

CIENCIA 22 (Número Especial), 21 - 28, 2014
Maracaibo, Venezuela

Quimisorción reactiva de H₂S sobre una sílice mesoporosa impregnada con vanadio

María Markovich, Eduardo González y Alexander Moronta*

Instituto de Superficies y Catálisis "Prof. Eduardo Choren" (INSUC), Universidad del Zulia,
Facultad de Ingeniería, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 28-01-14 Aceptado: 09-05-14

Resumen

El gas natural es una fuente alternativa de energía que puede ser usado como combustible o como materia prima para la producción de gas de síntesis e hidrógeno. Sin embargo, se pueden encontrar cantidades significativas de compuestos indeseables, especialmente sulfuro de hidrógeno, el cual genera emisiones contaminantes al ambiente. El objetivo de este trabajo fue desarrollar un sistema para eliminar H₂S a temperatura ambiente. Se sintetizó una sílice mesoporosa (MSU) y se impregnó con contenidos de vanadio de 1, 5, 10, 15 y 20% en peso. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada y adsorción/desorción de N₂ usando el método BET. El soporte MSU no mostró capacidad de remoción de H₂S, sin embargo la adición de vanadio incrementó la capacidad de remoción. El sólido más activo fue 20V/MSU (23,5 mg H₂S/g). La capacidad de retención en los materiales dependió fuertemente del sistema de poros, así como también de la distribución de la fase activa dentro de material poroso y del tamaño de las partículas del óxido de metal.

Palabras claves: sílice mesoporosa, remoción de H₂S, vanadio.

Reactive H₂S chemisorption over a mesoporous silica impregnated with vanadium

Abstract

Natural gas, a valuable energy carrier, can be used as a fuel or as a raw material for the production of synthesis gas and hydrogen. However, significant quantities of undesirable contaminants, especially hydrogen sulfide (H₂S), generate harmful environmental emissions. The objective of this work was to develop a removal system for H₂S at room temperature. A mesoporous silica (MSU) was synthesized and impregnated with vanadium contents of 1, 5, 10, 15 and 20 wt.%. The obtained solids were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, temperature programmed reduction and N₂ adsorption/desorption, using the BET method. The MSU support did not show activity for H₂S removal, nevertheless the addition of vanadium increased the removal performance. The most active solid was 20V/MSU (23.5 mg H₂S/g). The removal capacity of the obtained materials strongly depended on the pore system as well as the well-proportioned distribution of the active phase inside the porous material and the size of metal oxide particles.

Key words: H₂S removal, mesoporous silica, vanadium.

* Autor para la correspondencia: ajmoronta@gmail.com

Introducción

El sulfuro de hidrógeno y otros compuestos contentivos de azufre pueden ser encontrados en el gas natural así como también en la materia prima de importantes procesos industriales de hidrocarburos (1). El H₂S es considerado como uno de los gases más nocivos para la atmósfera (2). Su eliminación del gas natural es particularmente importante por razones de salud, problemas de olor y de seguridad; adicionalmente el H₂S causa corrosión de las tuberías, lo cual limita la vida útil de la plantas y puede causar el envenenamiento de muchos catalizadores industriales (3). Se han desarrollado muchos métodos a través de los años para eliminar H₂S a partir de emisiones gaseosas, siendo el proceso Claus el más utilizado para la recuperación de azufre (4). Este método sin embargo, presenta ciertas desventajas para el tratamiento del gas natural debido a que requiere mucha inversión en costos operacionales (por ejemplo: reactivos especiales, equipos anticorrosivos, altas presiones y temperaturas).

Debido a la afinidad del H₂S por cationes metálicos, se utiliza la reacción química sobre superficies sólidas como técnica eficiente para eliminar el H₂S del gas natural. El cobre y el zinc han sido clasificados como los metales más favorables para la retención de H₂S (5, 6). Sin embargo, no se han reportado en la literatura muchos estudios que involucren la reacción superficial sobre materiales mesoporosos impregnados con óxido de vanadio (7, 8). En este sentido, el objetivo de este trabajo fue sintetizar, caracterizar y evaluar el desempeño reactivo de una sílice mesoporosa impregnada con diferentes contenidos de vanadio.

Materiales y métodos

El material MSU-1 (de ahora en adelante denotado como MSU) fue preparado a partir de un surfactante no iónico Brij C-10

(Aldrich Chemical Company, 99%) y tetraetilortosilicato (TEOS, Acros Organic, 98%) como fuente de silicio. Para la preparación de 12 g de sólido, se mezclaron 510 mL de agua desionizada y 46,1 g de Brij C-10, manteniendo la mezcla en agitación durante 3 h. Culminado este tiempo, se agregaron 99,7 mL de TEOS a la solución y siguió en agitación a temperatura ambiente por 24 h. Posteriormente, se separó el sólido resultante por filtración y se lavó con abundante agua desionizada para eliminar el exceso de surfactante. El sólido obtenido se secó a 75°C por 24 h y se calcinó a 550°C por 15 h usando una rampa de 1°C/min. El soporte fue impregnado a humedad incipiente con una solución acuosa de metavanadato de amonio (NH₄VO₃, Fluka 99%). El contenido de vanadio fue de 1, 5, 10, 15 y 20%. Posteriormente, se calcinaron a 500°C por 4 h con una rampa de calentamiento de 1°C/min. Los sólidos derivados a partir del material de partida fueron identificados de acuerdo al contenido de vanadio, por ejemplo, el sólido 10V/MSU indica que el soporte de sílice fue impregnado con 10% de vanadio.

La composición química de los sólidos preparados se estudió por fluorescencia de rayos X, usando un espectrómetro dispersivo de energía de alta sensibilidad Shimadzu EDX-700 HS, operando a 50 kV y 30 mA.

Las características texturales del material MSU y sus derivados impregnados con vanadio fueron evaluadas mediante las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C, utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2010. La superficie de los sólidos fue sometida a un proceso de desgasificación a 300°C y a 0,13 Pa por 2 h antes de las mediciones. Se calculó el área BET en la porción lineal de la isoterma. El volumen total de poro (V_t) fue determinado por el método de punto simple a una presión relativa cercana a la unidad y la distribución de tamaño de poro promedio se calculó por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) en la rama de adsorción.

La cristalinidad se determinó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Bruker D8 Focus, trabajando a 40 kW y 40 mA a una velocidad de barrido de 2 min^{-1} , usando la radiación Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La corrida se realizó a un ángulo de 2θ desde 2° hasta 70° . La identificación de las especies metálicas en la muestra se realizó por medio de un análisis cualitativo por búsqueda y comparación entre el difractograma experimental y las fases incluidas en la base de datos del *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

El perfil de reducción de las especies metálicas en superficie se obtuvo mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) en una línea construida en acero inoxidable acoplada a un detector de conductividad térmica. Se colocaron 50 mg de muestra en un reactor de cuarzo en forma de U y se calentó hasta 120°C en flujo de Ar de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ por 1 h y luego se enfrió a temperatura ambiente. Luego el flujo fue cambiado a $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 (5%)/Ar. La temperatura fue incrementada desde temperatura ambiente hasta 700°C .

Para la obtención de las curvas de ruptura de H_2S se realizaron experimentos dinámicos en una línea de reacción construida en acero inoxidable, trabajando a temperatura ambiente. El reactor consistió de un tubo Pyrex en forma de U de 6 mm de d.e y 4 mm de d.i. El reactor fue cargado con 200 mg de muestra previamente calcinada. Se hizo pasar una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ (5% H_2S) a través de la muestra a una velocidad de flujo de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$, y a la salida del reactor la mezcla gaseosa fue diluida (100X) con aire antes de entrar al sensor/detector de H_2S . La velocidad espacial (GHSV) del experimento fue de 586 h^{-1} . La concentración al tiempo de ruptura de H_2S fue seguida utilizando un sensor Intersacan LD-17 (sistema de monitoreo continuo). El experimento fue detenido a una concentración de 100 ppm.

La capacidad de retención de cada sólido, basada en los mg de H_2S por gramo de material (X/M), fue calculada por integración del área bajo la curva, a partir de la concentración a la entrada del gas, la velocidad de flujo, el tiempo de ruptura y la masa del sólido, utilizando la ecuación 1:

$$X/M = \left(\frac{Q \cdot MW}{W \cdot V_M} \right) \left(C_0 \cdot T_s - \int_0^{T_s} C(t) dt \right) \quad [1]$$

donde: Q es el flujo a la entrada (m^3/s), MW es el peso molecular del H_2S ($34,06 \text{ g/mol}$), W es la masa del sólido (g), V_M es el volumen molar del gas ($22,4 \text{ cm}^3/\text{mmol}$), C_0 es la concentración de H_2S a la entrada (ppm), $C(t)$, es la concentración a la salida y T_s es el tiempo de saturación a 100 ppm de H_2S . Para cada muestra, el experimento se repitió dos veces. Las capacidades de remoción determinadas se correlacionaron en 5%.

Resultados y discusión

La composición química de la sílice mesoporosa y sus derivados impregnados con diferentes contenidos de vanadio se presenta en la tabla 1. El soporte MSU está principalmente constituido de SiO_2 y luego de la incorporación de vanadio se confirma que el contenido se correlaciona muy bien con los valores esperados.

Las características texturales de la sílice y sus muestras impregnadas con vanadio se evaluaron a partir de las isothermas de adsorción de N_2 (figura 1). La isoterma de adsorción-desorción del soporte MSU antes de la impregnación con vanadio, muestra una isoterma del tipo IV con un lazo de histéresis del tipo H2 a bajas presiones relativas (0,4-0,6). El tipo de isoterma es característico de sólidos mesoporosos y provee información importante acerca de la estructura mesoporosa (9). Según la clasificación de la IUPAC el lazo de histéresis H2 corresponde a sólidos mesoporosos con canales cuasi cilíndricos o de agregados consolidados o

Tabla 1
Composición química (%p/p) y parámetros estructurales de la sílice mesoporosa y sus derivados impregnados con vanadio

Muestra	%SiO ₂	%V ₂ O ₅ (%V)	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
MSU	100	-	665	1,25
1V/MSU	98,1	1,9 (1,0)	511	1,02
5V/MSU	90,7	9,3 (5,2)	439	0,86
10V/MSU	82,1	17,9 (10,0)	335	0,74
15V/MSU	73,6	26,4 (14,8)	285	0,62
20V/MSU	67,3	32,7 (18,3)	278	0,64

Los valores entre paréntesis representan el porcentaje de vanadio incorporado.

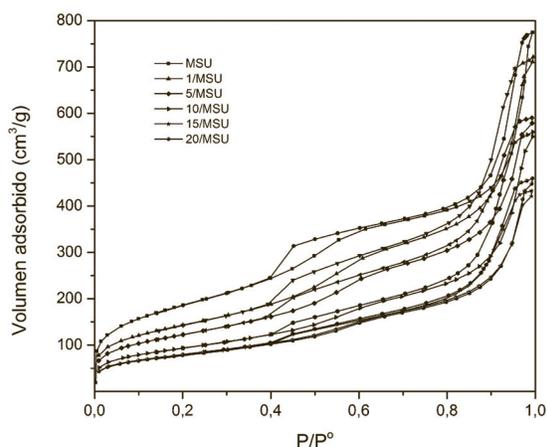


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción para MSU y V/MSU.

aglomerados no consolidados de partículas esféricas de forma y tamaño no uniforme que tienen cierta geometría. Luego de impregnación con vanadio se aprecia una drástica disminución en la adsorción a medida que se incrementa el contenido de vanadio. Luego de la impregnación con vanadio la isoterma del soporte MSU cambia su forma, debido al bloqueo parcial de los poros (5, 6) o por un colapso parcial de la estructura porosa (10).

A partir de las isotermas de adsorción de MSU y sus derivados impregnados con vanadio, se determinó el área y el volumen

de poro, (tabla 1). El área y el volumen de poro del soporte MSU decrecen considerablemente después de la incorporación de vanadio, en 23%, 34%, 50%, 57% y 58% de reducción del área de MSU a contenidos de vanadio de 1, 5, 10, 15 y 20%, debido a las razones previamente discutidas. Este comportamiento indica que a contenidos por encima de 10% de vanadio la estructura porosa soporte MSU casi colapsa debido al incremento del tamaño de las partículas, las cuales taponan (parcial o totalmente) la entrada de los poros.

El soporte MSU presentó una distribución de tamaño de poro (DTP), característica de un sistema micro-mesoporoso; luego de la impregnación, la DTP cambió significativamente para bajos y altos contenidos de metal, debido al bloqueo del sistema poros. Para la muestra MSU se observó una distribución estrecha de tamaño de poro entre 2 y 6 nm, abarcando una región de pequeños mesoporos, mientras que para sus derivados impregnados hubo un ligero desplazamiento de los picos hacia la izquierda lo cual indica un decrecimiento de la población de poros de mayor tamaño (3,5 – 6,0 nm). La observación anterior indica que las partículas de metal impregnado en las muestras se sitúan en los poros de mayor diámetro (10).

La figura 2 muestra los patrones de XRD a alto ángulo de la muestra MSU y sus derivados. El soporte presentó una única señal amplia en la región de 15-30° atribuida a la presencia de sílice amorfa (11). Las muestras impregnadas con bajo contenido de vanadio (1 y 5%) no presentan señales apreciables atribuidas a vanadio, lo cual indica una muy buena dispersión del metal. Para contenidos de vanadio por encima del 10% se aprecian señales de difracción a 16°, 20°, 26°, 31°, 34° y 47°, que corresponde a los planos cristalográficos (200), (001), (201), (400), (310) y (600) de especies de V_2O_5 con un sistema cristalino ortorrómbico, cuyos parámetros de celda son: $a= 11,510 \text{ \AA}$, $b= 3,563 \text{ \AA}$ y $c= 4,369 \text{ \AA}$ (12). La intensidad de estas señales incrementa significativamente a medida que se intensifica el contenido de vanadio, lo cual es una evidencia clara de un aumento del tamaño de cristal con la consecuente reducción de la dispersión.

Los perfiles de TPR para las muestras MSU se presentan en la figura 3. El soporte no presenta señales de reducción debido a la ausencia de metal; en las muestras impregnadas con vanadio se observa un aumento de la intensidad de la señal conforme aumenta el contenido de metal, lo cual indica una disminución de la dispersión superficial, en concordancia con los resultados obtenidos por XRD. En las muestras con 1%V, 5%V y 10%V se observa un solo pico de reducción, en un intervalo de temperatura entre 500 y 600°C, atribuido a la reducción de V_2O_5 más accesible a la superficie. Esta señal se desplaza ligeramente a la derecha y a una temperatura mayor con respecto al rango donde comúnmente se reportan los picos de reducción de vanadio (460-520°C) (13). En los sólidos con mayor contenido de vanadio (15V/MSU y 20V/MSU) se observa un segundo pico de reducción a intervalos de temperatura de 610-660°C que es atribuido a la presencia de una fase aglomerada de

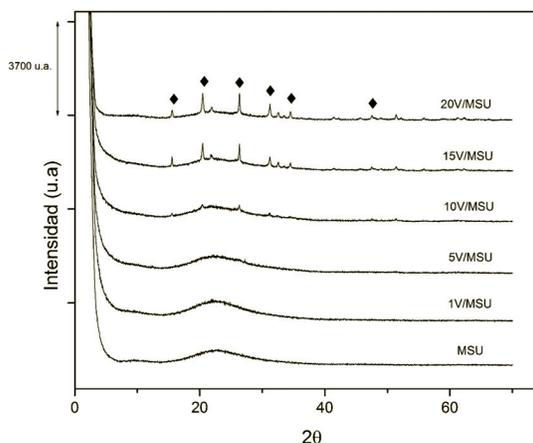


Figura 2. Patrones de XRD de las muestras MSU y V/MSU. (◆ V_2O_5)

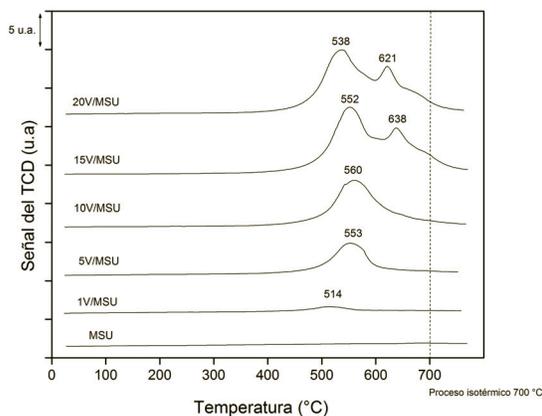


Figura 3. Perfiles de TPR para MSU y V/MSU.

V_2O_5 más difícil de reducir, con una intensa interacción con el soporte (14).

La estructura porosa y química de la superficie contribuyen significativamente en la retención de sulfuro de hidrógeno (10,15). La sílice mesoporosa y sus derivados impregnados con vanadio en contenidos de 1, 5, 10, 15 y 20% fueron usados para establecer los valores óptimos para esta aplicación. Las curvas de ruptura obtenidas son ilustradas en la figura 4. El soporte MSU no mostró actividad de desulfuración, lo cual indica claramente falta de interacción química de la superficie.

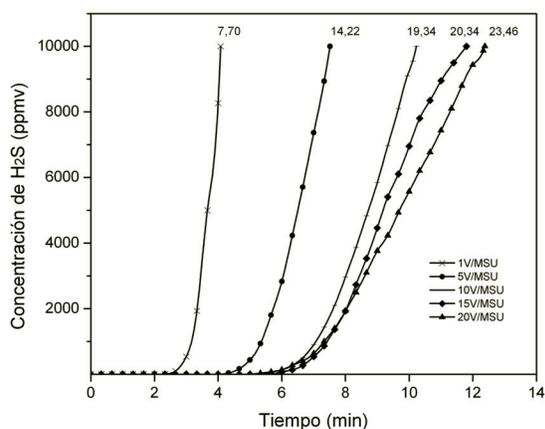


Figura 4. Curvas de ruptura de las muestras V/MSU.

Sin embargo, la incorporación de vanadio al soporte mejora considerablemente la capacidad de retención de H₂S. El incremento del contenido de vanadio aumenta el rendimiento, siendo el sólido 20V/MSU la muestra más eficiente ya que la retención es aditiva y depende del número de sitios de metálicos. Esto es debido a la buena dispersión y densidad de las partículas de vanadio sobre el soporte de alta área. De acuerdo a estos resultados, los microporos, mesoporos, buena dispersión y pequeñas partículas de óxido de metal son los factores que directamente influyen en el proceso de reacción de H₂S. La muestra que presentó mejor capacidad de retención fue la 20V/MSU, sin embargo según los resultados de TPR, XRD y área, esta muestra presenta un bloqueo de los poros por aglomeración de partículas, lo cual conlleva a que solo la parte externa de las partículas estén disponible para reaccionar con el H₂S (5), dejando intacta la parte interna la cual no es reactiva al sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, la reacción está controlada por la difusión del H₂S dentro de la estructura porosa del soporte.

Para soportar la afirmación anterior y entender mejor el mecanismo reactivo de H₂S sobre las muestras de MSU impregnadas con diferentes contenidos de

Tabla 2
Número de moles de metal impregnado
y número de moles de H₂S retenidos

Muestra	V (mmol/g)	H ₂ S (mmol/g)
1V/MSU	0,20	0,10
5V/MSU	1,02	0,17
10V/MSU	1,96	0,23
15V/MSU	2,91	0,24
20V/MSU	3,59	0,28

vanadio, se comparó el porcentaje de metal (tabla 2) con la cantidad de H₂S retenida por cada muestra (obtenida de las curvas de ruptura). Se nota que para cada sólido el número de sitios metálicos excede considerablemente la cantidad retenida de H₂S, lo que indica la existencia de sitios que no actúan en el proceso de reacción superficial, lo cual es atribuido a que una alta proporción de metal incorporado en los materiales conlleva la formación de aglomerados que dificultan el proceso de reacción, en concordancia con los resultados y análisis de área, XRD, TPR y curvas de remoción de H₂S.

Las muestras preparadas con 1, 5, 10 y 20% de vanadio presentaron un grado de sulfuración de 43, 16, 12, 8 y 7%, estos valores fueron calculados en función del porcentaje molar de óxido de metal activo convertido a sulfuro metálico, el cual se obtuvo dividiendo los moles que reaccionan, de acuerdo con la reacción química: $V_2O_5 + 5H_2S \rightarrow V_2S_5 + 5H_2O$. El mecanismo de reacción puede ser explicado basado en una reacción ácido-base, el V₂O₅ es un óxido ácido moderado (16), mientras que el azufre es una base débil (17), por lo tanto la formación de V₂S₅ es muy favorable termodinámicamente (18). Se observa un decrecimiento el porcentaje de desulfuración de la alimentación con el aumento del contenido de la fase metálica, lo que puede ser adscrito a un bloqueo por la formación de aglomerados de vanadio que

Tabla 3
Capacidad de remoción de H₂S para algunos sólidos reportados en la literatura

Adsorbente	H ₂ S _{ent} (ppmv)	H ₂ S _{sal} (ppmv)	T (°C)	P (atm)	Capacidad (mg g ⁻¹)	Referencia
20V/MSU	50000	10000	25	1	23,46	Markovich et al.
20Cu/MSU	50000	10000	25	1	19,2	(5)
10Zn/MSU	50000	10000	25	1	42,3	(5)
Zn/Al-M	3000	1000	25	1	20,9	(15)
Cu/Al-M	3000	1000	25	1	48,8	(15)
9Zn/SBA-15	1000	50	25	1	38,9	(19)
15Zn/STxM	3000	1000	25	1	17,8	(20)
15Cu/ST3M	3000	1000	25	1	6,0	(21)
15Zn/MCM-41	200	20	25	1	10,2	(10)
15Zn/SBA-15S	200	20	25	1	22,4	(10)
15Zn/SBA-15F	200	20	25	1	23,2	(10)
20Zn/KIT-6	200	20	25	1	9,66	(10)

Al-M: Arcilla pilareada con aluminio; STxM: arcilla modificada con surfactante (STx-1); ST3M: arcilla sintética modificada con surfactante (ST-3); (MCM-41, SBA-15S, SBA-15F y KIT-6) materiales mesoporosos basados en sílice.

dificultan el proceso de reacción, siguiendo el orden 1V/MSU > 5V/MSU > 10V/MSU > 15V/MSU > 20V/MSU. Este resultado está en línea con la discusión dada anteriormente, la cual indica que conforme se incrementa el contenido de metal hay un decrecimiento en la superficie de metal activo, dejando solo disponible la parte externa de la partícula con la consecuente caída en el grado de desulfuración.

Se han reportado en la literatura diferentes capacidades de retención para varios metales, especialmente para cobre y zinc soportados sobre varios materiales mesoporosos (arcillas modificadas y sílices mesoporosas). Con propósitos de comparación, en la tabla 3 se presentan algunos datos para la reacción superficial de H₂S a 25°C y 1 atm de presión. Los datos se comparan con el sólido más activo de este estudio. La tabla solo contiene las muestras más activas para la eliminación de sulfuro de hidrógeno reportada en los trabajos citados. Se puede apreciar que la capacidad

de retención de la muestra 20V/MSU es comparable y en algunos casos superior a algunas muestras reportadas en la literatura a las mismas condiciones experimentales. El rendimiento de la muestra más activa reportada en este trabajo puede ser atribuido a la alta área del soporte preparado.

Conclusiones

El área disminuyó con el aumento del contenido de vanadio. La distribución de tamaño de poro se encontró en un rango entre 2,5 y 6,0 nm. No hubo cambios en los difractogramas de rayos X correspondientes a los sólidos con cargas hasta 10%V y para las muestras con 15 y 20% se observaron los picos que evidencian la presencia de V₂O₅. Los perfiles de reducción para las muestras con altas cargas de metal presentaron dos señales entre 500 y 600°C, indicando la formación de aglomerados de fases de V₂O₅, de grados de oxidación distintos. La adición del vanadio al soporte mejora la retención de

H₂S, presentando un aumento en el tiempo de saturación con el aumento del contenido de vanadio. Se evidenció que para contenidos de vanadio comprendidos entre 10 y 20% (p/p) sobre el soporte MSU, que la capacidad de retención se mantiene constante en $0,25 \pm 0,03$ mmol de H₂S/g MSU.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) por el financiamiento otorgado a través del proyecto CC-0353-13. A Lic. Miguel Ramos y Dr. Eric Plaza del Instituto Zuliano de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, por su contribución en la obtención de los diagramas de rayos X.

Referencias bibliográficas

- BAIRD T., DENNY P.J., HOYLE R., McMONAGLE F., STIRLIN D., TWEEDY J. *J Chem Soc Faraday Trans* 88: 3375-3382. 1992.
- BADR O., PROBERT S.D. *Appl Ener* 47: 1-67. 1994.
- CAPONE M., KROSCWITZ J.K., HOWE-GRANT M. (Eds.) *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley. New York (USA) 432. 1997.
- LAGAS J.A, BORSBOOM J., BERBEN P.H. *Oil Gas J* 10: 68-71. 1988.
- MONTES D., TOCUYO E., GONZÁLEZ E., RODRÍGUEZ D., SOLANO R., ATENCIO R., RAMOS M., MORONTA A. *Microporous and Mesoporous Mater* 168: 111-120. 2013.
- KARVAN O., ATAKÜL H. *Fuel Process Technol* 89: 908-915. 2008.
- BINEESH K.V., KIM S.Y., JERMY B.R., PARK D.W. *J Molec Catal A* 308: 150-158. 2009.
- WESTMORELAND P.R., GIBSON J.B., HARRISON D.P. *Environ Sci Technol* 11: 488-891. 1977.
- GREGG S.J., SING K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press. London (UK). 116. 1982.
- HUSSAIN M., ABBAS N., FINO D., RUSSO N. *Chem Eng J* 188: 222-232. 2012.
- BREEN C., MADEJOVÁ J. KOMADEL P. *Appl Clay Sci* 10: 219-230. 1995.
- LI G., PANG S., JIANG L., GUO Z., ZHANG Z. *J Phys Chem B* 110: 9383-9386, 2006.
- KLOSE F., WOLFF T., LORENZ H., SEIDEL-MORGENSTERN A., SUCHORSKI Y., PIÓRKOWSKA M., WEISS H. *J Catal* 247: 176-193. 2007.
- SORIANO M. D., JIMÉNEZ-JIMÉNEZ J., CONCEPCIÓN P., JIMÉNEZ-LÓPEZ A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E., LÓPEZ J. *Appl Catal B: Environ* 92: 271-279. 2009.
- NGUYEN-THANH D., BANDOZS T.J. *J Phys Chem B* 107: 5812-5817. 2003.
- WULFSBERG G. *Inorganic Chemistry*. University Science Books. California (USA). 674. 1944.
- SHRIVER D.F., ATKINS P. *Inorganic Chemistry*. W.H. Freeman. New York (USA). 1999.
- BAGAJEWICZ M.J., TAMHANKAR S.S., STEPHANOPOULOS M.F., GAVALAS G.R. *Environ Sci Technol* 22: 467-470. 1988.
- WANG X., SUN T., YANG J., ZHAO L., JIA J. *Chem Eng J* 142: 48-55. 2008.
- SEMPRUN L., SOLANO R., SANCHEZ J., CARRUYO G., RAMOS M.A., ENAO J.A., ATENCIO R., BANDOSZ J., SEREDYCH M., MORONTA A. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 34:66-76. 2011.
- CARRUYO G., GONZALEZ E., RAMOS M.A., ATENCIO R., BANDOSZ J., SEREDYCH M., MORONTA A. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 35: 1-9. 2012.