

Mecanismo de Retención de Mo en TiO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, Adsorbentes Potenciales para la Separación de Radionúclidos

*Verónica E. Badillo Almaraz, Raúl Pérez Hernández,
Carmen López Reyes, Juan Vidal Molina
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares,
Carr. México-Toluca S/N, La Marquesa Ocoyoacac,
52750 Edo de México
veronica.badillo@inin.gob.mx*

Resumen

Se estudian las propiedades de retención de óxidos de titanio y de zirconio, sólidos adsorbentes de elevada capacidad de retención para la separación por cromatografía de parejas de radionúclidos que son la base de los llamados generadores de radionúclidos. Los nanomateriales de titanio y de zirconio que se obtienen con una elevada capacidad de retención, se preparan por el método de sol-gel utilizando un alcóxido como precursor. Sus propiedades ácido-básicas se estudian por titulaciones potenciométricas obteniéndose un valor del punto de carga cero de 5.6 para TiO_2 y de 6.3 para el óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Para estudiar el comportamiento de retención de la pareja de radionúclidos $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ en éstos sólidos se realizaron experimentos en *batch* en un electrolito de NaCl 0.9% en función del pH de la solución. Los resultados demuestran que el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ no es adsorbido por los sólidos mientras que el ^{99}Mo muestra una elevada afinidad de retención por los óxidos metálicos de estudio. La máxima adsorción del ^{99}Mo tiene lugar a un valor de pH cercano al punto de carga cero (pH_{PZC}) (~95% adsorción). Este estudio se centra en el mecanismo de retención del molibdeno en términos de equilibrios químicos entre los grupos funcionales del sólido (OH^-) y las especies del Mo(VI) en solución. Los datos experimentales de la retención del molibdeno se analizaron con el programa FITEQL utilizando el modelo de capacitancia constante y suponiendo la presencia de un solo tipo de sitios en la superficie de los sólidos (grupos hidroxilo). En la retención del Mo(VI), los complejos en superficie que se forman vía un mecanismo de intercambio de ligando entre las especies molibdato y los iones hidroxilo de la superficie del sólido, son probablemente el mecanismo responsable de adsorción en el intervalo de pH que se estudia.

1. INTRODUCTION

Una de las ramas de la ciencia donde los elementos radiactivos encuentran una gran aplicación es la medicina nuclear la cual se encarga de estudiar el comportamiento de compuestos radiactivos en el organismo humano, usados como trazadores con propósitos de diagnóstico o bien con fines terapéuticos. La demanda de radioisótopos para aplicaciones en biología y sobre todo en medicina como agentes de diagnóstico y terapéuticos aumenta día con día [1].

Los radioisótopos con vidas medias cortas que van desde algunas horas hasta algunos días son muy útiles en terapia con radionúclidos, ya que proveen una elevada actividad específica. Sin embargo, el uso de estos radionúclidos de vida media corta para radioterapia presenta algunas dificultades que incluyen el transporte, la necesidad de realizar envíos frecuentes y el embalaje o empaque. La forma más conveniente para tener acceso a los radionúclidos es a través de los llamados generadores de radionúclidos los cuales son una alternativa conveniente a la producción de radioisótopos en instalaciones tales como reactores o ciclotrones. En ciudades al interior del país donde la disponibilidad del reactor nuclear no es posible y los costos de importación de radioisótopos son muy elevados, la posibilidad de contar con generadores de radionúclidos que proporcionen radioisótopos en medicina nuclear es por demás importante.

El generador más utilizado en la medicina nuclear es el generador ⁹⁹Mo/^{99m}Tc y comercialmente está constituido por un soporte de alúmina, en donde el ⁹⁹Mo, obtenido como un producto de fisión del uranio (²³⁵U), es adsorbido y el ^{99m}Tc es eluido mediante una solución salina [2]. El ININ actualmente produce y comercializa generadores de este tipo cuyo nombre es GETEC. Este sistema es simple de operar y suministra un producto de alta pureza. Sin embargo, la alúmina adsorbe tan sólo el 0.2% del Mo(VI), situación que obliga a emplear ⁹⁹Mo de una alta actividad específica (~103 TBq/g), que únicamente puede ser obtenido mediante la fisión de ²³⁵U y a través de complejas separaciones radioquímicas, generadoras de significativas cantidades de desechos radiactivos de mediana actividad. Aunado a lo anterior, en los últimos años, varias instalaciones de producción de ⁹⁹Mo han enfrentado una interrupción en la producción de éste radioisótopo fundamental para la fabricación de generadores ⁹⁹Mo/^{99m}Tc, provocando una escasez mundial e impulsando las investigaciones para producir ⁹⁹Mo a través de otras vías [3]. La activación neutrónica del ⁹⁸Mo en un reactor nuclear es una de las tecnologías disponibles a corto plazo. En México, el único reactor nuclear disponible para este tipo de aplicaciones se encuentra en el ININ (reactor TRIGA Mark III).

Un generador es un dispositivo que contiene un radionúclido denominado “padre” el cual tiene una vida media relativamente larga que decae a un radionúclido denominado “hijo” de vida media más corta. Se realiza la separación química en una columna de cromatografía en la cual el radionúclido padre se fija fuertemente al adsorbente sólido que es el principal componente de la columna. Aunque los generadores de ⁹⁹Mo/^{99m}Tc que utilizan alúmina como adsorbente son los que se comercializan principalmente, se han probado otros materiales tales como el dióxido de manganeso [4], óxido de titanio [5], molibdato de zirconio [6] así como el desarrollo de nuevos materiales con propiedades a la carta, producidos intencionadamente para esta aplicación [7]. Estos son los llamados **nanomateriales** que pueden ser considerados como productos adsorbentes para el desarrollo de los nuevos generadores de radionúclidos [8, 9]. En virtud de que los materiales nano-estructurados se pueden obtener con una elevada proporción superficie/volumen y una química de superficie a la carta, los hacen un candidato idóneo para la fabricación de los llamados nuevos generadores de radionúclidos en medicina nuclear, que aporten soluciones innovadoras a problemas no resueltos anteriormente, y ofrezcan mejores resultados en la producción de ⁹⁹Mo, por la ruta de la activación neutrónica [9].

Para poder ofrecer un generador más eficiente, es necesario tener un mejor conocimiento del proceso de separación química por cromatografía de los radionúclidos ⁹⁹Mo/^{99m}Tc en una matriz a base de nanomateriales. La separación de las especies aniónicas, molibdatos (MoO₄²⁻) de los pertecneciatos (TcO₄⁻) en un generador ⁹⁹Mo/^{99m}Tc se basa en la diferencia de afinidades del sólido adsorbente por las dos especies. Es decir, para que los sólidos puedan ser considerados

buenos candidatos a utilizarse como matrices en un generador de radionúclidos deberán presentar una gran afinidad por el ^{99}Mo traducida en un elevado valor del Kd, y por el contrario un bajo valor de Kd por el $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

El objetivo de este trabajo de investigación es de estudiar la afinidad del óxido TiO_2 y del óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ por los radionúclidos ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y evaluar el mecanismo de retención del Mo(VI) aplicando el modelo termodinámico de formación de complejos (SCM) [10].

2. METODOLOGÍA

Dadas estas condiciones, y vista la importancia de que los sistemas de salud en México tengan a su disposición $^{99\text{m}}\text{Tc}$ sin interrupción alguna, se estudia la separación química por cromatografía de los radionúclidos $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ en una matriz a base de nanomateriales como propuesta de fabricación de generadores alternativos de baja y mediana actividad, preparados a partir de ^{99}Mo producido vía la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$. La producción de ^{99}Mo vía activación neutrónica requiere el desarrollo de nuevos materiales de elevada capacidad de fijación para poder proporcionar una tecnología de generadores de radionúclidos a gran escala [3].

2.1. Materiales y Métodos

Los reactivos químicos utilizados, NaCl y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, son de J.T. Baker. El radionúclido ^{99}Mo se obtuvo al irradiar una sal de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (^{98}Mo natural abundancia isotópica 24.14%) durante 4h con un flujo térmico de neutrones de $\sim 1.6 \times 10^{12}$ neutrones $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ en el reactor de investigación Triga Mark III del ININ (México).

2.1.1. Preparación y caracterización de óxidos. Se prepararon xerogeles de TiO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ por el método sol-gel usando alcóxidos de Aldrich como precursores tal y como se reporta en un trabajo previo [11, 12]. La superficie específica de los óxidos se midió por adsorción de N_2 (mezcla de gases 30% N_2/He) por el método BET (N_2) de un punto. Las muestras primero se desgasifican a 378 K durante 2 h para eliminar impurezas. La morfología de los sólidos resultantes se estudiaron en un microscopio electrónico de barrido JSM 6610LV. Las propiedades ácido-básicas de los xerogeles de TiO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ se estudiaron por el método de titulaciones potenciométricas; se pesan 200 mg de sólido en una celda de titulación y se agregan 50 mL de electrolito para obtener una relación de 4 g/L y se titulan con una solución de NaOH 0.20 ± 0.02 M hasta el valor de pH igual a 8.0. La concentración libre de H^+ se mide con un electrodo selectivo de pH. Una estimación del punto de carga cero también se realizó por el método de titulación en masa; se pesan diferentes cantidades de sólido y se agregan 50 mL de electrolito para obtener una relación sólido/líquido desde 1 hasta 12 g/L. Los valores de pH resultantes se miden después de 1 día de equilibrio.

2.1.2. Experimentos de fijación. Se estudió la afinidad del molibdeno/tecnecio en los óxidos propuestos por la técnica de *batch*. Antes de investigar la afinidad de retención de los sólidos por la pareja Mo/Tc como una función del pH, es necesario examinar el efecto de la relación sólido-líquido (S/L). Una vez definida la masa de óxido a utilizar en cada tubo, se investiga el efecto del pH en un intervalo de 5.5–8.0 a temperatura ambiente por lo que el pH de las suspensiones se

ajusta con una solución de NaOH 0.2 M y se procede a medirlo con un electrodo combinado (Orion Co.) de pH previamente calibrado con soluciones estándar. Las suspensiones se someten a agitación continua a 8 rpm durante 24 h. La afinidad de los sólidos por Mo/Tc se obtiene usando la técnica de radiotrazadores; las suspensiones se marcan con 40 μCi de una solución conteniendo el radiotrazador de ⁹⁹Mo o de ^{99m}Tc y se someten nuevamente a agitación; finalmente las fases sólidas y líquidas se separan por centrifugación. La actividad gamma de la fase líquida para el par de Mo/Tc se mide por espectrometría gamma en un detector de Ge(Hp). La afinidad del molibdeno o del tecnecio se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Mo} = \frac{\overline{\text{Mo}}}{\text{Mo}} = \left(\frac{A^\circ}{A} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

La actividad acuosa al equilibrio se obtiene al analizar una alícuota de 1 mL del sobrenadante, con un detector Ge(Hp) y se denota A. Se prepararon también soluciones estándar de referencia con ⁹⁹Mo y se denota como A° en virtud de obtener la actividad inicial involucrada. A° y A son las actividades inicial de la solución de referencia y final del sobrenadante (cpm) respectivamente.

2.1.3. Análisis teórico. Los resultados de las titulaciones potenciométricas así como los de la retención de iones Mo se analizaron con el modelo FITEQL de formación de complejos (SCM) [10] utilizando la representación más simple de la región interfacial que es el modelo de capacitancia constante (CCM). Este programa permite la determinación de los equilibrios químicos responsables de la retención de iones en la superficie de los sólidos así como de las constantes de equilibrio a partir de los datos experimentales y ha sido aplicado con éxito a otros aniones contaminantes [13]. En este trabajo de investigación la simulación de equilibrios de retención del Mo se realizó a partir de los datos experimentales de $\log [\text{H}^+]$ y $[\text{Mo}]_{\text{ads}}$ (concentración total de molibdeno adsorbido) como datos de entrada para el código FITEQL, así como las constantes de protólisis K_{int}^+ y K_{int}^- obtenidas previamente. Los datos de retención del Tc no se analizaron ya que se obtienen bajos valores del Kd del Tc(VII) que oscilan alrededor del valor 0.0 y 1.0 mL/g, en todo el intervalo de pH estudiado, indicando una retención prácticamente despreciable.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presenta la morfología de los óxidos. Para el sólido mixto cuya composición es 1:1, el tamaño del grano es más pequeño que el de los óxidos de TiO₂.

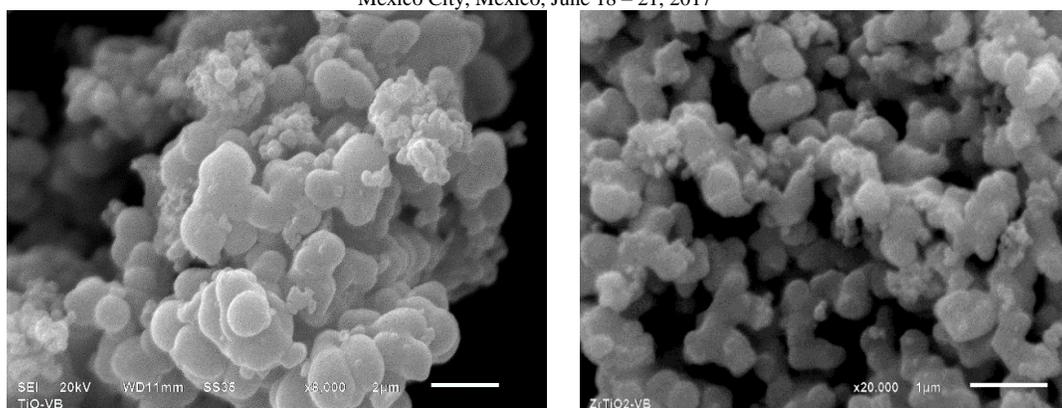


Figura 1. Micrografías de (a) TiO_2 y de (b) $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

3.1.1. Obtención del pH_{PZC} . La caracterización ácido-base de la superficie de los sólidos se realiza por titulaciones potenciométricas; los resultados de las titulaciones se analizan con el modelo de formación de complejos (SCM) a capacitancia constante (CCM). Se optimizan cuatro parámetros para ajustar las curvas de titulación al análisis teórico: las dos constantes de protólisis K_{int}^+ y K_{int}^- , el número total de sitios de superficie N_t y el valor de capacitancia C_1 el cual se adopta 2.0 F/m^2 . En este trabajo, se asume la existencia de un solo sitio en la superficie de los sólidos ($\equiv\text{MOH}$). En la tabla 1 se reporta el valor del pH_{PZC} que se obtiene por titulaciones potenciométricas así como las constantes ácido-base derivadas de la aplicación del software FITEQL; también se reporta el pH_{PZC} (pH_∞) que se obtiene por titulaciones en masa.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos obtenidos en este estudio para TiO_2 and $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

Parámetros	TiO_2	$\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$
$\log \text{K}_{\text{int}}^+$	4.85	5.18
$\log \text{K}_{\text{int}}^-$	-6.33	-7.30
pH_{pzc}	5.59	6.24
pH_∞	5.6	6.4
Superficie específica m^2/g	456	517
$\equiv \text{M} - \text{OH} + \text{MoO}_4^{2-} \leftrightarrow \equiv \text{M} - \text{MoO}_4^- + \text{OH}^-$	4.17	4.17

3.1.2. Retención de Mo(VI). Los experimentos de retención de ^{99}Mo en los óxidos de titanio y de titanio-zirconio muestran una elevada afinidad del ^{99}Mo . En la Fig. 2 se muestra el porcentaje de retención del Mo(VI) como una función de la relación sólido-líquido (S/L) desde 1 hasta 12 g/L. La afinidad de retención se incrementa gradualmente a medida que aumenta ésta proporción S/L hasta aproximarse a un valor constante (meseta) a partir de la relación S/L de 4 g/L. Para efectos de comparación, se realiza el estudio también en la alúmina comercial J.T. Baker. Sin embargo, el patrón de retención no es el mismo para la alúmina la cual alcanza su máximo de retención hasta un contenido de masa de 12 g/L. A una concentración de 4 g/L, los porcentajes de retención que

se observan para Al_2O_3 , TiO_2 , y ZrO_2-TiO_2 son 86%, 89% y 95%, respectivamente. Es así que se adopta una relación de 4 g/L para los experimentos de fijación del Mo(VI) en función del pH de la solución.

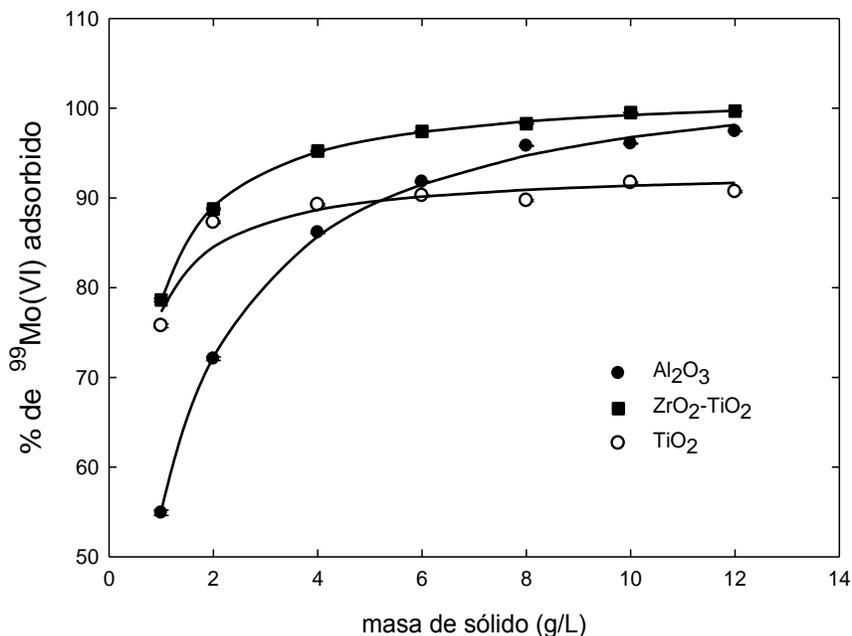
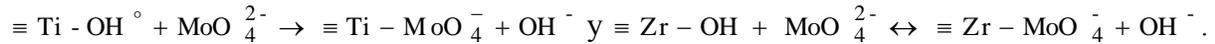


Figura 2. Fijación de molibdeno en dos óxidos y alúmina comercial en NaCl 0.9% en función de la masa del sólido y a pH constante $[Mo(VI)]=5.5 \times 10^{-5} M$

Las Figuras 3 y 4 muestran las isotermas de adsorción del Mo(VI) y del Tc(VII) en función del pH de la solución de 5.5 a 7.5 para TiO_2 y para el óxido mixto ZrO_2-TiO_2 respectivamente demostrando una fuerte dependencia con este parámetro y para una relación de 4 g/L. La afinidad de retención del Mo se expresa tanto en términos de coeficiente de distribución (K_d , ml/g) como en porcentaje de retención del Mo. En las mismas figuras se muestra la retención del Tc(VII) en función del pH en las cuales se observan que el radionúclido ^{99m}Tc no se adsorbe en todo el intervalo de pH estudiado para ambos óxidos.

Se analizaron los datos experimentales de la retención únicamente para el caso del Mo en óxidos de TiO_2 y ZrO_2-TiO_2 con el modelo de formación de complejos el cual toma en cuenta las reacciones entre los sitios activos en superficie de los óxidos y la química en solución acuosa del molibdeno. Se realizaron los cálculos teóricos utilizando el programa FITEQL adoptando el modelo de capacitancia constante. Se obtuvo una buena correlación entre los datos experimentales y las curvas de adsorción teóricas al adoptar la existencia de un solo sitio en la superficie de los sólidos ($\equiv MOH$), en el cual se adsorben los complejos mononucleares monodentados del Mo. En las concentraciones utilizadas en nuestros experimentos para el Mo, i.e. $10^{-5} M$, se puede despreciar la formación de especies polinucleares basado en las propiedades de hidrólisis del Mo(VI) [14]. La dependencia calculada del pH de la cantidad adsorbida del Mo se muestra en las figuras 3 y 4 (líneas sólidas).

Al considerar un modelo basado en la adsorción del ion molibdato por intercambio de ligando con un solo grupo funcional de superficie, el grupo hidroxilo (-OH), los equilibrios químicos son los siguientes:



La Tabla 1 reporta las constantes de acidez de los sólidos involucrados necesarias para la aplicación del modelo de predicción así como las constantes que caracterizan el equilibrio de retención del molibdeno en ambos sólidos.

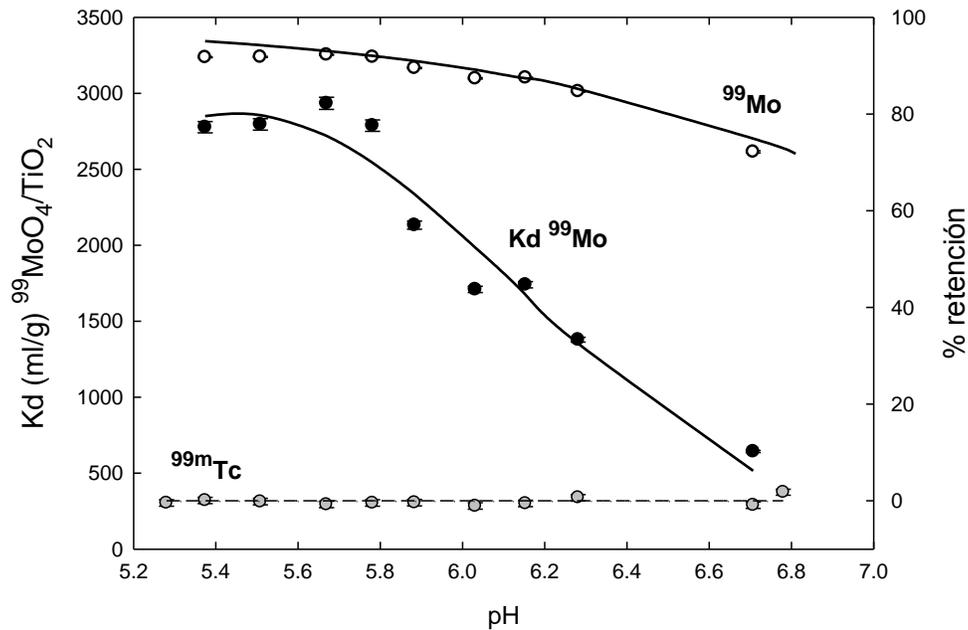


Figura 3. Fijación de Mo/Tc en TiO₂ en NaCl 0.9%; los símbolos representan los datos experimentales y las líneas indican las predicciones del modelo CCM.

Estos equilibrios dependen fuertemente del pH. Alrededor del punto de carga cero (pH_{PZC}) la concentración de los sitios $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$ y/o $\equiv\text{Zr}-\text{OH}$ es la más alta. De aquí se puede esperar que la adsorción de Mo presente un máximo a valores de pH cercanos del pH_{PZC}. La disminución de la retención del Mo(VI) a valores de pH cercanos a la electroneutralidad puede ser debido a que se incrementa la repulsión electrostática los sitios cargados negativamente ($\equiv\text{MO}^-$) y las especies monómeras del molibdato MoO_4^{2-} . Así mismo, cuando el valor del pH aumenta por adición de NaOH, la afinidad de adsorción disminuye significativamente y esto puede ser atribuido a una competencia de adsorción entre los iones OH^- y las especies monoméricas del molibdato MoO_4^{2-} , reduciendo la afinidad de adsorción.

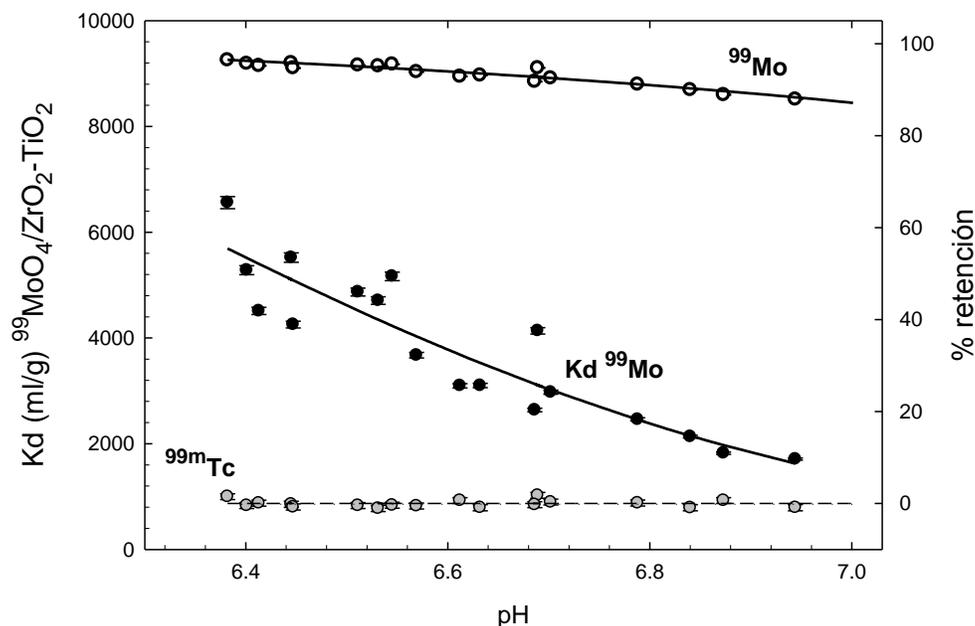


Figura 4. Fijación de Mo/Tc en ZrO₂-TiO₂ en NaCl 0.9%; los símbolos representan los datos experimentales y las líneas indican las predicciones del modelo CCM [Mo(VI)]=5.14 x 10⁻⁵ M

De estos resultados se puede concluir que el mecanismo de adsorción del molibdato es consistente con el de la sustitución directa del grupo OH⁻ por la especie MoO₄²⁻, y en este caso formarse un enlace entre el Zr o el Ti y el anión. Este mecanismo de retención ha sido propuesto por varios autores en casos particulares; Arino y Kramer describen el mecanismo de retención del molibdato en alúmina [2].

4. CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación se concentra en el mecanismo de retención del molibdato en términos de equilibrios químicos entre los sitios activos de superficie y las especies químicas en solución además de proporcionar el criterio de evaluación fisicoquímica para la preparación de un generador de radionúclidos en la ruta de análisis por activación neutrónica. Los resultados de la separación de Mo(VI)/Tc(VII) sugieren que los óxidos TiO₂ y ZrO₂-TiO₂ son adsorbentes efectivos ya que ofrecen una retención selectiva del molibdeno a diferencia del tecnecio explicada por sus propiedades de superficie, la presencia de los grupos hidroxilo. Los resultados muestran que la afinidad de retención del Mo(VI) es más importante para el óxido mixto ZrO₂-TiO₂ que para el óxido simple TiO₂. Para el estudio del mecanismo de retención se adoptó el modelo de formación de complejos a capacidad constante CCM, utilizando el programa FITEQL y considerando el intercambio de ligando entre el grupo hidroxilo de superficie de los óxidos (-OH) y los iones molibdato MoO₄²⁻ de la solución. Con estos resultados se espera optimizar el proceso de adsorción del Mo(VI) para preparar generadores a partir de la reacción por activación neutrónica ⁹⁸Mo(n, γ)⁹⁹Mo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Q. Iris Z. López Malpica del Depto. De química Nuclear por las mediciones de BET así como al equipo técnico del Reactor Triga Mark III del ININ (México) por su asistencia en la producción del radionúclido ^{99m}Mo .

REFERENCIAS

1. B. E. Ocampo-García, C. L. Santos-Cuevas, L. M. De León-Rodríguez, R. García-Becerra, D. Ordaz-Rosado, M. A. Luna-Gutiérrez, N. P. Jiménez-Mancilla, M. E. Romero-Piña, G. Ferro-Flores. 2013. *Nucl. Med. Biol.*, **40** p. 481-487.
2. Arino Hirofumi & Kramer Henry H. 1975. Fission product ^{99m}Tc generator. *Int. J. Applied Radiation Isotopes*, **26**, p. 301-303
3. Nuclear Energy Agency. 2010. *The Supply of Medical Radioisotopes: Review of potential Molybdenum-99/Technetium-99m Production Technologies*. Organisation for Economic Cooperation and Development.
4. J. Serrano-Gómez, F. Granados-Correa. (2002) ^{99m}Tc generator with hydrated MnO_2 as adsorbent of ^{99}Mo . *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **254(3)** p. 625-628.
5. Q.M. Qazi & A. Mushtaq. 2011. Preparation and evaluation of hydrous titanium oxide as a high affinity adsorbent for molybdenum (^{99}Mo) and its potential for use in ^{99m}Tc generators. *Radiochim. Acta*, **99**, p. 231-235.
6. F. Monroy-Guzmán, L.V. Díaz-Archundia, A. Contreras Ramírez. (2003) Effect of Zr:Mo ratio on ^{99m}Tc generator performance based on zirconium molybdate gels. *Appl. Rad. Isot.* **59** p. 27-34.
7. A. Mushtaq. 2004. Inorganic ion-exchangers: Their role in chromatographic radionuclides generators for the decade 1993-2002. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **262**, p. 797-810.
8. S. Chattopadhyay, M.K. Das, S.K. Sarkar, P. Saraswathy, N. Ramamoorthy. 2002. A novel ^{99m}Tc delivery system using $(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ adsorbed on a large alumina column in tandem with Dowex-1 and AgCl columns. *Appl. Rad. Isot.* **57**, p. 7-16.
9. Rubel Chakravarty, Ashutosh Dash. 2014. Nanomaterial-based adsorbents: the prospect of developing new generation radionuclide generators to meet future research and clinical demands. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **299**, p. 741-757.
10. A. Herbelin, J. Westall. 1999. *FITEQL: A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, version 4.0*, Department of Chemistry, Oregon State University, Oregon, USA.
11. R. Mariscal, S. Rojas, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Pérez, J.L.G. Fierro. 2002. Support effects in Pt/TiO₂-ZrO₂ catalysts for NO reduction with CH₄. *Catal. Today* **75**, p. 385-391.
12. R. Pérez-Hernández, A. Gómez-Cortés, J. Arenas-Alatorre, S. Rojas, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Díaz. 2005. SCR of NO by CH₄ on Pt/ZrO₂-TiO₂ sol-gel catalysts. *Catal. Today* **107-108**, p. 149-156.
13. Dong Suk Kan, Ahmed Abdel-Wahab, Bill Batchelor. 2010. Surface complexation modeling of arsenic(III) and arsenic(V) adsorption onto nanoporous titania adsorbents (NTAs). *J. Colloid Interface Sci.* **348**, p. 591-599.
14. Baes, Ch.F., Jr, Mesmer, R. E. 1976. *The hydrolysis of Cations*. Wiley-Interscience; New York. USA.