

Estudio de la estabilidad de las especies de hierro en tamices mesoporosos SBA-15 desarrollados para su aplicación en procesos avanzados de oxidación.

Verónica R. Elías^a, Eliana G. Vaschetto^a, Pablo A. Ochoa^a, Gina A. Pecchi^b, Cristián Huck-Iriart^c, Leandro Andrini^c, Sandra G. Casuscelli^a, Griselda A. Eimer^{a,*}.

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) CONICET-UTN/Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina.

^b Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.

^c Instituto de Física de La Plata/Dpto. de Física/Facultad de Cs. Exactas/Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

*E-mail: geimer@frc.utn.edu.ar

RESUMEN

Silicatos Fe/SBA-15 se sintetizaron por el método de impregnación húmeda. Se evaluó la influencia de dos solventes (agua y etanol) y de dos temperaturas de calcinación (350 y 500 °C). Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X a alto ángulo, dispersión de rayos X a bajo ángulo, adsorción/desorción de N₂, microscopía de barrido electrónico con análisis de EDS y espectroscopía de UV-Vis con reflectancia difusa. Se determinó que la temperatura de calcinación no tuvo una marcada influencia en las especies de hierro formadas en los soportes silíceos y que el solvente influyó notablemente en el tamaño de las mismas. Al utilizar etanol, las especies de óxido de hierro de menor tamaño, resultaron mayormente dispersas en el interior de los canales. Para determinar la posibilidad de uso de los sólidos en procesos Fenton heterogéneos aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos en agua, se estudió la resistencia al lixiviado de las especies de hierro depositadas en la matriz SBA-15 en función del pH de las soluciones (2,8; 3,5; 5,0). Los sólidos fueron notablemente estables a pH de 3,5 o superior, por lo que serían aptos para su futuro uso como catalizadores, siempre que las soluciones tengan una acidez media.

Palabras clave: Fe/SBA-15, Síntesis, Caracterización, Estabilidad, pH.

ABSTRACT

Fe/SBA-15 silicates were synthesized by the wet impregnation method. The influence of the use of two solvents (water and ethanol) and two calcination temperatures (350 and 500 °C) was evaluated. The solids were characterized by X-ray diffraction at high angle, X-ray scattering at small angle, N₂ adsorption/desorption, scanning electron microscopy with EDS analyses and UV-Vis with diffuse reflectance spectroscopy. It was observed that the calcination temperature has not an important influence on the iron species formed on the support; instead the solvent has influence on their final size. In this sense, using ethanol, the highly dispersed iron oxide species of small size were mostly formed inside the channels. In order to evaluate the possibility of using the solids in Heterogeneous Fenton processes applied to the degradation of aqueous organic pollutants, the iron leaching from the surface support as a function of the pH solution was tested (pH of 2.8, 3.5 and 5.0). The materials were notably stable to the iron leaching at pH higher than 3.5, indicating that they are able to be used as catalysts as long as the solution has medium acidity.

Keywords: Fe/SBA-15, Synthesis, Characterization, Stability, pH.

1. Introducción

La creciente demanda de la sociedad por la remediación de aguas contaminadas de diversos orígenes, se ha materializado en regulaciones cada vez más estrictas que han impulsado al desarrollo de nuevas tecnologías de depuración. En este contexto surgieron los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) que se basan en la generación de especies radicalarias de alto poder oxidante. En busca de mejorar la eficiencia de estos procesos se ha recurrido al uso de agentes oxidantes, particularmente el H_2O_2 , ya que es inocuo, y de catalizadores. En el caso de los procesos Fenton se hace uso de las especies de Fe(II) como catalizadores, los cuales en combinación con el H_2O_2 , y en algunas ocasiones radiación UV-Vis, generan las especies radicalarias capaces de oxidar de manera no selectiva diversos compuestos orgánicos a una velocidad considerable. Con este método se ha logrado conseguir la completa mineralización de los contaminantes o su conversión a sustancias más fácilmente biodegradables [1,2]. No obstante, procesos Fenton heterogéneos han surgido como una alternativa muy interesante a los procesos clásicos de catálisis homogénea. El interés en ellos se debe a que permitirían trabajar en un rango más amplio de pH, evitaría la formación de residuos y los tratamientos para la separación de los catalizadores del agua purificada. En este sentido, varias investigaciones se han realizado con el objeto de desarrollar materiales que resulten catalizadores eficientes para estos procesos [3-10]. No obstante, al utilizar sólidos en procesos de degradación en solución acuosa, el lixiviado de las especies metálicas desde la fase sólida es un punto de gran importancia que debe ser considerado y evaluado. La importancia de la estabilidad radica en dos aspectos principalmente: 1) en que el lixiviado del metal desde la superficie resulta en la pérdida gradual de la actividad de los sólidos, y 2) en que el metal lixiviado puede resultar activo en fase homogénea y por lo tanto debe determinarse su aporte a la actividad observada. Además, muchas veces el metal lixiviado puede resultar en un contaminante secundario que resultaría tóxico para la vida acuática [11,12].

En este trabajo se presenta un estudio sobre la estabilidad de las especies de hierro depositadas en tamices moleculares del tipo SBA-15 en busca de las condiciones óptimas de síntesis que permitan desarrollar catalizadores eficientes para ser utilizados en procesos Fenton

heterogéneos aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso.

2. Experimental

2.1. Síntesis

El tamiz SBA-15 fue sintetizado siguiendo lo reportado en [13] utilizando Pluronic P123 como agente director de estructura, el cual fue disuelto en HCl 2 M a 40 °C. Luego de agregar tetraetoxisilano, la agitación se continuó por 4 h. Esta mezcla fue luego envejecida sin agitación a 40 °C por 20 h y finalmente 48 h a 80 °C. El sólido se lavó, secó a 60 °C y calcinó a 500 °C por 8 h. Estos tamices se modificaron por el método de impregnación húmeda, con una carga teórica de 10 %p/p de hierro, utilizando nitrato de hierro nonahidratado como fuente del metal y agua o etanol como solventes. Los materiales se denominaron Fe/SBA-15(10) T_x , donde T indica que el material fue calcinado a 350 °C por 3 h o a 500 °C por 8 h y x indica si el solvente utilizado fue agua o etanol.

2.2. Caracterización

La caracterización se llevó a cabo por análisis de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) utilizando un equipo XEUSS de la marca XENOCS con detector Pilatus 100K, a una distancia de 521 mm, empleando una longitud de onda de 0,154 nm con un tiempo de adquisición de 30 min. Los difractogramas de rayos X a alto ángulo (DRX) se midieron con un equipo PANalytical X'Pert Pro con radiación Cu K α en el rango de 20-80 °. Las imágenes Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y los análisis de EDS se obtuvieron en un equipo JEOL modelo JSM 6380 LV. Los espectros de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se midieron en un espectrómetro Jasco 650 equipado con esfera integradora. La concentración de hierro total presente en las muestras líquidas al final de la reacción, se determinó por la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando fenantrolina (3500-Fe D) [14]. Este método también fue utilizado para conocer la concentración de hierro total en los sólidos, previa disgregación de los mismos en medio ácido. Se midieron las isotermas de adsorción/desorción de N_2 correspondientes a los sólidos utilizando un equipo Micromeritics TriStar II 3020 V1.03 (V1.03). A partir de estas isotermas se midió el volumen de poros (V_p), el área específica aplicando el método de Brunauer-

Emmett-Teller (BET) en el rango de presión relativa (P/P_0 : 0,1-0,25) y el diámetro de poros (D_p) aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las curvas de dispersión (SAXS) para el sólido SBA-15 puro y aquellos modificados con hierro. Las curvas están expresadas en escala semilogarítmica para que puedan apreciarse el segundo y tercer orden, los datos obtenidos de las mismas se muestran en la Tabla 1.

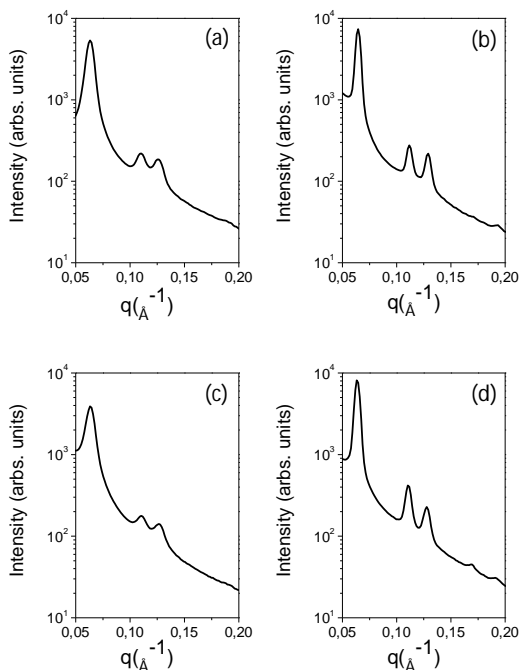


Figura 1. Patrones SAXS de los sólidos: (a) SBA-15, (b) Fe/SBA-15(10)500_{H2O}, (c) Fe/SBA-15(10)350_{H2O}, (d) Fe/SBA-15(10)350_{ETOH}.

Tabla 1. Centro y ancho obtenidos por ajuste del pico más intenso utilizando una distribución Lorentziana.

Catalizador	q_c (\AA^{-1})	Ancho (\AA^{-1})
SBA-15	0,06316	0,0080
Fe/SBA-15(10)500 _{H2O}	0,06441	0,0045
Fe/SBA-15(10)350 _{H2O}	0,06332	0,0092
Fe/SBA-15(10)350 _{ETOH}	0,06364	0,0047

Se observa un arreglo hexagonal de los elementos dispersores. Hay muy pocas diferencias en la posición de los picos (Tabla 1) dando una celda $d(10)=9,94$ nm; $a=b=11,48$ nm. El ancho de la distribución puede dar una idea del orden del arreglo de poros en la matriz. Si

bien el tamiz puro SBA-15 y el sólido Fe/SBA-15(10)350_{H2O} presentan un mayor ancho en la distribución, puede observarse que todos tienen buena estructura más allá del solvente o del proceso de calcinación utilizados.

En la Figura 2 se muestran imágenes MEB de todos los tamices sintetizados.

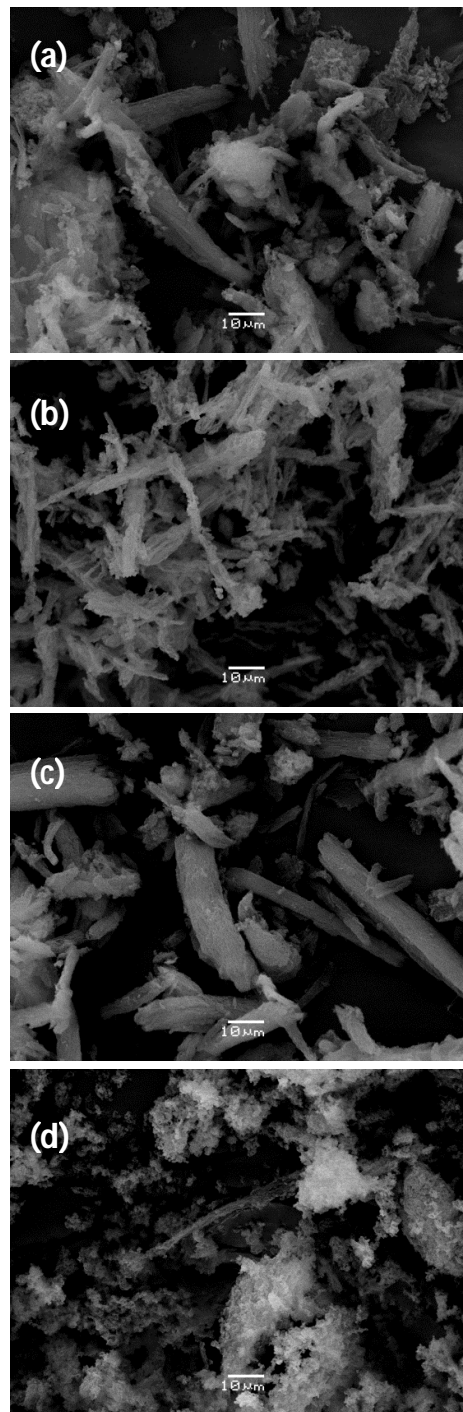


Figura 2. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los materiales: (a) SBA-15, (b) Fe/SBA-15(10)500_{H2O}, (c) Fe/SBA-15(10)350_{H2O}, (d) Fe/SBA-15(10)350_{ETOH}.

Como puede observarse, la morfología del tipo fibras, encontrada en el tamiz puro SBA-15 [15], se sostuvo luego de la impregnación con las especies de hierro cuando el solvente utilizado fue agua. A diferencia de estos materiales, aquel sintetizado utilizando etanol presenta una morfología del tipo esponja, indicando que el solvente influye en la aglomeración de las partículas.

En la Figura 3 se muestran los patrones de DRX a alto ángulo los cuales indican la presencia de especies de hierro, probablemente en forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sobre la superficie de los catalizadores sintetizados con agua [16, 17]. Por su parte, la muestra sintetizada con etanol, presentaría partículas de un menor tamaño de cristalito, a juzgar por la menor presencia de picos de difracción (prácticamente no se observan picos).

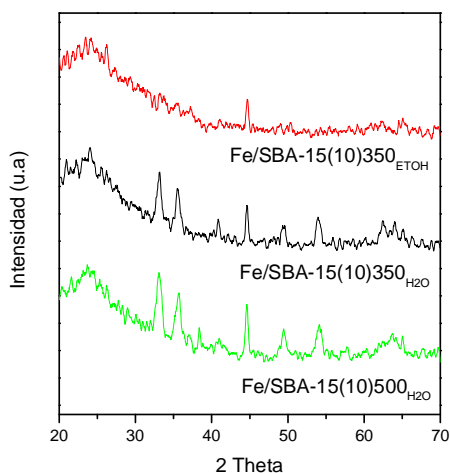


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de los tamices sintetizados.

En la Figura 4 se presentan las isothermas de adsorción/desorción de los materiales y en la Tabla 2 se encuentran los valores de área específica, volumen de poros (V_p) y diámetro de poros (D_p) obtenidos de las mismas. Todos los sólidos presentan isothermas del tipo IV según la clasificación de IUPAC, las cuales son reversibles hasta presiones relativas (P/P_0) de 0,6/0,7 y tienen ciclos de histéresis tipo H1, usualmente encontrados en materiales mesoporosos. Según Barrera y col. [13], este tipo de isothermas nos indica que a presiones relativas (P/P_0) muy bajas la adsorción se debe al llenado de microporos o a la fuerte interacción adsorbato/adsorbente y a presiones intermedias corresponde a la

adsorción de N_2 en multi-capas sobre las paredes de los mesoporos.

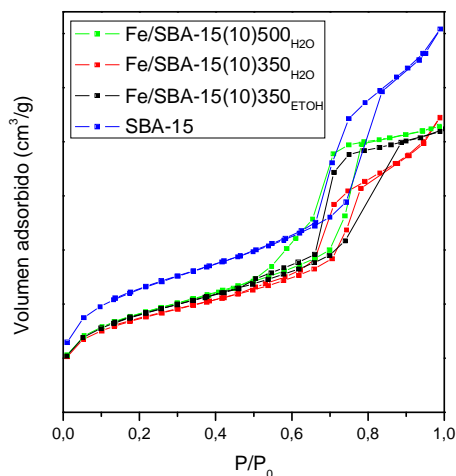


Figura 4. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de los tamices sintetizados.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	Fe^a (%p/p)
SBA-15	892	1,11	6,84	-
Fe/SBA-15(10)500 _{H2O}	716	0,83	5,74	9,0 \pm 0,04
Fe/SBA-15(10)350 _{H2O}	675	0,85	6,91	9,1 \pm 0,07
Fe/SBA-15(10)350 _{ETO}	707	0,81	5,83	7,7 \pm 0,06

^a Determinado por colorimetría.

La condensación capilar que comienza a P/P_0 de alrededor de 0,7 con una marcada inflexión, corresponde al llenado de los mesoporos primarios, indicando el tamaño de los mismos. Por su parte, el punto cercano en la posición de la condensación capilar observado para todos los sólidos indica que éstos presentan similares diámetros en los mesoporos primarios (Tabla 2). Por su parte, los ciclos de histéresis en la rama de la desorción, presentan marcadas caídas a P/P_0 cercanas a 0,7 debido a la presencia de mesoporos bloqueados. Esto se espera como consecuencia de la impregnación con las especies de óxidos de hierro sobre la matriz silícea. Las ramas verticales y paralelas del ciclo dan indicios de poros cilíndricos y uniformes. En tanto que la menor pendiente a P/P_0 por encima de 0,8 resultaría de la disminución de la superficie externa como consecuencia del mejor alineamiento de los canales. Así, la menor

pendiente observada para los sólidos Fe/SBA-15(10)350_{ETOH} y Fe/SBA-15(10)500_{H2O} por encima de 0,8 de presión relativa, confirma la mejor estructura ya observada para éstos por análisis de SAXS. Así, la elevada área específica encontrada para la matriz pura SBA-15 fue solo ligeramente afectada luego del depósito de las especies de hierro. Este efecto fue un poco más evidente para la muestra Fe/SBA-15(10)350_{H2O} probablemente por las especies metálicas segregadas que bloquearían algunos poros. En tanto que el menor Dp del sólido Fe/SBA-15(10)350_{ETOH} sería consecuencia de la presencia de las especies de hierro de menor tamaño (según DRX a alto ángulo) finamente dispersas en la superficie interna de los canales.

En la Figura 5 se presentan los espectros de UV-Vis RD de todos los catalizadores. Todas las curvas pueden ajustarse a la presencia de 3 bandas de absorción centradas alrededor de 220, 330 y 500 nm [18]. El primer máximo es generalmente asociado a la transferencia de carga $d\pi-\pi\pi$ entre Fe y O indicando que algunos de los átomos de Fe son capaces de anclarse a la superficie uniéndose a átomos de O y resultando en cationes de Fe⁺³ aislados en la superficie. La absorción a mayores longitudes de onda indica que el hierro también está presente en coordinación octaédrica en posiciones extra-red. Por lo tanto, el segundo máximo puede ser atribuido a pequeñas especies oligonucleares de *clusters* (FeO)_n, mientras que la ancha banda de absorción alrededor de 500 nm puede ser asignada a partículas de óxido de Fe (probablemente α -Fe₂O₃) de mayor tamaño. Es notable que la absorción en la región entre 400-600 nm aumentó notablemente cuando se utilizó agua como solvente en el proceso de impregnación. Si bien las dos muestras sintetizadas con agua fueron calcinadas a distintas temperaturas (350 y 500 °C), aparentemente, este parámetro no tendría una marcada influencia en el tipo de especies metálicas resultantes ni en el tamaño final de las mismas. Por su parte, el uso de etanol como solvente (Fe/SBA-15(10)350_{ETOH}) resultó en la aparición de especies de óxidos de hierro de menor tamaño. Esto puede inferirse de la curva correspondiente a esta muestra ya que la absorción de la misma por encima de 400 nm es mucho menor comparada con la de las muestras sintetizadas con agua. De esta manera se confirmaría lo ya observado en cuanto a la presencia de *clusters* y nano-partículas de menor tamaño formadas cuando se utiliza etanol. Estas

especies de hierro finamente dispersas en el interior de los mesoporos serían las causantes de la disminución de los valores de área específica y del Dp, observada para esta muestra. En tanto la muestra sintetizada con agua y calcinada a menor temperatura (Fe/SBA-15(10)350_{H2O}) presenta menor área y mayor Dp, probablemente debido a la segregación de las especies metálicas desde el interior de los mesoporos, formando partículas de mayor tamaño que bloquearían la entrada de los mismos disminuyendo así el Vp y área específica.

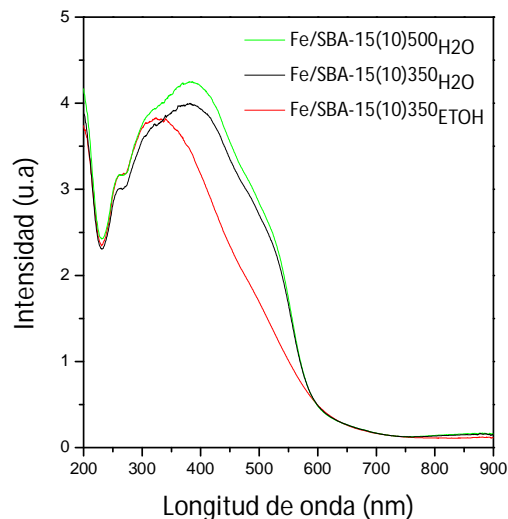


Figura 5. Espectros de UV-Vis RD de los tamices sintetizados.

Para confirmar la presencia de los distintos elementos en la superficie de los sólidos, se realizó un análisis por MEB-EDS. En la Tabla 3 se presentan los resultados. Como puede observarse, la concentración de los elementos detectados en la superficie fue muy similar en los 3 sólidos y en todos los casos mucho menor a la concentración *bulk* determinada por colorimetría (Tabla 1) dando cuenta de la presencia mayoritaria de especies metálicas en el interior de los canales.

Tabla 3. Caracterización de la superficie de los sólidos sintetizados mediante análisis con MEB-EDS.

Catalizador	O (%p/p)	Si (%p/p)	Fe (%p/p)
SBA-15	82,84	17,16	-
Fe/SBA-15(10)500 _{H2O}	80,61	15,96	3,43
Fe/SBA-15(10)350 _{H2O}	82,07	15,49	2,44
Fe/SBA-	79,41	18,07	2,55

En el caso del catalizador Fe/SBA-15(10)500_{H₂O} se encontró una ligeramente mayor concentración de hierro en la superficie, aun cuando la concentración total en el sólido fue muy similar a la del Fe/SBA-15(10)350_{H₂O}. Esto podría ser resultado de la mayor temperatura de calcinación que resulta en la segregación de las especies metálicas desde el interior de los canales hacia la superficie, resultando también en el ligero incremento en el área específica observada para esta muestra. Los otros dos sólidos presentan concentraciones muy similares en la superficie, aunque por espectroscopia de UV-Vis RD y DRX se observará que utilizando agua las partículas son de mayor tamaño.

Para determinar la posibilidad de uso de los sólidos en procesos Fenton heterogéneos aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos en agua, se estudió la resistencia al lixiviado de las especies de hierro depositadas en la matriz SBA-15 en función del pH (2,8; 3,5; 5,0). Para esto, los sólidos fueron sometidos a un proceso en el cual se simuló las condiciones que luego se utilizarían en la reacción: concentración de catalizador de 1 g/L, concentración de H₂O₂ de 75,8 mg/L y el pH del medio se ajustó con H₂SO₄ evaluándose 3 valores: 2,8; 3,5 y 5,0. Los dos primeros valores fueron elegidos porque están en el rango donde el proceso Fenton generalmente presenta la mayor actividad [19, 20] y el último valor porque es el pH natural de la solución de colorante azoico Ácido Naranja 7 (AO7), que será la molécula modelo con la que en un futuro se evaluará la eficiencia de los tamices SBA-15 modificados.

De los resultados de caracterización presentados hasta el momento, se observó que la temperatura de calcinación no resultó en importantes diferencias en las especies metálicas presentes en los sólidos. Por esta razón, se evaluó la estabilidad de los materiales calcinados a la misma temperatura, pero utilizando diferentes solventes (agua o etanol). Así, en las Figuras 6 A y B, se presenta el lixiviado del hierro desde la superficie de los catalizadores Fe/SBA-15(10)350_{H₂O} y Fe/SBA-15(10)350_{ETOH} en función del tiempo a tres pH diferentes. El sólido sintetizado utilizando etanol como solvente, resultó más estable al lixiviado de hierro para todos los pH evaluados. Es importante aclarar acá, que cada valor de esta gráfica se determinó realizando dos veces la solución para cada tiempo a los pH evaluados y además cada punto se midió por triplicado. De esta manera el error

determinado en las medidas está en el rango de 0,05 ppm.

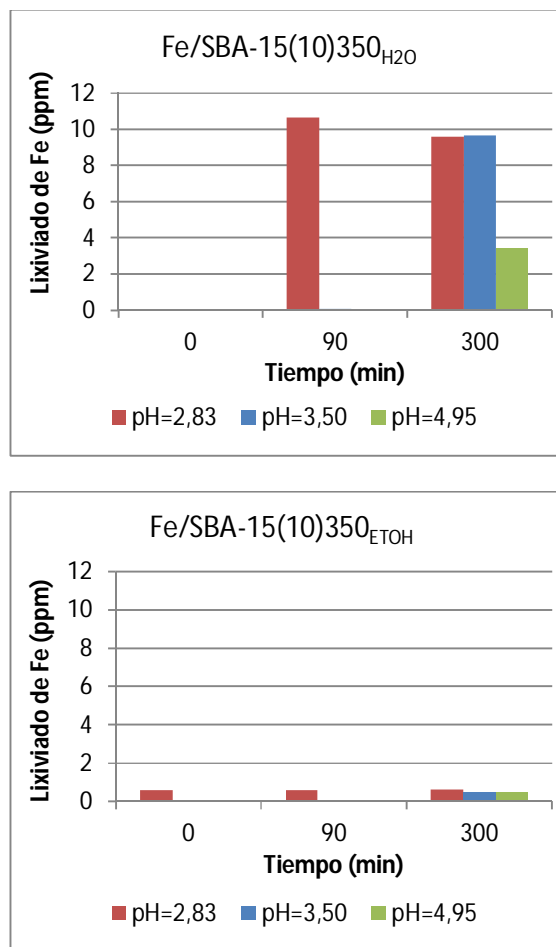


Figura 6. Lixiviado de Fe en función del pH y del tiempo, para los sólidos sintetizados utilizando agua o etanol.

De hecho el mayor valor de lixiviado encontrado en la solución acuosa fue de alrededor del 0,1 % del contenido inicial de hierro en el catalizador. Por su parte el sólido sintetizado con agua fue más sensible al pH. Así, un incremento en la acidez resultó en un mayor lixiviado que, para el menor pH evaluado fue de alrededor del 11 % del contenido inicial en el sólido. Para este catalizador, incluso a un pH intermedio de 3,5, luego de un periodo prolongado (mayor de 90 min), las especies metálicas comenzaron a lixiviar desde la superficie.

La marcada diferencia en la estabilidad observada para los catalizadores sintetizados con agua o con etanol, estaría relacionada con la diferencia en el tamaño ubicación de las especies metálicas. Por lo tanto, la estabilidad del sólido sintetizado con etanol estaría asociada al menor tamaño de las especies de hierro finamente

dispersas y fuertemente ancladas en la superficie de la matriz. En tanto que aquel sintetizado con agua resultó en especies de mayor tamaño segregadas en la superficie que resultan más accesibles y sensibles al lixiviado.

3. Conclusiones

Se sintetizaron con éxito tamices del tipo SBA-15 modificados con elevadas cargas de hierro por el método de impregnación húmeda. La caracterización fisicoquímica de los mismos demostró que todos tuvieron buen ordenamiento estructural que dio lugar a elevadas áreas específicas, volumen y diámetros de poros. Por espectroscopía de UV-Vis RD y análisis MEB-EDS se encontró que el sólido sintetizado con etanol como solvente, resultó en la formación de especies de óxido de hierro de menor tamaño, posiblemente localizadas en el interior de los mesoporos de la estructura. El sólido sintetizado con agua fue estable al lixiviado del metal para valores medios de acidez ($\text{pH} > 3,5$), no obstante este sólido no resistió periodos prolongados en contacto con la solución acuosa. En tanto el sólido sintetizado con etanol, fue notablemente estable durante largos periodos, particularmente a valores de pH de 3,5 o superior. La estabilidad de este sólido estaría asociada a la presencia de las especies metálicas de menor tamaño, finamente dispersas y fuertemente ancladas en la superficie interna de los canales las cuales estarían menos accesibles. De esta manera, los resultados presentados en este trabajo indican que los sólidos sintetizados serían aptos para su futuro uso como catalizadores heterogéneos en procesos Fenton aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos presentes en efluentes acuosos, siempre que las soluciones no sean fuertemente acidas.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y a la Universidad Tecnológica Nacional por el soporte financiero.

5. Referencias

1. A. Soon, B. Hameed. *Desalination* 269 (2011) 1-16.
2. S. Navalon, M. Alvaro, H. García. *Appl. Catal. B* 99 (2010) 1-26

3. J. Feng, X. Hu, P. Yue. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5773-5778.
4. L. Guo, F. Chen, X. Fan, W. Cai, J. Zhang. *Appl. Catal. B* 96 (2010) 162-168.
5. J. Zhang, J. Zhuang, L. Gao, Y. Zhang, N. Hu, J. Feng, D. Yang, J. Zhu, X. Yan. *Chemosphere* 73 (2008) 1524-1528.
6. S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai. G. Jiang. *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 560-566.
7. S. Tian, Y. Tu, D. Chen, X. Chen, Y. Xiong. *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 31-37.
8. M. Dükkanci, G. Gündüz, S. Yilmaz, R. Prihodko. *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 343-350.
9. G. Crini. *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061-1085.
10. M. Tekbas, H. Cengiz Yatmaz, N. Bektas. *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 594-602.
11. P. Alexandrov, Y. Zhao, A. Pogue. *J. Alzheimers Disease* 8 (2005) 117-127.
12. J. Albrechtsen. *Veterinary Medicine* 101 (2006) 82-90.
13. D. Barrera, J. Villarroel-Rocha, L. Marengo, M. Oliva, K. Sapag. *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 975-988.
14. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Ed, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC (1998).
15. Zhang H., Sun J., Ma D., Bao X., Klein-Hoffmann A., Weinberg G., Su D., Scho R. *Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7440-7441.
16. J. Feng, X. Hu, P. Yue. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5773-5778
17. S. Hosseini, R. Ahmadi, A. Ghavi, A. Kashi. *Powder Technology* 278 (2015) 316-322.
18. V. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Oliva, S. Casuscelli, G. Eimer. *Catal. Today* 172 (2011) 58-65.
19. J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2006) 1-84.
20. E. Neyens, J. Baeyens. *J. Hazardous Mater.* 98 (2003) 33-50.