

## DETERMINACION DEL DIAMETRO DE PORO DE ADSORBENTE NATURAL POR CROMATOGRAFIA DE GASES

Gelasio Aguilar Armenta, Leobardo Corona Otero

Departamento de Química del Instituto de Ciencias de la  
Universidad Autónoma de Puebla. M.A.C. 219, Puebla, Pue.

## RESUMEN

Se estudia el proceso de separación cromatográfica del aire, de mezclas de  $N_2-O_2$ -Ar y Ar- $O_2$  en zeolita natural mexicana (ZNM2) en función de la temperatura de preactivación, de la velocidad del gas de arrastre (He) y de las premodificaciones químicas con HCl. ZNM2 separa al Ar en mezcla con  $N_2$  y  $O_2$  a  $t=amb.$ , y la efectividad de separación aumenta a  $0^\circ C$ . La premodificación con HCl favorece marcadamente la separación del aire, en tanto que el pico del Ar, que se encuentra en mezcla con  $O_2$ , no se detecta. Se establece que el diámetro de las ventanas de entrada en la microporosidad se encuentra entre 3.7 - 3.8 Å.

## INTRODUCCION

El método cromatográfico, en sus distintas variantes, tradicionalmente se ha utilizado para la realización de análisis cuali y cuantitativo de mezclas de gases y líquidos, así como para la obtención de distintas sustancias en estado puro (cromatografía preparativa). Sin embargo desde hace tres décadas la cromatografía, fundamentalmente la de gases, ha sido utilizada ampliamente para el estudio de la superficie específica y porosidad de adsorbentes y catalizadores, interacciones intramoleculares en superficies, calores de adsorción, cinética de los procesos catalíticos heterogéneos.

Los científicos e ingenieros tecnológicos de los países desarrollados últimamente han dedicado grandes esfuerzos en la investigación, usos y aplicaciones de adsorbentes naturales de tipo zeolítico. Esto obedece a que la producción de las zeolitas sintéticas es muy costosa, limitando hasta cierto grado, su amplia aplicación en distintas ramas de la industria. Es por esto, que la investigación de las propiedades de las zeolitas naturales está dirigida fundamentalmente a las aplicaciones de estos materiales en procesos industriales concretos, y que permitan disminuir las grandes cantidades de zeolitas sintéticas utilizadas en procesos tecnológicos de gran escala.

En el presente trabajo se describen los resultados del estudio de la capacidad que presenta el adsorbente natural ZNM2, de adsorber los gases principales del aire ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar) y en base a esta capacidad, determinada en los métodos

estático (al vacío) y dinámico (cromatográfico), se hace una evaluación aproximada del diámetro de poro de este adsorbente.

## ANTECEDENTES

Las primeras investigaciones sobre el uso de adsorbentes zeolíticos en la separación de mezclas de gases, con baja temperatura de ebullición, fueron realizados por Barrer [1,2]. En los procesos de adsorción de mezclas binarias, compuestas por  $O_2-N_2$ , las zeolitas de origen sintético y natural presentan una selectividad relativa respecto al  $N_2$  [3,4], la cual depende, en gran medida, del tipo de zeolita y de su composición química [5,6]. Para la separación del  $O_2$  en mezcla con el  $N_2$  en el trabajo [7] se propone utilizar la hemoglobina de la sangre soportada en un adsorbente inerte, conservando esta fase en atmósfera de He. Madison [8] realizó esa separación utilizando columnas de 7.5 M de longitud, rellenas con carbón activado de origen vegetal. Para la separación de esta mezcla binaria se utiliza con mayor frecuencia las mallas moleculares, particularmente la zeolita sintética 5A. Se estableció [9] que si la mezcla gaseosa contiene cantidades relativamente bajas de hidrógeno, es posible la separación perfecta de mezclas de ( $H_2-O_2-N_2-CH_4-CO_2$ ), saliendo de la columna en ese orden de elución. En este trabajo se reporta que la fase cromatográfica fue preparada a partir de la zeolita 5A

en mezcla con cromosorb (color rojo) en la relación de 1:2 (en peso). La eficiencia de esta fase fue en 6 veces superior a la de la zeolita pura (malla 60-80), en tanto que las alturas de los picos cromatográficos se duplicaron.

Los investigadores [10,11] establecieron que en la zeolita 5A la mezcla ( $H_2-N_2-CH_4-CO$ ) se separa mejor que en la 4A y silicagel. Se encontró [12] que la aplicación de zeolitas con aglutinantes, el tiempo de análisis de esa mezcla es mayor que sin ellos. La disminución del tamaño de partícula de la zeolita 5A hasta 345-400 micrómetros, permite [13] separar esta mezcla totalmente durante 35s.

La mezcla  $Ar-O_2$  a  $t=amb.$  en zeolitas sintéticas se separa en forma incompleta y sólo se logra realizar con eficiencia aceptable utilizando columnas de gran longitud de  $\sim 10$  M [14,15] empacadas con zeolita 5A. La longitud de la columna puede ser reducida hasta 5 M si se utiliza un tamaño de cristales de 350 micrómetros [16], lo cual provoca grandes presiones de entrada a la columna. La preactivación de la columna influye marcadamente en la efectividad del proceso. Así por ejemplo [17], el tratamiento térmico previo a  $450^\circ C$  en flujo de Ar conduce a que la eficiencia de la columna sea mejor, que en flujo de He o aire. Muchos autores recomiendan llevar a cabo la separación de  $Ar-O_2$  a temperaturas negativas ( $-72^\circ C$ ) aunque en algunos casos se logró una separación aceptable a temperaturas más altas  $-40$  y  $9^\circ C$  [18].

La separación de mezclas de gases de bajo peso molecular en zeolitas naturales y sintéticas puede efectuarse tanto en el volumen de las cavidades, así como en la superficie externa del sólido [19]. La posibilidad de separar mezclas de  $Ar-O_2-N_2$  en clinoptilolita depende de la composición catiónica de este sólido. Un alto contenido de iones potasio en esta zeolita natural [20] favorece la separación de esta mezcla. Sin embargo, se informa [21] que en muestras de clinoptilolita ricas de iones potasio no se lleva a cabo la separación de  $O_2-N_2$ .

#### PARTE EXPERIMENTAL.

Las propiedades cromatográficas del adsorbente, respecto a los gases principales del aire ( $N_2, O_2, Ar$ ) se determinaron en un cromatógrafo de gases (GOW-MAC 350) con detector de conductividad térmica, utilizando He como gas portador. El adsorbente natural, tamizado hasta un determinado tamaño de malla, se empacó en una columna metálica ( $L = 50$  cm,  $d = 1/4$ " ) y se sometió a preactivaciones térmicas (in situ) en flujo de He a distintas temperaturas ( $180-380^\circ C$ ) y diferentes tiempos (3-6h.). La modificación química previa del sólido con soluciones de HCl se llevó a cabo en una columna de vidrio a temperatura ambiente.

El estudio de la adsorción en condiciones estáticas se realizó en un sistema volumétrico de vacío, construido totalmente de vidrio Pyrex. El vacío preliminar ( $3.5 \times 10^{-3}$  Torr) se obtuvo por medio de una bomba mecánica convencional y el alto vacío ( $6 \times 10^{-6}$  Torr) por una bomba criogénica de adsorción. Como fase activa de esta bomba se utilizó una zeolita natural mexicana (ZAPS), realizando la preactivación de ésta por calentamiento ( $350-400^\circ C$ ) a un vacío de  $10^{-2}$  Torr durante 2-4 hs.

#### RESULTADOS Y DISCUSION.

En la tabla 1 se presentan los resultados de la influencia de la temperatura de preactivación del adsorbente en los tiempos de retención del  $O_2$  y  $N_2$  (aire atmosférico).

Tabla 1. Tiempos de retención en función de la temperatura de preactivación.  
 $W_{He} = 30$  ml/min:  $t=ambiente.$

gas \ t°C	180	240	290	320	380
$O_2$ s.	10	40	40	41	40
$N_2$ s.	10	77.2	100.5	112.0	142
R*	0	1.08	1.22	1.21	1.36

\* R es el poder de resolución;

$$R = \frac{l}{d}$$

donde: l es la distancia entre los máximos de los picos; d es la suma de las amplitudes de los picos en la mitad de sus alturas.

Fue establecido que la preactivación a  $180^\circ C$  (durante 12 hs.) no condujo a la separación del aire ( $t = amb.$ ), registrándose sólo un pico cromatográfico a los 10 s. El aumento de la temperatura de preactivación provocó la aparición de dos picos correspondientes al oxígeno y nitrógeno (fig. 1). Una característica importante de los cromatogramas obtenidos consiste en que la altura del pico del  $O_2$  fue siempre superior a la del  $N_2$  y además, que la altura de ambos disminuye al aumentar la temperatura de pretratamiento. Se observa, asimismo (tabla 1), que el tiempo de retención del  $O_2$  no depende de la temperatura, en tanto que el del  $N_2$  aumenta casi en dos veces en el intervalo  $240-380^\circ C$ , provocando un aumento del poder de resolución. Es necesario subrayar, que no se logra la separación cromatográfica completa (la línea base entre ambos picos no logra establecerse). El producto zeolítico natural ZAPS (erionita), estu-

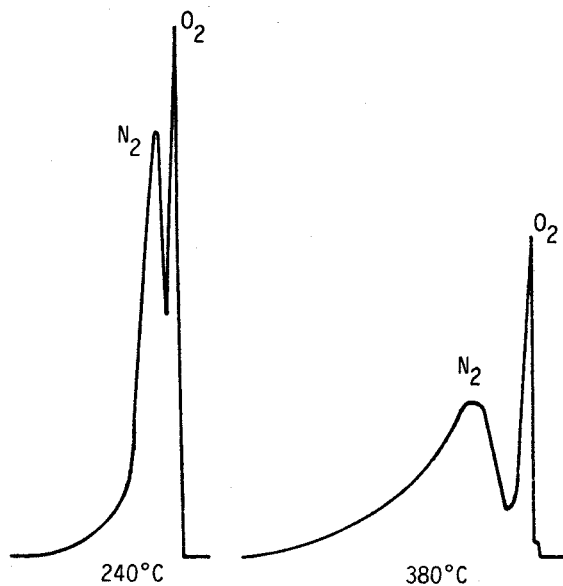


Fig. 1 Separación cromatográfica de los gases del aire atmosférico a distintas temperaturas de pretratamiento.

diado anteriormente en nuestro laboratorio [22], presenta la propiedad de separar completamente los gases del aire en condiciones de pretratamiento menos drásticas ( $t=250^{\circ}\text{C}$ , 3 hs.). El hecho de que el adsorbente ZNM2 natural pretratado incluso a temperaturas cercanas a  $400^{\circ}\text{C}$  no realice la separación completa, indica que éste posee una estructura microporosa distinta a la de ZAPS.

Es muy importante subrayar que al aumentar la temperatura de preactivación, el pico correspondiente al nitrógeno cada vez se hace más difuso (aparición de colas), lo cual puede obedecer a la realización de procesos difusionales de penetración de este gas a la microporosidad (efecto estérico). Tomando en cuenta que el tiempo de retención del  $\text{O}_2$  no depende de la temperatura de pretratamiento, se puede suponer que las moléculas de éste ( $d = 3,4 \text{ \AA}$ ) penetran libremente en los microporos. Las dificultades estéricas de penetración de las moléculas de  $\text{N}_2$  probablemente obedezcan a que el diámetro de las ventanas de entrada en la microporosidad sea del tamaño de la molécula de este gas ( $3,7 \text{ \AA}$ ). Estos resultados nos exigían realizar estudios de la adsorción del  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  en ZNM2. Se midieron las isothermas de adsorción (fig. 2) a la temperatura de ebullición del  $\text{N}_2$  (método volumétrico), estableciéndose que la cantidad adsorbida del  $\text{O}_2$  es más

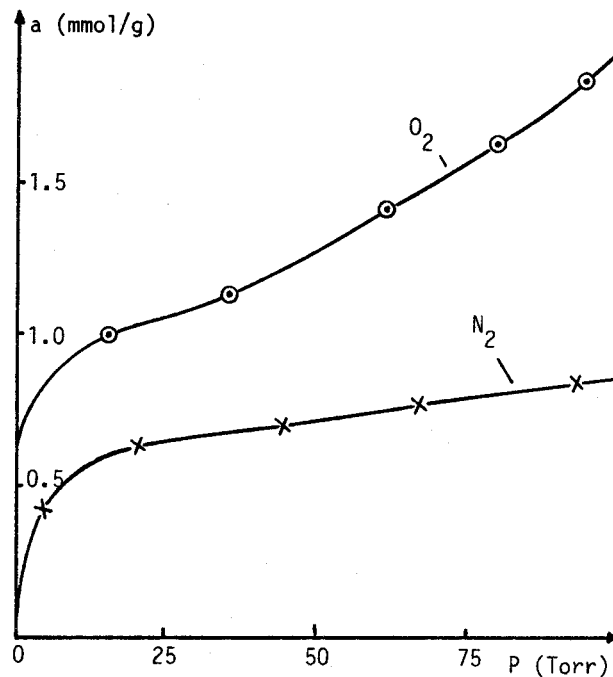


Fig. 2. Isothermas obtenidas a la temperatura del nitrógeno líquido. ZNM2 (natural).

de 2 veces superior a la del  $\text{N}_2$ , en todo el intervalo de presiones de equilibrio estudiado. Así, por ejemplo, para  $p = 100 \text{ Torr}$  se encontró que  $a(\text{O}_2) = 2 \text{ mmol/g}$ ;  $a(\text{N}_2) = 0,85 \text{ mmol/g}$ . Estos resultados son típicos de los adsorbentes ultramicroporosos, cuyos diámetros de las ventanas de entrada son  $\leq 4 \text{ \AA}$  (zeolita sintética 4A).

Se estudiaron las propiedades cromatográficas de ZNM2 premodificada químicamente. En la fig. 3 se muestra el cromatograma de la separación de los gases del aire en el adsorbente tratado con una solución de HCl (0.05 N, 250 ml, cantidad de sólido = 5.93 g.) a  $t = \text{amb}$ . Con fines de comparación se incluye el cromatograma del adsorbente natural. Las condiciones de pretratamiento térmico fueron prácticamente las mismas ( $380^{\circ}\text{C}$ ).

Se observan diferencias marcadas entre estos dos cromatogramas: a) el adsorbente modificado químicamente permitió el registro de la línea base entre ambos picos; b) el tiempo de retención del  $\text{O}_2$  aumentó en 37.5 %, en tanto que el del  $\text{N}_2$  lo hizo en un 100 %; c) el poder de resolución aumentó de 1.36 a 2.6. El tratamiento químico favoreció substancialmente la efectividad de separación. Estos resultados pueden obedecer a la eliminación de cationes de las ventanas de entrada, permitiendo la penetración de las moléculas de  $\text{N}_2$  a la microporosidad y, por

Tabla 2: Tiempo de retención (s) en función de la temperatura.  $W_{He} = \text{ml/min}$ .

Subst.	$t^\circ\text{C}$	amb	55	75	90	120	130	140
$\text{O}_2$		55	35	28	22	18.5	16.0	10
$\text{N}_2$		284	77	73	40.5	26.5	19.0	10
R		2.6	3.7	1.8	1.55	0.90	0.45	0

Se obtuvo la isoterma de adsorción del  $\text{N}_2$  en ZNM2, premodificada con HCl (0.05 N), la cual se muestra en la fig. 4.

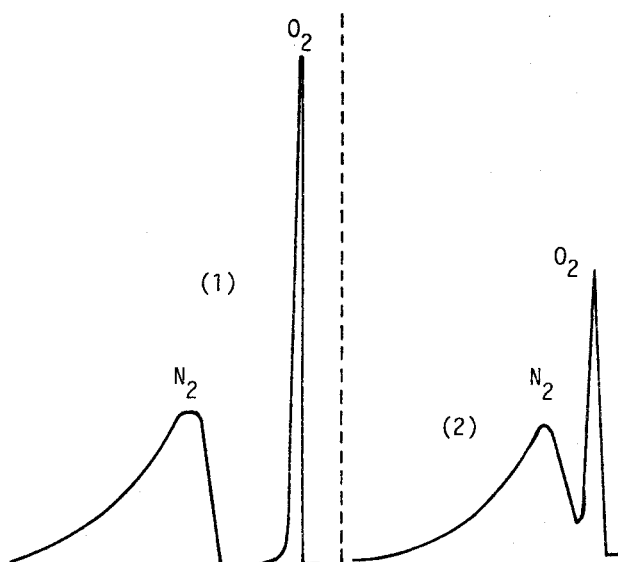


Fig. 3. Propiedades cromatográficas de la zeolita ZNM2.

(1) Modificada químicamente:  $t_R (\text{O}_2) = 55 \text{ seg.}$   
 $t_R (\text{N}_2) = 284 \text{ seg.}$   
 (2) Natural - - - - -:  $t_R (\text{O}_2) = 40 \text{ seg.}$   
 $t_R (\text{N}_2) = 142 \text{ seg.}$

$t = \text{ambiente}; W_{He} = 30 \text{ ml/min}$

lo tanto, la participación de mayor cantidad de microporos en el proceso de adsorción. Es necesario subrayar, sin embargo, que el ensanchamiento de los microporos no condujo a un mejoramiento apreciable de la simetría del pico de  $\text{N}_2$ , lo cual indica que los factores difusionales aún están presentes.

Los valores altos del tiempo de retención del  $\text{N}_2$  y la gran asimetría del pico cromatográfico (ver 1, fig. 3) nos obligó realizar estudios de la separación a temperaturas superiores a la ambiente (Tabla 2).

Se estableció que al calentar la columna hasta  $55^\circ\text{C}$ , la simetría del pico de  $\text{N}_2$  se mejora considerablemente, obteniéndose un coeficiente de separación igual a 3.7. Se encontró que incluso a  $90^\circ\text{C}$  la separación es perfecta. A temperaturas mayores la efectividad del proceso de separación disminuye, y se pierde totalmente a  $140^\circ\text{C}$ .

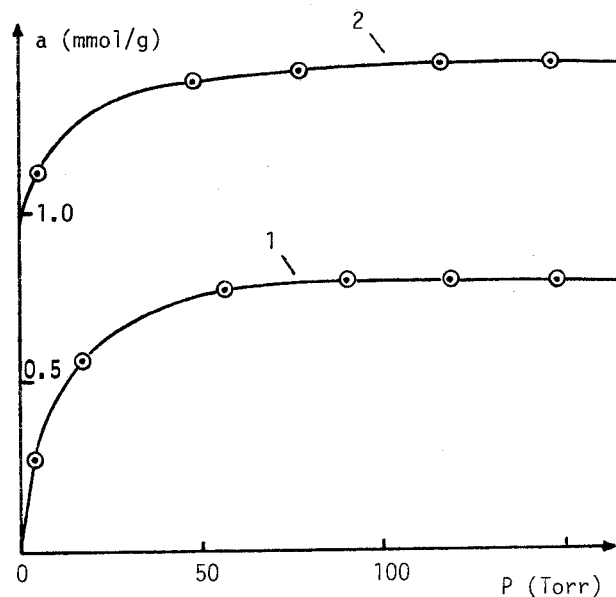


Fig. 4. Isooterma de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición. 1 - natural; 2 - tratamiento con HCl (0.05 N).

De estos resultados se deduce, que el adsorbente pretratado químicamente presenta mayor capacidad, que el sin tratamiento, de adsorber nitrógeno. La "superficie específica aparente" del adsorbente natural fue igual a  $70 \text{ M}^2/\text{g}$ , en tanto que la del modificado fue de  $135 \text{ M}^2/\text{g}$ . Las isoterms fueron descritas por la ecuación de Langmuir. La diferencia entre las cantidades adsorbidas de  $\text{N}_2$  indica que el grado de accesibilidad de la superficie interna del adsorbente se incrementa al ponerlo en contacto con el ácido. Una característica importante de estas isoterms consiste en que presenta un salto

brusco a presiones de equilibrio bajas y posteriormente aparece un "plato", propiedades típicas de los adsorbentes microporosos.

Una vez establecidas las propiedades cromatográficas de ZNM2 respecto al aire, se planteó la necesidad de investigar el comportamiento del adsorbente al ponerlo en contacto con el aire atmosférico a presiones superiores a la atmosférica. El sólido (malla 60-80) se empacó en una columna metálica y se preactivó a 400°C durante 3 hs. en flujo de aire. Durante el enfriamiento - hasta  $t = \text{amb.}$  el adsorbente se mantuvo en atmósfera de He. El aire, previamente desecado, se comunicó hasta una presión igual a 3 kg/cm<sup>2</sup> e inmediatamente ( $\sim 3$  s.) se inició la disminución de la presión en forma lenta. Se estableció que en las primeras porciones (2.5 Kg/cm<sup>2</sup>) del aire, que fluye de la columna, el N<sub>2</sub> se encontraba en mayor proporción (90.0 %) que en el aire atmosférico. Cuando la presión disminuyó hasta 1.3 Kg/cm<sup>2</sup>, el contenido de N<sub>2</sub> en el "aire" bajó hasta 73%. Es decir, para ese tiempo de contacto se encuentra relativamente mayor cantidad de O<sub>2</sub> en la microporosidad, provocada por las dificultades estéricas de penetración de las moléculas de N<sub>2</sub>. Para tiempos de contacto superiores a los 10 s. no se observó el enriquecimiento inicial del aire en N<sub>2</sub>.

Se estudió la efectividad del adsorbente modificado previamente con HCl (0.05 N), encontrándose que: a) no existe el enriquecimiento inicial del aire en N<sub>2</sub>, b) el enriquecimiento del aire en O<sub>2</sub> aumentó hasta 37 % (27 % sin tratamiento químico previo). Estos resultados indican, que durante el tratamiento con ácido la muestra fue parcialmente decationizada (Ca<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, análisis químico de las aguas de lavado), permitiendo la penetración instantánea de las moléculas de N<sub>2</sub> en la microporosidad del sólido.

En el cromatograma (aire) se registra un pico pequeño junto al O<sub>2</sub> (fig. 1) el cual podría corresponder a la detección del Ar (d=3.8 Å). Con el fin de aclarar esta suposición, se introdujeron a la columna mezclas de Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> en la relación de 1:1 (vol), observándose la detección de tres picos en ese orden de elución. El aumento de la velocidad del gas de arrastre (para mezclas Ar-O<sub>2</sub>) provoca una disminución del tiempo de retención de igual grado para ambos gases, - por lo que las moléculas de O<sub>2</sub> (d = 3.4 Å) penetran libremente en la estructura microporosa y el Ar (d = 3.8 Å) se difunde por los meso y macroporos del sólido. Se encontró, además, que las cantidades de Ar adsorbidos a la temperatura del N<sub>2</sub>-líquido (método volumétrico) son inferiores a las del N<sub>2</sub>. Estos resultados indican que el diámetro de las ventanas de entrada en la microporosidad se encuentra entre 3.7 y 3.8 Å. Es importante hacer notar, que las muestras de ZNM2 premodificadas previamente con soluciones de HCl no separan al Ar en mezcla con O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Este

efecto talvez pueda obedecer a que como resulta del intercambio iónico, los cationes Ca<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y otros, fueron desalojados por los pequeños cationes H<sup>+</sup> provocando un ensanchamiento de las ventanas de entrada en la microporosidad. Esto a su vez condujo a que las moléculas de Ar penetraran en la microporosidad y, como consecuencia, salieran de la columna cromatográfica junto con las de O<sub>2</sub>.

En base a los resultados aquí descritos se hizo la suposición de que este adsorbente natural pudiera ser "clinoptilolita". Posteriormente se obtuvo el difractograma de Rayos X (tabla 3) típico de esta zeolita natural [23].

Tabla 3. Características del difractograma de Rayos X de ZNM2 y dos muestras de clinoptilolita.

d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
ZNM2		[23]		[23]	
8.93	68	9.01	80	8.99	85
7.87	40	7.89	35	7.91	40
6.75	30	6.72	20	6.76	15
5.22	30	5.21	20	5.23	15
5.09	37	5.12	35	5.12	30
4.63	31	4.64	25	4.65	30
4.46	27	4.35	10	4.36	10
3.95	100	3.97	100	3.96	100
3.89	65	3.90	55	3.91	70
3.74	37	3.73	10	3.84	10
3.54	34	3.54	15	3.55	20
3.45	42	3.42	35	3.42	45
3.38	41	3.39	25	3.38	25
3.16	45	3.18	35	3.17	40
3.11	31	3.12	20	3.12	25
3.06	29	3.07	15	3.07	20
2.96	53	2.98	45	2.98	65

## CONCLUSIONES

- 1) El adsorbente ZNM2 presenta la propiedad de separar cromatográficamente los gases principales del aire, por lo que se establece que éste es un producto zeolítico natural;
- 2) El tiempo de retención del O<sub>2</sub> no depende de la temperatura de preactivación, mientras que el del N<sub>2</sub> aumenta casi en dos veces en el intervalo 240-380°C;
- 3) El proceso de penetración del N<sub>2</sub> se ve afectado por fenómenos estéricos, por lo que se supone que el diámetro de las ventanas de entrada en la microporosidad sea igual al diámetro crítico de la molécula de este gas (3.7 Å);
- 4) Las premodificaciones químicas del adsorbente con HCl favorecieron substancialmente la efectividad del proceso de separación; ya que la eliminación de cationes (Ca<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) condujo a la disminución el efecto estérico;

5) Se establece que los pretratamientos con ácido provocan un aumento de la adsorción del  $N_2$ ; 6) El adsorbente natural separa mezclas de  $Ar-O_2-N_2$  en ese orden de elución; 7) Las moléculas de  $Ar$ , en el proceso de la separación cromatográfica de mezclas  $Ar-O_2$ , se difunden por los meso y macroporos del sólido y las de  $O_2$  por la microporosidad; - 8) En base al estudio del comportamiento de ZNM2 al ponerlo en contacto con mezclas de los gases principales del aire atmosférico, tomando en cuenta el diámetro crítico de las moléculas de éstos, se puede asegurar que el diámetro de las ventanas de entrada en la microporosidad se encuentra entre 3.7 y 3.8 Å (clinoptilolita); 9) Los pretratamientos con HCl condujeron a la no separación  $Ar-O_2$ .

#### COMENTARIOS

Es necesario subrayar la gran utilidad del método de cromatografía de gases para el estudio de las propiedades estructurales de adsorbentes naturales. En este trabajo estamos proponiendo, como "método de prueba", el estudio cromatográfico del proceso de separación del aire atmosférico para predecir la presencia de zeolitas en adsorbentes de origen natural. En el caso cuando un producto zeolítico natural, cuya estructura haya sido caracterizada por Rayos X, no presenta esta propiedad, se puede suponer que las ventanas de entrada en la microporosidad poseen diámetros inferiores a los diámetros críticos de las moléculas de  $O_2$  y  $N_2$ . Además, si el adsorbente en cuestión separa mezclas  $Ar-O_2$  es muy probable que el diámetro de microporo se encuentre entre 3.7 y 3.8 Å.

#### BIBLIOGRAFIA

1. R.M. Barrer. Disc. Faraday Soc., 7, 135 (1945)
2. R.M. Barrer. A.B. Robins.; Trans. Faraday Soc. 49, 707 (1953).
3. K. Torii, c.a.; J. Chem. Soc. Chem. and Ind. Chem, N. 2, p. 225-232 (1973).
4. G.V. Tzitzishili, T.G. Andronikashvili; Uspej. Jromatografi M. Nauka, 1972 str. 226-235. (en ruso)
5. T. Ayao, M. Yoshihiro; J. Soc. Mater, Sci. Japan, 1979, V. 28, p. 794-797.
6. H. Minato, T. Tamura, In: Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use. Pergamon Press, 1978, p. 509-515.
7. E. Gil-Av, Y. Herzeberg-Minzly; J. Am. Chem., Soc., 81, 4749 (1959).
8. J. Madison, J. Analyt. Chem.; 30, 1859 (1958).
9. K.J. Bombaugh; Nature, 197, 1102 (1963).
10. G. Kyryacos, C.E. Boord. Analyt. Chem.; 29, 787 (1957).
11. H. Pietsch. Erdöl und Kohle; 11, 157 (1958)
12. N.I. Lulova, A.I. Piguzova, A.I. Tarasov y dr; Jimia y Tiejnologia Topлива y Masel, 8, 59 (1961). (en ruso)

13. F. Farre-Rius, G Guiochon; J. Chromat., 13, 382 (1964).
14. G.S. Vizard, A. Wynne; Chem. Ind., 6, 196, (1959).
15. G.W. Heylman, J. Gas Chromat.; 3, 82 (1965).
16. M. Chéneau, F. Farré-Rius, G. Guiochon, L. Jacque, C. Landault, J. Merle D'Aubigné; Bull. Soc. Chim. France, 3416, 1965.
17. B.M. Karlsson; Analyt. Chem., 38, 668 (1966).
18. R.D. Günter, B.C. Musgrave; J. Gas. Chromat., 4, 162 (1966).
19. G.V. Tsitsishvili y dr.; DAN SSSR, 1970, T. 194, str. 1346-1349 (en ruso).
20. V.G. Beriozkin y dr.; Izv. AN GSSR, Ser. Jim., 1978, T. II, str. 173-176 (en ruso)
21. I. Glbova, G. Jaralampiev, L. Pietkova; Geaj., miner. y petr. BAN, 1977, 6, 82-89 (en búlgaro).
22. G. Aguilar, M.A. Hernández; ACTAS "XI Congreso Iberoamericano de Catálisis", Junio 1988, Guanajuato, Gto. Vol. 1, pág. 155.
23. D.W. Ming, J.B. Dixon; Soil Sci. Soc. am. J., Vol. 50. p. 1620 (1986).