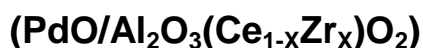
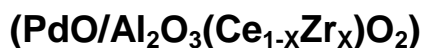


CARACTERIZACIÓN DE LA POROSIDAD DE CATALIZADORES



POROSITY CHARACTERIZATION OF CATALYSTS



Pérez-Osorio Gabriela ^{1*}, Chavarría Hernández David ^{1**}, Hernández Miguel Ángel

², Arriola Morales Janette ¹, Mendoza Hernández J. Carlos ¹, Espinosa Aquino

Beatriz ³

¹Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 Sur, Ciudad Universitaria, Col. Jardines de San Manuel, C.P. 72570, Puebla, Pue. México. ** Estudiante de Licenciatura. * e-mail: g_perez_osorio@yahoo.com.mx, Tel.: (222) 2295500, Ext.: 7250, Fax: 7251.

²Departamento de Investigación en Zeolitas, del Instituto de Ciencias de la BUAP, Av. San Claudio y 18 Sur, Ciudad Universitaria, Col. Jardines de San Manuel, C.P. 72570, Puebla, Pue. México.

³Departamento de Agroecología y Ambiente, Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP). Av. 14 sur 6301, Ciudad Universitaria, Col. Jardines de San Manuel, C.P. 72570, Puebla, Pue. México.

RESUMEN

En este trabajo, se estudiaron las propiedades de porosidad (área superficial, volumen total de poro, distribución de tamaños de poro) de catalizadores $(\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2)$. Las áreas superficiales se determinaron por el análisis de los datos de las isotermas de adsorción de N_2 , a su temperatura de ebullición 77 K, aplicando la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller). La distribución de tamaño de mesoporos se evaluó por el método BJH (Barret-Joyner-Halenda). Los catalizadores fueron preparados por el método sol-gel, a partir de precursores orgánicos y se caracterizaron mediante difracción de Rayos X (DRX).

Palabras clave: Adsorción, catalizadores, alúmina, ceria, zirconia, sol-gel.

ABSTRACT

In this work, the porosity properties (surface area, pore volume, and pore size distribution) of catalysts ($\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{)O}_2$) were studied. Surface areas were obtained by the analysis of the adsorption isotherms of nitrogen at 77 K, using BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation. The pore size distribution was evaluated by the method BJH (Barrett-Joyner-Halenda). The catalysts were prepared by sol-gel method using organic precursors and were characterized by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Adsorption, catalysts, alumina, ceria, zirconia, sol-gel.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico ha permitido mejorar dispositivos que tiene como objetivo reducir o eliminar las emisiones de contaminantes a la atmósfera, como es el caso de los convertidores catalíticos los cuales se componen actualmente de paladio soportado por ejemplo en alúmina con una mezcla de óxidos de cerio y zirconio como componente almacenador de oxígeno (oxygen storage component: OSC) (Bedrane *et al.* 2002) y estabilizador estructural, respectivamente (Trovarelli *et al.* 1992). Debido a que la eliminación de contaminantes (CO , NO_x e hidrocarburos) requiere cumplir con normas regulatorias cada vez más estrictas (Heck y Farrauto 1995, INE

1997), el desarrollo de estos dispositivos se dirige a la búsqueda de las composiciones y método de síntesis óptimos para su mejor desempeño.

Actualmente, el paladio reemplaza al platino y rodio usados en los convertidores catalíticos de tres vías (Three way converters: TWC) convencionales. Debido a que el paladio manifiesta mayor resistencia térmica y buena capacidad de reducción de NO_x , así como oxidación de CO e hidrocarburos. Sin embargo, el paladio enfrenta grandes retos como la tolerancia al envenenamiento por plomo y compuestos de azufre (Summers y Williamson 1994). La eficiencia de estos catalizadores se

ve reducida por la utilización de gasolinas con alto contenido de azufre, debido a que las especies de azufre (SO_2 y SO_3) son adsorbidas en los centros activos del catalizador a temperaturas menores a los 300°C e interfieren con la disponibilidad de oxígeno en su superficie, inhibiendo la conversión catalítica de CO , NO_x e hidrocarburos (Heck y Farrauto 1995). Por lo anterior, existen esfuerzos dirigidos a reducir el contenido de azufre en las gasolinas y evaluar su impacto en los TWC (De Lasa *et al.* 2003, Schifter *et al.* 2006).

El uso de aditivos en los catalizadores para mejorar su desempeño, ha sido de gran interés desde hace varias décadas. El óxido de cerio (ceria) ha sido reconocido como un aditivo importante para el almacenamiento de oxígeno. Sin embargo, ha presentado algunas desventajas, como la pérdida o disminución de su área superficial, estrechamente relacionada con su capacidad OSC (Yao y Yu Yao 1984, Perrichon *et al.* 1994). El óxido de zirconio (zirconia) se ha introducido a la estructura del óxido de cerio para mejorar su capacidad OSC, al mismo

tiempo se incrementa la estabilidad térmica (Luo y Zheng 1999, Fernández-García *et al.* 2000). La combinación de estos óxidos permite obtener un sólido con importantes propiedades para diferentes aplicaciones, entre ellas como soporte de catalizador (Fornasiero *et al.* 1996).

Los métodos de preparación tienen un efecto importante en las propiedades de los óxidos mezclados, uno de los más utilizados es el método sol-gel, tanto para obtener vidrios, cerámicas y catalizadores (Fuentes *et al.* 2000, Agrafiotis *et al.* 2002). Este método ofrece importantes beneficios, como mantener alta pureza, permite controlar las características de porosidad, agregar los componentes en un solo paso y los precursores orgánicos son comercialmente accesibles.

El paladio ha sido seleccionado, como el principal componente activo de los TWC, tanto por sus propiedades químicas y de reactividad, como por su característica de transición reversible PdO/Pd.

Este ha demostrado alta actividad catalítica en la oxidación de compuestos como: CH₄ y CO, entre otros (Centi 2001). Es importante mencionar, que se considera que el PdO es una especie más activa que el Pd metálico.

Además, los catalizadores a base de paladio tienen menor costo y son más activos a bajas temperaturas, comparados con los catalizadores a base de platino y rodio (Hadi y Yaacob 2004).

El objetivo de este trabajo de investigación fue evaluar la porosidad de los catalizadores de paladio soportado en diferentes combinaciones de óxido de aluminio, cerio y zirconio, sintetizados a partir del método sol-gel. Los parámetros de textura de sólidos porosos obtenidos mediante el tratamiento de las isothermas de adsorción con diferentes ecuaciones permiten determinar la naturaleza y comportamiento de sus superficies (Sing *et al.* 1985), lo que favorecerá la interpretación de su comportamiento catalítico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de Catalizadores

Los siete catalizadores consisten de un soporte con la composición química nominal: 90 % en peso de alúmina: Al₂O₃ y 10 % en peso de ceria-zirconia: (Ce_{1-x}Zr_x)O₂ donde x = 0, 0.25, 0.33, 0.5, 0.67, 0.75 y 1.

Estos soportes se sintetizaron por el método de sol-gel utilizando precursores orgánicos y siguiendo el procedimiento reportado por Masuda *et al.* (1991). En la etapa de formación del gel, se preparó una solución de acetilacetonato de cerio (C₁₅H₂₁CeO₆·xH₂O, Aldrich) y acetilacetonato de zirconio (Zr(C₅HCO₂)₄, 98 %, Alfa Aesar) con diferentes concentraciones de cada uno, dependiendo del soporte a sintetizar, en etanol (C₂H₅OH, 85 %, Alfa Aesar). Esta se mantuvo en agitación moderada hasta la disolución de ambos precursores orgánicos. Posteriormente, la solución de los precursores se adicionó a una solución de secbutóxido de aluminio (Al(OC₄H₉)₃, 95 %, Alfa Aesar) en hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol, 99 %, Aldrich)

preparada en atmósfera de Ar. La mezcla de ambas soluciones se mantuvo en reflujo durante 3 horas, con agitación moderada a 94°C. La hidrólisis se llevó a cabo agregando lentamente agua desionizada. Con el fin de promover la gelación y el proceso de envejecimiento, el precipitado resultante permaneció a 94°C por 10 horas. El secado del gel requirió la remoción del solvente con 10^{-2} Torr de vacío y 100°C. El polvo obtenido se colectó y calcinó en flujo de N_2 a 450°C por 12 horas y en aire a 650°C por 4 horas. Con este mismo procedimiento se realizó la síntesis de una muestra de referencia de Al_2O_3 sin mezcla de óxidos de ceria-circonia.

Los siete soportes $Al_2O_3-(Ce_{1-x}Zr_x)O_2$ se impregnaron por contacto con una solución acuosa de cloruro de paladio ($PdCl_2$, 99.9 %, Alfa Aesar) para obtener 0.3 % en peso de paladio en el catalizador $PdO/Al_2O_3-(Ce_{1-x}Zr_x)O_2$. Inicialmente, los soportes se mantuvieron en agitación moderada con agua desionizada por 3 horas, para después adicionar la solución de $PdCl_2$ y continuar con agitación moderada a 40°C por 1

hora. Finalmente, la muestra es filtrada, secada y tratada térmicamente en aire a 650°C por 4 horas. La nomenclatura utilizada será: $Pd/AlCe_{1-x}Zr_x$, y Pd/Al_{ref} para el soporte de referencia impregnado con el mismo procedimiento.

Técnica de caracterización

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores se realizaron con un difractómetro Philips X-Pert utilizando radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm), operando a 40 kV y 30 mA. Las muestras fueron molidas previamente y las fases cristalinas presentes se identificaron mediante la comparación de los patrones de difracción obtenidos con los de la base de datos JCPDS-ICDD-2000 del Centro Internacional de Datos de Difracción.

Estudios de porosidad

Las áreas superficiales se determinaron por el análisis de los datos de las isothermas de adsorción de N_2 , a su temperatura de ebullición 77 K (-196°C), obtenidas en un aparato Micromeritics Gemini 2360. Se aplicó la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller) en el

intervalo de linealidad de la isoterma de adsorción entre los valores de presión relativa (p/p^0) de 0.05 a 0.3. Las muestras se sometieron a un tratamiento previo de desgasificación, en flujo de Ar a 150 °C por 2 horas.

El estudio de la mesoporosidad se realizó con un sistema de adsorción automatizado Micromeritics ASAP 2000. Las isotermas de adsorción de N₂ fueron determinadas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-197°C en la Cd. de México) en un intervalo de presiones relativas (p/p^0) de 10^{-3} a 1; donde p es la presión de vapor del N₂ y p^0 la presión de saturación del mismo adsorbente, que fue registrada continuamente durante las mediciones de adsorción-desorción.

Las muestras fueron desgasificadas previamente en vacío de 10^{-6} Torr a 350°C por 20 horas. La distribución de tamaño de mesoporos se evaluó por el método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

La **Figura 1** presenta sólo los patrones de difracción de rayos X de cuatro catalizadores, debido a que no hay diferencias significativas entre todas las muestras, las tres señales más intensas corresponden a las principales líneas de difracción de la fase γ -alúmina, referencia 29-0063 (JCPDS-ICDD 2000). La ausencia de líneas de difracción asociadas a PdO, referencia 46-1211 (JCPDS-ICDD 2000), permiten concluir que la concentración de paladio impregnada es muy baja y las partículas de PdO formadas se encuentran bien dispersadas, impidiendo su detección por XRD. La presencia de PdO, ha sido comprobada por espectroscopía de FT-IR y de reflectancia difusa UV-Vis, donde se presentan bandas de absorción correspondientes, tanto a partículas PdO, como de iones Pd²⁺ (Pérez-Osorio *et al.* 2006, Pérez-Osorio *et al.* 2007).

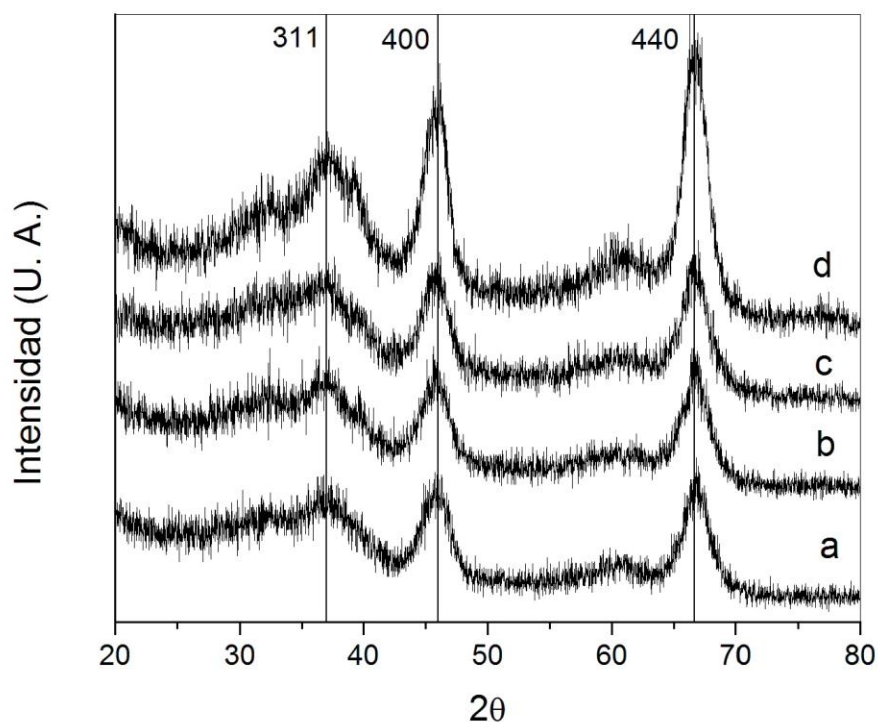


FIGURA 1. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS CATALIZADORES Pd/AlCe_{1-x}Zr_x, DONDE DE (a) A (c) X = 0, 0.5, 1; Y (d) CORRESPONDE A Pd/Al_{REF}. LAS LÍNEAS SÓLIDAS INDICAN LA POSICIÓN DE LAS PRINCIPALES SEÑALES DE LA FASE γ -ALÚMINA.

Propiedades de porosidad

Los valores de área superficial (As) se presentan en la **Tabla I**, estos fueron calculados aplicando la ecuación BET en su forma lineal. Se observa que los catalizadores poseen áreas superficiales entre 250 y 300 m²/g, básicamente debido a las características del soporte, obtenidas por las variaciones en su composición y por el método de preparación. La presencia de ceria-zirconia aumenta

el área superficial ligeramente con respecto a los catalizadores que sólo contienen uno de estos dos óxidos (excepto la muestra Pd/AlCe_{0.5}Zr_{0.5}), o ninguno como la muestra Pd/Al_{ref} que presentó un área superficial de 214 m²/g. Además, no existe una tendencia lineal entre el valor As de los catalizadores con su relación Ce/Zr. Estas diferencias, pueden deberse a modificaciones estructurales en el soporte por la presencia de iones de diferente

tamaño, Ce^{4+} (0.92Å) y Zr^{4+} (0.80Å), introducidos durante la síntesis sol-gel.

Estas áreas superficiales representan un factor importante en la aplicación y desempeño de estos catalizadores, dado que el área superficial alta es un requerimiento en materiales que contienen Ce, debido a que la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) depende fuertemente de las propiedades de textura del material (Fornasiero *et al.* 1996). Sin embargo, algunos autores indican que la OSC de estos materiales depende de la fase formada más que de su área superficial (Adachi y Masui 2002, Kaspar y Fornasiero 2002). Otro beneficio de los soportes con área superficial alta, es que promueven la formación de partículas metálicas estables altamente dispersadas, lo que influye de manera positiva en su actividad catalítica (Kapoor *et al.* 2001).

En otras investigaciones, donde han trabajado con materiales similares, los valores de área superficial son menores a los

obtenidos en este estudio. Kozlov *et al.* (2002), prepararon por co-impregnación $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y por co-gelación $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ logrando áreas superficiales de 142, 124 y 169 m^2/g , respectivamente. Fernández-García *et al.* (2000), utilizaron el método de microemulsión para preparar dos soportes de ceria-circonia/alúmina (10 % y 33 % en peso de ZrCeO_4) con áreas superficiales de 186 y 164 m^2/g , respectivamente. Cruz-López *et al.* (2008) han demostrado que el método sol-gel y los precursores tienen un efecto importante en las propiedades de superficie y estructurales de la γ -alúmina, logrando un área superficial entre 150 y 350 m^2/g . Alifanti *et al.* (2007) reportaron áreas superficiales alrededor de 20 m^2/g para soportes conteniendo ceria-zirconia sin alúmina, con lo que se asume que la alúmina es de gran importancia para proveer áreas superficiales altas.

Por lo anterior, se confirma que el método de síntesis favorece la obtención de área superficial alta en este tipo de materiales.

TABLA I. PARÁMETROS DE TEXTURA DE LOS CATALIZADORES.

Catalizadores	Área	Presión	Distribución de radio de poro (nm)	Volumen de poro V_z (cm ³ /g)
	Superficial (m ² /g)	Relativa P/Po		
1 Pd/AlCe	246	0.95026	2.8258	0.700546
2 Pd/AlCe _{0.75} Zr _{0.25}	254	0.95026	2.8088	0.696019
3 Pd/AlCe _{0.67} Zr _{0.33}	261	0.95026	2.8088	0.656408
4 Pd/AlCe _{0.5} Zr _{0.5}	246	0.9508	3.4682	0.740157
5 Pd/AlCe _{0.33} Zr _{0.67}	253	0.95026	3.4682	0.784294
6 Pd/AlCe _{0.25} Zr _{0.75}	258	0.95026	2.8428	0.765055
7 Pd/Al ₂ O ₃ Zr	249	0.95026	2.8258	0.688097

La **Figura 2** presenta las isotermas de adsorción de N₂ a -197 °C de los catalizadores, estas corresponden a isotermas tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing *et al.* 1985). Estas describen a materiales mesoporosos de acuerdo al diámetro de poro (d) evaluado (2 nm < d < 50 nm) y se caracterizan por la presencia de un ciclo de histéresis, que se asocia con el fenómeno de condensación capilar en los mesoporos. El ciclo de histéresis del Tipo H2 (clasificación IUPAC) que presentan estas muestras es de difícil interpretación. Un modelo simplificado establece que este ciclo de histéresis se debe a una diferencia en el mecanismo de los

procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (conocidos como “cuello de botella” (Sing *et al.* 1985). En general, las estructuras porosas son consideradas como un ensamble de dos tipos de elementos alternados: sitios (cavidades o antros) y enlaces o canales (capilares o ventanas), en donde cada uno posee su propia distribución de tamaños. Cada estructura porosa sufre condensación capilar de acuerdo a diferentes mecanismos, lo que dificulta el asignar un sólido poroso real dependiendo de su distribución de tamaños de poro (Mayagoitia *et al.* 1988).

La parte inicial (casi lineal en el intervalo de presión relativa $0.05 < p/p^0 < 0.55$) de las isotermas se atribuye a la adsorción en multicapas. Posteriormente, a $p/p^0 = 0.6$ inicia la adsorción en mesoporos. Estas diferencias en el comportamiento de adsorción, se deben a las modificaciones estructurales en el soporte (Al_2O_3) por la presencia de los iones de diferente tamaño de Ce^{4+} (0.92 \AA) y Zr^{4+} (0.80 \AA), introducidos durante la síntesis por sol-gel. Sin embargo, el soporte con ambos iones

posee una estructura con el mayor número de defectos por la sustitución de los iones Ce^{4+} por los iones Zr^{4+} , lo que produce mayor porosidad que las muestras anteriores. La desorción produce un ciclo de histéresis como resultado de la evaporación capilar en los mesoporos, el cual se cierra en $p/p^0 = 0.6$ donde inició la adsorción en los mesoporos. Por lo tanto, los catalizadores con mayor volumen de poro son aquellos donde la relación Ce/Zr (nominal) es igual o mayor a 1 (**Tabla I**)

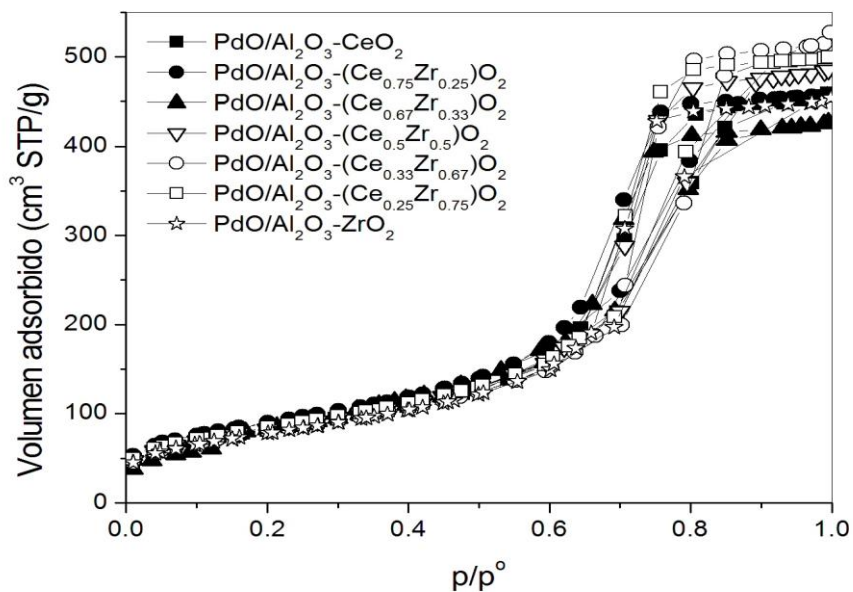


FIGURA 2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO A SU TEMPERATURA DE EBULLICIÓN, DE LOS CATALIZADORES.

La distribución de tamaños de mesoporo fue evaluada por el método

Barret-Joyner-Halenda (BJH), el cual es el más utilizado para este propósito (Sing

1998). Al calcular esta distribución a partir de los datos de desorción de las isothermas de fisisorción, se supone generalmente: (a) que los poros son rígidos y tienen una forma regular (p. ej., capilares cilíndricos o rendijas con paredes paralelas), (b) que no existen microporos y (c) que la distribución de tamaños no se extiende de modo continuo desde el intervalo de mesoporos al de macroporos. Además, debe tenerse en cuenta el efecto de la adsorción en multicapa, que reduce progresivamente las dimensiones del espacio libre del poro disponible para la condensación capilar (Sing *et al.* 1985).

Los catalizadores presentan (**Figura 3**) una distribución de tamaños de poro unimodal entre 2 y 4 nm, en donde predominan los poros con radio cercano a 3 nm. Los catalizadores que contienen Ce muestran mayor amplitud en la distribución, entre 2 y 6 nm, con el máximo cercano a 3.5 nm, mientras que al aumentar la presencia de Zr, esta amplitud se reduce concentrando el tamaño de poro más cerca del valor de 3nm. Esto coincide con los resultados observados en las isothermas de adsorción descritas anteriormente, donde a mayor porosidad es el que presenta la isoterma con mayor volumen adsorbido.

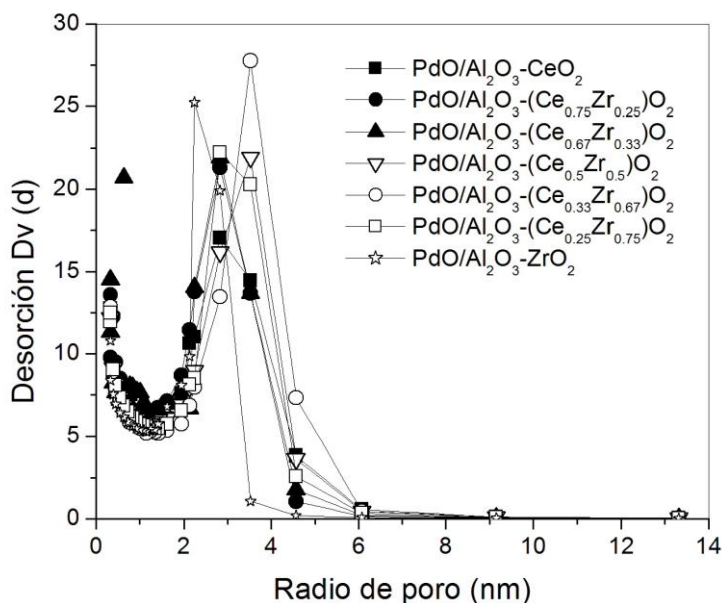


FIGURA 3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS CATALIZADORES.

CONCLUSIONES

El método sol-gel utilizado en la preparación de los soportes permitió una íntima interacción entre sus componentes: alúmina-ceria-zirconia, promoviendo el desarrollo de estructuras amorfas con propiedades de textura importantes. Lo anterior revela la importancia de las interacciones metal-soporte.

Además, de la estructura mesoporosa del soporte de los catalizadores, su cristalinidad es escasa, la distribución de tamaños de poro unimodal y su área superficial alta, lo que ofrece un amplio espectro de posibles aplicaciones, sobre todo en el área de la catálisis. Las muestras que contienen ambos óxidos (ceria y zirconia) manifiestan una

porosidad mejorada, gracias a la combinación de iones de Ce^{+4} y Zr^{+4} en su estructura.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Roberto Portillo de la Facultad de Ciencias Químicas BUAP, por la realización de los análisis de adsorción de N_2 . Al personal técnico del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNYN-UNAM), Eric Flores, Eloisa Aparicio, Margot Sainz, Juan A. Peralta, e Israel Gradilla por el apoyo en la realización de los estudios de caracterización. Al proyecto PROMEP 103.5/08/1640+146 por los recursos financieros otorgados.

REFERENCIAS

- Adachi G. y Masui T. (2002). Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials. En: *Catalysis by ceria and related materials*. (A. Trovarelli Ed.). Imperial College Press, London, Reino Unido, pp. 51-83.
- Agrafiotis C., Tsetsekou A., Stournaras C.J., Julbe A., Dalmazio L. y Guizard C. (2002). Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems. Part I: Preparation of coatings. *Journal of European Ceramic Society* 22, 15-25.
- Alifanti M., Florea M. y Parvulescu V. (2007). Ceria-based oxides as supports for $LaCoO_3$ perovskita; catalysts for total oxidation of VOC. *Appl. Catal. B: Environmental* 70, 400-405.

- Bedrane S., Descorme C. y Duprez D. (2002). Investigation of the oxygen storage process on ceria- and ceria-zirconia-supported catalysts. *Catal. Today*. 75, 401-405.
- Centi G. (2001). Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions. *J. Mol. Catal. A*. 173, 287-312.
- Cruz-López A., Vázquez Cuchillo O., Juárez Ramírez I., Bautista-Carrillo L.M. y Zarazua-Morin E. (2008). Synthesis of γ -Al₂O₃ nanopowder by the sol-gel method: Effect of different acid precursors on the superficial, morphological and structural properties. *J. of Ceramic Processing Research*. 9(5), 474-477.
- De Lasa H., Hernandez Enriquez R., y Tonetto G. (2006). Catalytic Desulfurization of Gasoline via Dehydrosulfidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (4), 1291-1299.
- Fernández-García M., A. Martínez-Arias A., Iglesias-Juez A., Blevier C., Hungría A.B., Conesa J.C. y Soria J. (2000). Structural Characteristics and Redox Behavior of CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ Supports. *J. Catal.* 194, 385-392.
- Fernández-García M., Martínez-Arias A., Iglesias-Juez A., Hungría A.B., Anderson J.A., Conesa J.C. y Soria J. (2001). New Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ three-way catalysts prepared by microemulsion. Part 1. Characterization and catalytic behavior for CO oxidation. *Appl. Catal. B*. 31, 39-50.
- Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kaspar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A. y Graziani M. (1996). Modification of the redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂. *J. Catal.* 164, 173-183.
- Fuentes S., Bogdanchikova N., Avalos-Borja M., Boronin A., Farías M.H., Díaz G., Cortes A.G. y Barrera A. (2000). Structural and catalytic properties of Pd/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts. *Catal. Today*. 55, 301-309.
- Hadi A. y Yaacob I. (2004). Synthesis of PdO/CeO₂ mixed oxides catalyst for automotive Heck, R.M. y Farrauto, R.J. (1995). *Catalytic air pollution control*. International Thomson Publishing, Inc. New York, EUA. 206 pp.
- Iglesias-Juez A., Hungría A.B., Martínez-Arias A., Anderson J.A. y Fernández-García M. (2009). Pd-based (Ce,Zr)Ox-supported catalysts: Promoting effect of base metals (Cr, Cu, Ni) in CO and NO elimination. *Catal. Today*. 143, 195-202.
- INE (1997). Primer informe sobre la calidad del aire en ciudades mexicanas en 1996. Instituto Nacional de Ecología. Informe. México.
- JCPDS-ICDD (2000). Join Committee Powder Diffraction Data Standars - International Centre for Diffraction Data. Base de Datos.

- Kapoor M.P., Raj A. y Matsumura Y. (2001). Metanol decomposition over palladium supported mesoporous $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides. *Microporous and mesoporous materials*. 44-45, 565-572.
- Kaspar J. y Fornasiero P. (2002). Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials. En: *Catalysis by ceria and related materials*. (A. Trovarelli Ed.). Imperial College Press, London, Reino Unido, pp. 217-225.
- Kozlov, A.I., Kim D.H., Yezerets A., Andersen P., Kung H.H. y Kung M.C. (2002). Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide. *J. Catal.* 209, 417-426.
- Luo M-F. y Zheng X-M. (1999). Redox behaviour and catalytic properties of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -supported palladium catalysts. *Appl. Catal. A*. 189, 15-21.
- Masuda K., Kawai M., Kuno K., Kachi N. y Mizukami F. (1991). Preparation and catalytic effects of $\text{CeO}_x\text{-MO}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M = Ba, La, Zr and Pr) by an improved sol-gel method for automotive catalysts. En: *Preparation of catalysts V*. (G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange y B. Delmon, Eds.). Elsevier, Amsterdam, pp. 229.
- Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I. (1988). Domain complexions in capillary condensation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 84(3), 785-799.
- Pérez Osorio G., Fuentes Moyado S., Petranovskii V. y Simakov A. (2006). $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{)O}_2$ catalysts: effect of the sol-gel support composition. *Catal. Lett.* 110, 53-60.
- Pérez-Osorio G., Castellón F., Simakov A., Tiznado H., Zaera F., Fuentes S. (2007) Effect of ceria-zirconia ratio on the interaction of CO with $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{)O}_2$ catalysts prepared by sol-gel method. *Appl. Catal. B* 69, 219-225.
- Perrichon V., Laachir A., Bergeret G., Fréty R., Tournayan L. y Touret O. (1994). Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90(5), 773-781.
- Schifter I., Díaz L., Vera m., Guzmán E. y López-Salinas E. (2003). Impact of sulfur-in-gasoline on motor vehicle emissions in the metropolitan area of Mexico City. *Fuel*, 82(13), 1605-1612.
- Sing K.S.W. (1998). Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76-77, 3-11.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierrotti R.A., Rouquerol J. y Siemienieswka T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid system. *Pure Applied Chem.* 57, 603-619.

Summers, J.C. y Williamson W.B. (1994). Palladium-only catalysts for closed-loop control. En: *Environmental Catalysis*. (J.N. Armor, Ed.). ACS Symposium Series 552, Washington D.C., pp. 94-113.

Trovarelli A., Dolcetti G., de Leitenburg C., Kaspar J., Finetti P. y Santini A. (1992). Rh-CeO₂ Interaction induced by high-temperature reduction. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88*, 1311-1319.

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