla I, ya que según los resultados obtenidos mientras mayor es el área superficial de la ferrita, mayor es el porcentaje de selectividad a N<sub>2</sub> que se alcanza para la RCS-HC.

Por otra parte en la tabla I también se puede ver que la ferrita Cu<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, es la que posee el menor radio medio de poro (3.9 nm), por lo que se presume que este parámetro podría estar jugando un papel importante en el porcentaje de selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub> de esta ferrita en particular, esta selectividad es conocida como “geométrica o de forma” y esta determinada por las dimensiones de los poros de la estructura de la ferrita y de las moléculas que intentan difundir hacia el exterior. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de las moléculas más pequeñas, en este caso en N<sub>2</sub>. [10]

## Conclusiones

Las nanopartículas de ferritas Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son activas para la RCS-HC, en un rango de temperatura entre 250 y 500 °C, alcanzando una conversión de NO máxima de 40%, para la ferrita de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y una selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub> de hasta un 100% a 350 °C para la ferrita de Cu<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, encontrándose que la selectividad al tamaño molecular y la selectividad geométrica, son en este caso las propiedades que determinan las actividad catalítica del sistema de nanopartículas de ferritas Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## Agradecimiento

Gracias al CDCHT – ULA por el financiamiento del proyecto C- 1631-05-05-F

## Referencias

- Jiang J. A facile method to the Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline via a refluxing route in ethylene glycol. **Materials Letters**, **61**, 3239-3242 (2007).
- Gómez-García MA, Pitchon V, Kiennemann A. Pollution by nitrogen oxides. **Environment International**, **31**, 445-467 (2005).
- Fino D, Russo N, Saracco G, Specchia V. CNG engines exhaust gas treatment via Pd-Spinel-type-oxide catalysts. **Catalysis Today**, **117(4)**, 559-563 (2006).
- Fino D, Russo N, Saracco G, Specchia V. Catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides. **J. Catalysis**, **242**, 38-47 (2006).
- Fino D, Russo N, Saracco G, Specchia V. Removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot over catalytic traps based on spinel-type oxides. **Powder Technology**, **180**, 74-78 (2008).
- Yue Z, Zhou J, Li L, Zhang H, Gui Z. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method. **J. Magnetism and Magnetic Materials**, **208**, 55-60 (2000).
- Prieto F, García G. Síntesis y Caracterización de Ferritas de Manganeso por vía Hidroquímica. **Rev. Lat. Met. Mat.**, **27**, 95-105 (2007).
- El-Shobaky H, Mokhtar M. Effect of Li<sub>2</sub>O and CoO-doping of CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system on its surface and catalytic properties. **Applied Surface Science**, **253**, 9407-9413 (2007).
- Mathew T, S. Shylesha, S.N. Reddy, C.P. Sebastiana, S. Redistribution of cations amongst different lattice sites in Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrosinels during alkylation: magnetic study. **Catalysis Letters**, **93**, 3-4 (2004).
- Giannetto G. Zeolitas. Editorial Innovación Tecnológica, UCV. 2da Edición. Caracas, Venezuela. (2000).