

Síntesis y caracterización de óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ y su evaluación en la eliminación catalítica simultánea del negro de carbón y óxidos de nitrógeno

Aduna Espinosa Enrique, Flores Moreno Jorge Luis, Delgadillo Hernández Luis Ángel,
Soteno Arano Susana Guadalupe, Soto Portas María Lídice, Santana Cruz Alejandra

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

jflores@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El interés en el saneamiento de los gases de escape provenientes de motores Diésel se ha incrementado significativamente; debido a que en los últimos años los índices de contaminación por partículas suspendidas (principalmente negro de carbón u hollín) y óxidos de nitrógeno se han disparado de manera preocupante. La presencia de estos agentes contaminantes en la atmosfera provoca enfermedades relacionadas con el sistema respiratorio del ser humano y causa daños considerables al medio ambiente. Para la eliminación simultánea de los óxidos de nitrógeno y del hollín se han estudiado catalizadores con características oxidantes: óxidos simples y óxidos mixtos. En particular, los óxidos mixtos a base de CeO_2 dopado con metales de transición cuyos óxidos presentan buenas características oxidantes han mostrado buenos resultados. En este trabajo se estudiaron los óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ preparados mediante el método de combustión utilizando glicina como combustible. Los materiales se caracterizaron por las técnicas de reducción a temperatura programada y difracción de rayos-X y posteriormente se evaluaron catalíticamente en condiciones representativas del escape del motor Diésel.

Palabras clave: hollín, CeO_2 , óxidos mixtos, oxidación catalítica, NO_x .

ABSTRACT

The interest in cleaning diesel exhaust gases has increased significantly; because pollution levels, due to a large presence of nitrogen oxides and soot, have increased in recent years. The presence of these pollutants in the environment causes diseases related to the respiratory system of humans and damages to natural environment. For simultaneous removing of nitrogen oxides and soot some single and mixed oxides catalysts have been studied. Particularly CeO_2 -based mixed oxides doped with oxidizing transition metals have showed good performance. The goal of this work was to study catalytic performances in simultaneous removal of soot and NO_x of $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ catalysts prepared through combustion method using glycine as fuel. The materials were characterized by XRD and TPR techniques.

Key words: soot, CeO_2 , mixed oxides, catalytic oxidation, NO_x .

INTRODUCCIÓN

La situación ambiental del planeta ha llevado a una preocupación de toda la sociedad. Existen diferentes tipos de contaminación, sin embargo la contaminación del aire o atmosférica es la que mayor importancia tiene, ya que el aire es el recurso natural que más interactúa con los seres vivos y la alteración en su naturaleza es el primer causante de las molestias y riesgos que perjudican a las personas en su ambiente (Infomedioambiente, 2015). Las fuentes de contaminación atmosférica pueden dividirse por su origen en dos tipos. Las fuentes naturales: comprenden las emisiones de contaminantes generados por la actividad natural de la biosfera, la atmósfera y la hidrosfera. Por su parte, las fuentes artificiales o antropogénicas: son consecuencia de la presencia de actividades del ser humano. Éstas se asocian principalmente con la utilización de combustibles fósiles. Algunas de las actividades humanas que generan contaminación se encuentran en el hogar, la industria, agricultura y el transporte.

Así, el transporte es una de las fuentes de contaminantes humanas que ha tenido un gran auge en los últimos tiempos. Lo que ha provocado la alteración de los ciclos regenerativos de la atmósfera. Además la mayoría de medios de transporte utilizan combustibles fósiles para su funcionamiento. El medio de transporte que más se utiliza es el automóvil (Gallego *et al.*, 2012). En particular, el transporte terrestre se ha convertido en uno de las principales fuentes contaminantes debido a que para su funcionamiento necesitan de gasolina o diésel lo que provoca la formación de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas de hollín que son compuestos muy peligrosos para la salud de las personas.

Los NO_x y el hollín representan en la actualidad un reto mayor debido a la dificultad para eliminarlos y los efectos nocivos que repercuten en la salud humana. Éstos son objeto de diferentes estudios en catálisis con el objetivo de poder eliminarlos del escape de los motores Diésel. Las técnicas para realizar dicha tarea han sido variadas, pero una de las que más futuro presenta es la eliminación catalítica simultánea, la cual se basa en la oxidación de los NO_x y su posterior reducción a N₂, así como la oxidación de las partículas de hollín a CO₂. La capacidad oxidante del NO₂ se aprovecha para oxidar el hollín a CO₂ y al mismo tiempo el hollín reduce los NO_x a N₂. Todo el proceso se debe de llevar a cabo a una misma temperatura para poder realizar la remoción simultánea (Peralta, 2008). Los catalizadores para esta aplicación deben tener una gran estabilidad térmica (Pisarello *et al.*, 2002).

Generalmente los catalizadores que intervienen en este proceso están basados en óxidos de metales de transición. Se ha encontrado que la adición de lantano a catalizadores ya eficientes en este proceso, mejora aún la actividad y, en ciertos casos, la estabilidad. De esta forma, Teraoka y colaboradores estudiaron la actividad de los óxidos tipo perovskita a base de Cobre y encontraron que cuando éstas se dopan con lantano la composición La_{0.9}K_{0.1}Cu_{0.7}V_{0.3}O_x mostró la mejor actividad de conversión de hollín (T_m = 400 °C) y de NO_x (conversión máxima de 60 %) (Teraoka and Nakano, 1995). En otros trabajos, Peng y colaboradores encontraron que un catalizador tipo perovskita La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O₃ posee muy buenas características en la reacción. Se pudo observar que la producción de N₂ y CO₂ ocurrieron casi al mismo tiempo lo que indica que este óxido tiene la capacidad de acelerar la reacción entre los NO_x y el hollín. La máxima conversión obtenida de NO_x a N₂ y la temperatura de ignición del hollín fueron 54.8% y 260°C, respectivamente (Peng *et al.*, 2007). Hong y otros (Hong and Lee, 2000) estudiaron igualmente catalizadores tipo perovskita a base de lantano para la remoción simultánea de NO_x y hollín. En el catalizador LaCoO₃ la sustitución parcial de Cs en el sitio a potenció la actividad catalítica en la combustión de hollín y reducción de NO. En los catalizadores La_{1-x}Cs_xCoO₃ la temperatura de ignición de las partículas de carbón decrece con el incremento en el valor de x y muestra valores casi constantes en la sustitución de x > 0.2 y la conversión de NO muestra una tendencia similar.

Yao y otros estudiaron una serie de catalizadores LaCo_{1-x}Pd_xO₃ (x = 0, 0.01, 0.03), los cuales se sintetizaron por el método de combustión utilizando urea como combustible. El rendimiento catalítico de los catalizadores fue enormemente mejorado por la sustitución parcial del Pd. La máxima conversión

de NO_x a N₂ y la temperatura de ignición del hollín fueron de 32.8% y 265 °C respectivamente, en comparación con la corrida sin catalizador la cual tuvo una conversión de NO_x y temperatura de ignición del hollín de 8.3% y 450 °C respectivamente (Yao *et al.*, 2009).

Zhao y otros estudiaron una serie de óxidos La₂Ni_{1-x}Cu_xO₄ (0 ≤ x ≤ 1.0) demostrando la eficacia en la eliminación simultánea de hollín y NO_x. El catalizador La₂Ni_{0.4}Cu_{0.6}O₄ mostró la actividad más alta. La conversión máxima de NO_x a N₂ fue de 15.6% y la temperatura de ignición disminuyó en comparación de la reacción sin catalizador desde 440 °C hasta 246 °C (Zhao *et al.*, 2009).

Bueno-López y otros estudiaron la oxidación de hollín en un óxido de Ce dopado con La. El análisis realizado mostró la significativa mejora al dopar con la el óxido de Ce para la oxidación de hollín tanto en condiciones de contacto pobre como contacto íntimo. La mejora pareció estar relacionada con el aumento en la superficie específica y el cambio en las propiedades redox del óxido de Ce. La temperatura de ignición del hollín se abate de 100 °C cuando el CeO₂ se dopa con La³⁺ (Bueno-López *et al.*, 2005).

Los óxidos de Ce mejoran algunas de sus propiedades cuando se les adiciona un metal, en el caso de la adición de La, un estudio realizado por Liang (Liang *et al.*, 2011) demostró que la adición de la crea vacancias de O₂ en la superficie del cerio lo que le permite reducirse. Además la adición de la también aporta una mayor estabilidad térmica a los óxidos mixtos. Todos los óxidos mixtos utilizados en el experimento mostraron una estructura fluorita perteneciente al Ce, incluso cuando el contenido de la fue 90%.

Debido a las propiedades de los óxidos demostradas en los estudios anteriormente señalados, en este proyecto se ha decidido aportar conocimientos nuevos para la remoción catalítica simultánea de hollín y NO_x, utilizando como catalizadores óxidos mixtos basados en Ce, Zr y La, siendo sintetizados por el método de combustión. Se examinó el papel del potasio en el desempeño catalítico del material con mejor actividad.

METODOLOGÍA

La serie de catalizadores Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O₂ (x = 0, 0.15, 0.10, 0.05 y 0.2) se preparó mediante el método de combustión utilizando glicina como combustible ($\text{glicina}/M_{\text{total}}^{n+} = 5$), donde M_{total}^{n+} es la cantidad de moles de metal utilizados para cada óxido. Por ejemplo, para la preparación del catalizador Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O₂ (x = 0.1) se pesaron 3 g de nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich 99%), 0.2 g de oxinitrato de zirconio hidratado (Aldrich. 99%), 0.37 g de nitrato de lantano hexahidratado (Aldrich 99%) y 3.2 g de glicina (Fermont, 99.9%). Todos los reactivos se agregaron a 5 mL de agua desionizada y la solución obtenida se agitó durante una hora. Posteriormente la solución se colocó en una cápsula de porcelana y ésta se introdujo a una mufla que estaba a 550 °C durante de 5 minutos. La combustión ocurre dentro de los primeros dos minutos y se obtuvo un sólido de carácter espumoso y con coloración amarilla. Con el fin de eliminar los eventuales residuos carbonosos provenientes del proceso de combustión los sólidos sintetizados se calcinaron a 700 °C (10 °C/min) en flujo de aire durante 5 h.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) con el objetivo de determinar la reducibilidad de las especies presentes en los catalizadores, así como el estudio de las fases reducibles. La caracterización por TPR se realizó en un equipo BELCAT-B (BEL JAPAN) equipado de un detector de conductividad térmica. Se empleó una masa de 20 mg. Los sólidos analizados fueron previamente tratados térmicamente a 500 °C (10 °C/min) en oxígeno. La TPR se efectuó en presencia de una mezcla H₂/Ar (5% v/v) en el rango de temperatura 30-750 °C (10 °C/min). De igual forma, las fases cristalinas presentes en los materiales se determinaron por difracción de rayos-X en un equipo X'PERT PRO (Philips) operando a 45 mA y 45 kV.

Para la evaluación catalítica, los catalizadores fueron estudiados en el modo de contacto íntimo debido a que permite una mejor reproducibilidad y permite el estudio cinético en ausencia de problemas de difusión. Las condiciones reales de contacto hollín-catalizador en una trampa catalítica son menos intensos y se refieren a condiciones en “contacto pobre” (Fino *et al.*, 2006). Para lograr el llamado contacto íntimo, el catalizador y el hollín se mezclaron una relación en peso 10/1 y se molieron en mortero durante 10 minutos. Se utilizó un hollín modelo comercial (Printex U de Evonik Industries; área de BET 95 m²/g, contenido <1% de cenizas, 5% de materia volátil, 92.2% de C, 0.6% H, 0.2% N y 0.4% S). Se pesaron 0.1 g de la mezcla anterior y se agregaron 0.1 g de SiC como diluyente con la finalidad de reducir las caídas de presión y evitar las inestabilidades térmicas (favorecer la transferencia de calor y evitar los puntos calientes). Finalmente la mezcla final se colocó en un reactor de cuarzo en forma de “U”, con un diámetro interno de 7 mm. El reactor se colocó dentro de un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura PID. En todos los análisis de remoción catalítica simultánea de hollín y NO_x el flujo total del gas que circuló por el reactor fue de 200 mL/min de una sola mezcla compuesta por 10% de O₂ y 1000 ppm de NO en He como gas de arrastre. La actividad catalítica se evaluó en una rampa de temperatura desde la ambiente hasta 650 °C (10°C/min). El análisis de la composición de los efluentes del reactor se llevó a cabo en línea con ayuda de diferentes equipos. El análisis de los NO_x se realizó por quimioluminiscencia en un analizador (Thermo Scientific) modelo 42i-HL; la concentración del CO se determinó mediante un equipo analizador de gases de combustión (KANE) modelo 900 Plus. Por último el CO₂ se detectó en un espectrómetro de masas (Hiden Analytical) modelo HPR-20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas para la serie de catalizadores Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O₂ preparados se muestran en la Figura 1. En toda la serie, sin importar su composición, se observan reflexiones alrededor de 28.8°, 33.3°, 47.7°, 56°, 59.6°, 70.1° y 77.4° (2θ) que corresponden a las reflexiones observadas sobre el CeO₂ (PDF 34-0394).

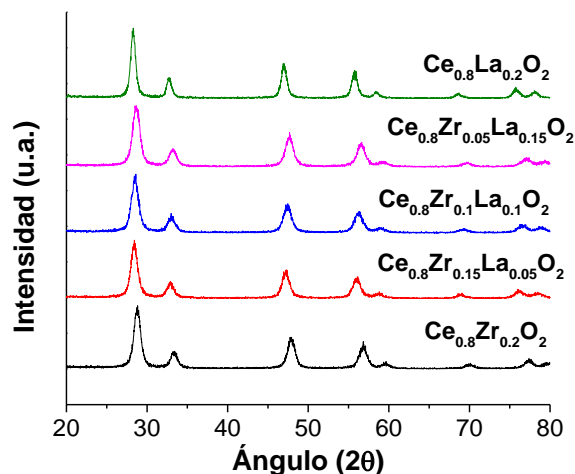


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O₂ sintetizados por el método de combustión

En ningún caso se detectaron líneas de difracción correspondientes a otras especies; por ejemplo, óxidos de lantano o de zirconio. Por otro lado, la línea de difracción situada a 28.8° (2θ) correspondiente a la reflexión 001 del CeO₂ se recorre ligeramente hacia la región de ángulos más pequeños reflejando un aumento en el valor del parámetro de red a que se puede atribuir a la incorporación del ion La³⁺ en la red del óxido mixto CeZrO_x (el tamaño del ion La³⁺, 0.106 nm es más grande que el tamaño de los iones Ce⁴⁺, 0.094 nm y Zr⁴⁺, 0.084 nm). Sin embargo, dicho aumento en el valor del parámetro de red a no

fue lineal con el aumento en la cantidad de lantano usado en la síntesis por lo que este sistema no obedece la Ley de Vegard. Esto puede indicar que no todo el lantano se incorporó en el óxido mixto y que pudieran existir microdominios de especies de la segregadas en la superficie en un alto grado de dispersión que las vuelve indetectables por DRX. Este comportamiento fue observado igualmente por otros autores (Wilkes *et al.*, 2003).

En la Figura 2 se muestran los patrones de DRX de la muestra $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$, antes y después de la incorporación de 5 % de K durante la síntesis. Se puede observar que no hay cambio apreciable en el difractograma ni en la posición de las líneas de difracción; de igual forma no se pudieron detectar especies de K segregadas. Probablemente el K se encuentra en la superficie de manera altamente dispersa. De encontrarse en la red del óxido mixto su pudieran apreciar cambios en las posiciones de los picos indicando modificaciones en alguno de los parámetros de red.

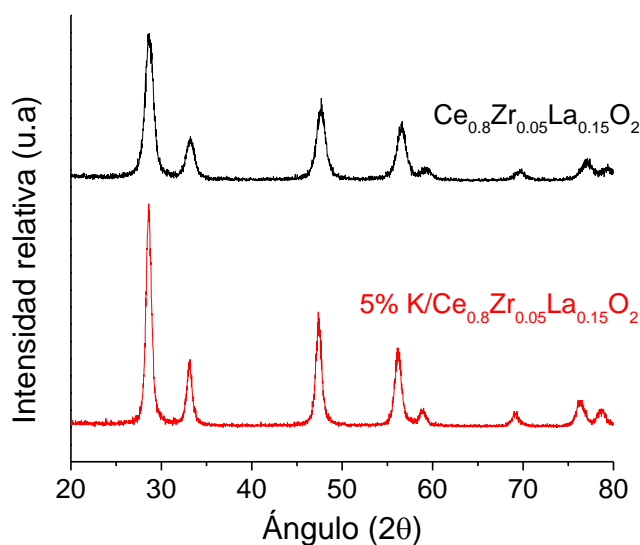


Figura 2. Difractogramas de los catalizadores $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ sintetizados por el método de combustión. Efecto del contenido de potasio agregado durante la síntesis

En la Figura 3 se presentan los resultados de la TPR de las muestras estudiadas. Se puede apreciar que existe prácticamente un solo pico de reducción centrado alrededor de 551 °C para el sólido $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ que puede atribuirse a la reducción $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ de los iones de especies CeO_{2-x} no estequiométricas de superficie (Yao 1984; Kuznetsova *et al.*, 2006). No se realizó análisis de TPR al sólido que contienen K.

Los picos de reducción observados muestran perfiles semejantes con máximos desplazados hacia la región de alta temperatura cuando se incrementa la cantidad de la en el óxido mixto $CeZrO_2$ (hay que mencionar que el ion Zr^{4+} es difícilmente reducible). Esto implica que la incorporación de la modifica las propiedades redox del Ce en el óxido mixto $CeZrO_2$. Este resultado ha sido observado en otros trabajos en los que se ha reportado que los picos de reducción del cerio se recorren hacia la región de altas temperaturas conforme aumenta la cantidad de lantano incorporado (Zhang *et al.*, 2010).

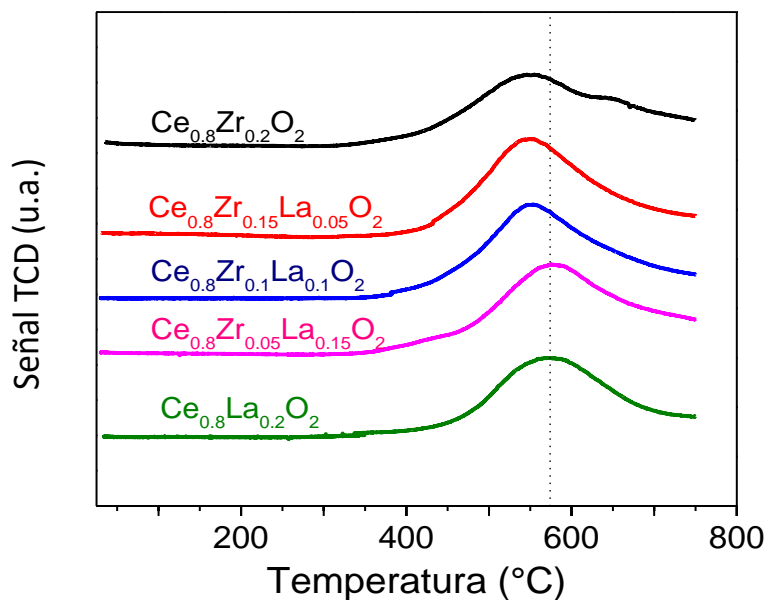


Figura 3. Perfiles de reducción en temperatura programada de los catalizadores $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$.

Este resultado se explica por el hecho de que los iones Ce^{4+} se encuentran rodeados de iones Ce^{3+} que, al ser más electronegativos, provocan el desplazamiento de los picos de reducción hacia temperatura más elevada debido al proceso de transferencia electrónica " $La \leftarrow O$ ". Por otro lado, el consumo de hidrógeno, traducido como el área bajo la curva de los diferentes perfiles, aumenta con el contenido de lantano. Esto se puede explicar por el hecho de que el lantano promueve la formación de especies CeO_{2-x} no estequiométricas de superficie. Este comportamiento redox del cerio puede verse reflejado en las propiedades catalíticas del óxido mixto en la reacción estudiada.

En la Figura 4 y en la Tabla 1 se presentan los resultados de la evaluación catalítica en la remoción simultánea del hollín y de los NO_x . En los resultados que se presentan la selectividad de la reacción de oxidación del hollín con respecto al CO_2 a la salida del reactor se define como:

$$S_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO] + [CO_2]} \times 100$$

Donde, $[CO]$ y $[CO_2]$ son las concentraciones del CO y del CO_2 , respectivamente, a la salida del reactor. Se muestra igualmente la temperatura del máximo de formación de CO_2 TM que es una medida de la actividad de los catalizadores. Mientras más baja es T_m mayor es la actividad. En la Figura 4a se puede observar claramente que el uso de un catalizador abate la temperatura de combustión del hollín en cerca de 200 °C, dependiendo de la composición del sólido, con respecto a la reacción no catalizada. Obsérvese que las curvas de formación de CO_2 , que traducen la oxidación del hollín, se recorren hacia la región de bajas temperaturas con el uso de un catalizador.

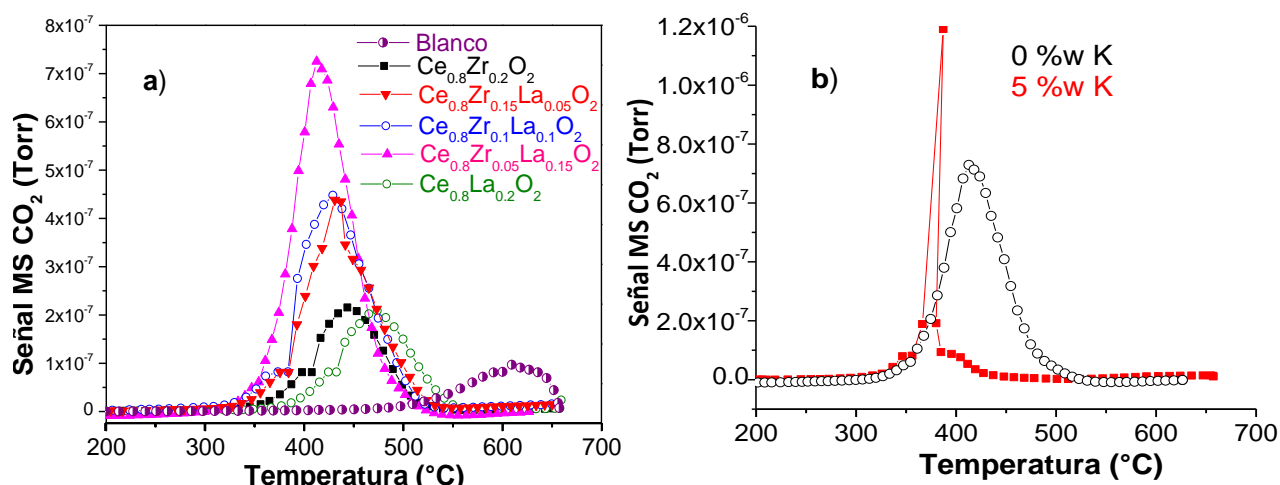


Figura 4. Perfiles de formación de CO_2 en función de la temperatura. a) serie $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_x\text{La}_{0.2-x}\text{O}_2$, b) efecto de la adición de potasio al catalizador $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.05}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$

Según los resultados mostrados en la Tabla 1, la selectividad hacia el CO_2 en la reacción no catalizada es de solamente 50 %; sin embargo, con el uso de un catalizador la selectividad aumenta por encima de 95 % para los materiales estudiados. Es necesario mencionar que los niveles de remoción de NO_x obtenidos están muy por debajo de lo que se puede encontrar en la literatura en otros trabajos. Así, el catalizador más activo ($T_m = 412^\circ\text{C}$) es $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.05}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$; los catalizadores $\text{CeZrLa}(\text{O})$ son más activos que los correspondientes $\text{CeZr}(\text{O})$ y $\text{CeLa}(\text{O})$; es decir que existe un efecto sinérgico entre el Zr y en la que modifican las propiedades del CeO_2 en beneficio de sus propiedades de oxidación para esta reacción. De hecho, el pico de reducción observado en el perfil TPR para este catalizador indica que la presencia de especies CeO_{2-x} no estequiométricas de superficie es más elevada que en los otros sólidos pero que éstas son más difíciles de reducir. De igual forma, la temperatura T_m es función de la cantidad de la adicionado; es decir que la actividad muestra un máximo (mínimo en T_m) sobre el catalizador $\text{CeZrLa}(\text{O})$ con un contenido de la intermedio, $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.05}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$.

Tabla 1. Actividad catalítica de los sólidos $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_x\text{La}_{0.2-x}\text{O}_2$ en la remoción simultánea de hollín y NO_x Mezcla de reacción: 1000 ppm de $\text{NO} + 10\% \text{O}_2$ en He como gas balance, flujo total 200 mL/min

Catalizador	Formación de CO_2		Conversión de NO_x	
	T_{\max} [°C]	S_{CO_2} [%]	T_{\max} [°C]	Conversión [%]
Blanco	609	50.0	588	9.2
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	443	97.7	459	3.0
$\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_2$	473	98.3	590	1.8
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.05}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$	412	96.0	360	3.6
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$	429	96.5	430	2.9
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.15}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$	431	96.6	500	4.4

Es necesario mencionar; sin embargo, que el T_m observado sobre el mejor catalizador se encuentra aún por encima del rango de temperaturas al que salen los gases emitidos por un motor Diésel (300–400 °C) lo que limitaría su eventual aplicación. Debido a este hecho, se agregó 5 % w/w de potasio a este catalizador para estudiar el efecto de éste sobre la actividad catalítica. El resultado se muestra en

la Figura 4b. El T_m observado a 385 ° C indica que el potasio mejora la actividad del catalizador de referencia $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$. La selectividad hacia el CO_2 fue de 100 %; sin embargo, la remoción de NO_x no se pudo evaluar porque la reacción resultó ser “violenta” en el sentido de que la oxidación del hollín sucede de manera rápida (la ventana de actividad es demasiado estrecha) ocasionando que los NO_x previamente adsorbidos se desorban de repente dada la exotermicidad local ocurrida en el catalizador. A pesar de que el resultado es bueno hay que mencionar que la forma en la que ocurre la reacción representaría una limitante pues no se puede evaluar el nivel de remoción de NO_x .

CONCLUSIONES

Se sintetizó una serie de catalizadores de fórmula $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ por el método de combustión. La caracterización de los sólidos por DRX y TPR mostró la presencia de una sola fase cristalina tipo fluorita perteneciente al CeO_2 y que no existen fases cristalinas o amorfas segregadas pertenecientes a compuestos de los otros elementos que constituyen el óxido mixto. La presencia de lantano en el óxido mixto modifica las propiedades redox del óxido mixto al favorecer la formación de especies CeO_{2-x} no estequiométricas de superficie y al retardar la facilidad de reducción de éstas. La presencia conjunta de zirconio y de lantano en los catalizadores favorece el desempeño catalítico en la reacción estudiada al mejorar la conversión y la selectividad en relación a los catalizadores $CeZr(O)$ y $CeLa(O)$. Por otro lado, el desempeño catalítico del mejor catalizador, $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$, se pudo mejorar depositando 5 % w/w de potasio, mejorando así la temperatura de la combustión y la selectividad hacia el CO_2 ; sin embargo, se presentaron problemas de análisis en la determinación de la conversión de los NO_x , pues la reacción transcurre vía de una fuerte exotérmica.

REFERENCIAS

- Bueno-López, A., K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn. (2005). Enhanced Soot Oxidation by Lattice Oxygen via the 3+-Doped CeO_2 . *J. Catal.* 230 (1): 237–48.
- Fino, D, N Russo, G Saracco, and V Specchia. (2006). Catalytic Removal of NO_x and Diesel Soot over Nanostructured Spinel-Type Oxides. *J. Catal.* 242 (1): 38–47.
- Gallego Picó Alejandrina, González Fernández Ignacio Anselmo, Sánchez Benjamín, Hernández Hernando Pilar, Garcinuño Martínez Rosa María, Bravo Yagüe Juan Carlos, Pradana Pérez Juan Ángel, Navarro Pascual Reyes, Durand Alegría Jesús Senén. (2012). *Contaminación Atmosférica*. Madrid; España: Universidad Nacional de Estudios a Distancia.
- Hong, Seong S., and Gun D. Lee. (2000). Simultaneous Removal of NO and Carbon Particulates over Lanthanoid Perovskite-Type Catalysts. *Catal. Today* 63 (2-4): 397–404.
- Infomedioambient. (2015). El Smog Fotoquímico O Niebla Fotoquímica. <https://infomedioambient.wordpress.com/2015/01/27/el-smog-fotoquimico-o-niebla-fotoquimica/>.
- Kuznetsova, Tatiana, Vladislav Sadykov, Lubsan Batuev, Ella Moroz, Elena Burgina, Vladimir Rogov, Vladimir Kriventsov, and Dmitrii Kochubey. (2006). Modified Ceria-Zirconia Fluorite-Like Catalysts for the Combustion of Methane. *J. Nat. Gas Chem.* 15 (3): 149–63.
- Liang, Shuang, Esteban Broitman, Yanan Wang, Anmin Cao, and Götz Vesper. (2011). Highly Stable, Mesoporous Mixed Lanthanum-Cerium Oxides with Tailored Structure and Reducibility. *J. Mater. Sci.* 46 (9): 2928–37.
- Peng, Xiaosheng, He Lin, Wenfeng Shangguan, and Zhen Huang. (2007). a Highly Efficient and Porous Catalyst for Simultaneous Removal of NO_x and Diesel Soot. *Catal. Commun.* 8 (2): 157–61.

- Peralta, Maria Ariela. (2008). Eliminación de Contaminantes de Gases de Escape de Motores Diesel: Estabilidad de Catalizadores. Universidad Nacional del Litoral. Argentina.
- Pisarello, M.L, V Milt, M.A Peralta, C.A Querini, and E.E Miró. (2002). Simultaneous Removal of Soot and Nitrogen Oxides from Diesel Engine Exhausts. *Catal. Today* 75 (1-4): 465–70.
- Teraoka, Y, and K Nakano. (1995). Simultaneous Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot Particulates Catalyzed by Perovskite-Type Oxides. *Appl. Catal. B Environ.* 5: L181–85.
- Wilkes, M.F., P. Hayden, and A.K. Bhattacharya. (2003). Surface Segregation of Lanthanum and Cerium Ions in Ceria/lanthana Solid Solutions: Comparison between Experimental Results and a Statistical–mechanical Model. *Appl. Surf. Sci.* 206 (1-4): 12–19.
- Yao, H. (1984). Ceria in Automotive Exhaust Catalysts I. Oxygen Storage. *J. Catal.* 86 (2): 254–65.
- Yao, Wensheng, Rijie Wang, and Xiaoxia Yang. (2009). LaCo1-XPdXO3 Perovskite-Type Oxides: Synthesis, Characterization and Simultaneous Removal of NOX and Diesel Soot. *Catal. Letters* 130 (3-4): 613–21.
- Zhang, Bo, Dao Li, and Xingyi Wang. (2010). Catalytic Performance of La–Ce–O Mixed Oxide for Combustion of Methane. *Catal. Today* 158 (3-4): 348–53.
- Zhao, Bin, Rijie Wang, Wensheng Yao, Xiaoxia Yang, and Bin Zhou. (2009). The Effect of Copper Substitution on La₂Ni_{1-x}Cu_xO₄ Catalysts Activity for Simultaneous Removal of NO_x and Diesel Soot. *Catal. Letters* 132 (1-2): 41–49.