

Degradación de atrazina mediante foto-Fenton heterogéneo empleando materiales nano-estructurados

Tamara B. BENZAQUÉN ⁽¹⁾, Natalia I. CUELLO ⁽¹⁾, Denise CASADO ⁽¹⁾, Orlando M. ALFANO ⁽²⁾ y Griselda A. EIMER ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ CITEQ, (UTN-CONICET), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, (5016) Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ INTEC (UNL-CONICET), Ruta Nacional N°168, (3000) Santa Fe, Argentina.

E-mail de contacto: tbenzaquen@frc.utn.edu.ar

Resumen

En este trabajo se sintetizaron silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con hierro mediante el método de impregnación húmeda con diferentes cargas del metal.

Las diferentes meso-estructuras obtenidas se caracterizaron mediante DRX, UVvis-RD, ICP y XPS y se estudió su comportamiento como catalizadores heterogéneos en la reacción foto-Fenton. Así, estos materiales mesoporosos estructurados modificados con hierro fueron probados con éxito en la reacción de degradación foto-Fenton heterogénea de soluciones de atrazina en agua, utilizando radiación UV-visible, temperatura ambiente y un pH cercano al neutro.

Los resultados obtenidos indican que la vía heterogénea del proceso foto-Fenton también puede ser empleada eficientemente para tratar aguas residuales que contienen atrazina, con las ventajas que esto implica frente a un proceso homogéneo.

Palabras Claves: Procesos avanzados de oxidación; Fotorreactores, Materiales nano-estructurados; Atrazina.

Abstract

In this work, MCM-41 materials have been synthesized and modified with iron by the wet impregnation method with different metal loadings.

The different meso-structures obtained were characterized by XDR, UVVIS-RD, ICP and XPS and their behavior as heterogeneous catalysts in the photo-Fenton reaction was studied. Thus, iron-containing mesostructured materials have been successfully tested for the heterogeneous photo-Fenton degradation of atrazine aqueous solutions using UV-visible irradiation at room temperature and close to neutral pH.

The obtained results indicate that the heterogeneous via of photo-Fenton process can also be efficiently employed to treat wastewaters containing atrazine, with the advantages that implies in contrast to a homogeneous process.

Keywords: Advanced Oxidation Processes; Photoreactors; Mesoporous materials; Atrazine.

1. Introducción y Objetivos

Hoy en día, debido al incremento de la producción agrícola los agroquímicos se han convertido en los productos químicos industriales de mayor demanda en el mercado nacional. Estos compuestos son uno de los agentes principales que ha permitido alcanzar los actuales rendimientos de la economía nacional. Si bien estas sustancias han evolucionado en los últimos años tendiendo a presentar menor riesgo, menor efecto residual y ser biológicamente más selectivas, siguen siendo capaces de producir contaminación en suelos y aguas, generando riesgo para la salud del hombre y del ecosistema. Dentro de los métodos convencionales para el tratamiento del agua los procesos biológicos son económicamente muy convenientes, sin embargo a veces se deben eliminar contaminantes no biodegradables (compuestos orgánicos biorecalcitrantes) y, por lo tanto, estos procesos por sí solos no resultan de utilidad. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación avanzada (PAOs), basados en la generación de radicales hidroxilos altamente reactivos capaces de degradar una amplia variedad de compuestos orgánicos, aparecen como una alternativa de degradación muy prometedora (Pignatello et al., 2006). En particular la reacción foto-Fenton es bien conocida por su capacidad para degradar compuestos orgánicos tóxicos disueltos en agua. El reactivo consiste en una solución de agua oxigenada, sales ferrosas y radiación ultravioleta, lo que genera "in situ" radicales hidroxilos altamente reactivos (Pignatello, 1992).

Este proceso, puede llevarse a cabo en medio homogéneo o heterogéneo. En el proceso foto-Fenton Heterogéneo, se emplea un sólido contenedor/portador del hierro. Muchos catalizadores heterogéneos tipo Fenton o foto-Fenton han sido estudiados para tratar contaminantes orgánicos en medio acuoso (Guo et al., 2010; Zhang et al., 2009; Soon y Hameed, 2011 y Gokulakrishnan et al., 2009). Muchas investigaciones revelan que las estructuras mesoporosas son preferibles para la degradación de agroquímicos (Phanikrishna Sharma et al., 2008). En este sentido, los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 (Kresge et al., 1992), han recibido mucha atención en los últimos años debido a sus propiedades específicas tales como alta área superficial ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), gran volumen de poros ($\approx 1.3 \text{ mL/g}$), tamaño de poro uniforme en el rango de 2-10 nm, estabilidad y posibilidad de modificar su superficie con funciones específicas (Beck et al., 1992). Tales características los hacen sumamente aptos para su uso en la degradación de contaminantes ya que pueden permitir una buena dispersión de la fase activa así como un fácil acceso de moléculas voluminosas a los sitios activos en el interior de los poros. Recientemente, Banić y col. (2011) reportaron la degradación de un insecticida usando Fe/TiO₂ en un proceso foto-Fenton heterogeneo. Por otro lado, Do y col. (2005) degradaron atrazina con Tantalum(oxy)nitrides en un reacción tipo foto-Fenton.

Se sabe que los agroquímicos, en su gran mayoría, están formados por moléculas orgánicas muy complejas, que son difícilmente biodegradables debido a su tamaño, a la carencia de sitios reactivos y al grado elevado de toxicidad. Un tratamiento químico de esta naturaleza, por lo tanto, puede originar la ruptura de estos compuestos orgánicos recalcitrantes en fragmentos más pequeños, menos tóxicos y más biodegradables, posibilitando así un posterior tratamiento biológico.

La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo coste de las sales ferrosas, a su baja toxicidad y a que el peróxido de hidrógeno es sencillo de manejar y el exceso se descompone en productos inocuos. Sin embargo,

éste proceso puede adolecer de algunos inconvenientes tales como el alto consumo de peróxido de hidrógeno o las condiciones de reacción fuertemente ácidas (que llevan a la necesidad de una neutralización posterior), o la imposibilidad de regenerar el catalizador, entre otras. Parte de estos inconvenientes se buscan evitar mediante el empleo de estos catalizadores heterogéneos, los cuales pueden minimizar la concentración de iones en el efluente, trabajar bajo condiciones medias de pH, separarse del medio por métodos físicos y reutilizarse posteriormente.

En este trabajo se desarrollaron catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 con Fe para su aplicación en la degradación de atrazina (ATZ) mediante el proceso tipo foto-Fenton.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los catalizadores

Se sintetizaron materiales mesoporosos de Si-MCM-41 bajo condiciones de pH básica, utilizando CTA ($C_{19}H_{42}BrN$, Bromuro de hexadeciltrimetil Amonio) como agente director de estructura y TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$, Tetraetóxisilano) como fuente de precursora de silicio. La matriz silícea se modificó mediante con Fe por el método de impregnación húmeda utilizando Nitrato de hierro (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) de diferentes concentraciones según la carga deseada del mismo en el sólido final (1; 2,5; 10 % p/p). Finalmente, el sólido resultante se secó en estufa a 60 °C por 12 h y se calcinó a 500 °C por 9 h.

La nomenclatura que se utilizó para los materiales sintetizados por este método es la siguiente: Fe/MCM-41(x), donde x indica la carga teórica de hierro que se deseada incorporar (% p/p).

2.2. Caracterización de los materiales

Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) a bajo ángulo (1,5° a 7°) y alto ángulo (20° a 80°). Estos patrones se recogieron en un difractómetro con radiación Cu-K α ($\lambda=1,5418$ Å). La superficie específica, la distribución de tamaño de poro, y el volumen total de poro se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de N₂. La superficie se determinó por el método de BET. Las curvas de distribución de tamaño de poro se determinaron por NLDFT (Villarroel et al., 2011). Además, los materiales se caracterizaron por espectroscopia Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD), registrando los espectros en el modo de absorbancia, en el rango de longitud de onda de 200-900 nm. Los espectros originales fueron ajustados por tres bandas de Gauss-Lorenz utilizando el método convencional de mínimos cuadrados. Los parámetros de ajuste de las curvas fueron útiles en la determinación de la ubicación de cada banda y su área relativa, con un coeficiente de regresión lineal de $R^2 \geq 0,99$. El contenido de hierro se determinó por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP) y se realizaron análisis de XPS a las muestras. Las figuras deben ser enumeradas en forma correlativa, y deben incluir un breve título explicativo en su parte inferior, como se muestra en el ejemplo a continuación.

2.3. Reactivos

Como contaminante modelo se utilizó al herbicida atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, $C_8H_{14}ClN_5$) en calidad cromatográfica ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) como patrón para calibración, y en su formulación comercial (90%, SYNGENTA) para las corridas. Además se utilizó sulfato férrico ($Fe(SO_4)_3 \cdot 8,87H_2O$) (en el caso de la reacción foto-Fenton Homogénea) y peróxido de hidrógeno (30% p/v, Ciccarelli p.a).

2.4. Fotorreactor

El dispositivo experimental donde se realizó la degradación de la atrazina fue un fotorreactor isotérmico, cilíndrico de vidrio borosilicato, rodeado por 4 lámparas tubulares UVvis (Actinic BL 20 W, philips) que actúan como fuente de radiación. Las mismas se encuentran colocadas de manera simétrica alrededor del reactor y emiten en un espectro continuo entre 350 y 400 nm y dos bandas a 404 y 438 nm. Por el espacio anular circula una suspensión acuosa de ATZ (en concentraciones de 30 ppm) que contiene una distribución del material mesoporoso sintetizado con una concentraciones de 1 g L^{-1} . El dispositivo experimental incluye en el fondo del reactor una pieza de vidrio sinterizado la cual permite la introducción de aire al sistema de reacción, el cual mantiene el catalizador en suspensión durante la reacción. Además, cuenta un tubo de vidrio borosilicato colocado en el centro del reactor que permite la circulación de agua de refrigeración ($20 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.5. Técnicas Analíticas

Las muestras de reacción fueron filtradas con filtros de papel (Double Rings, N203) para recuperar el catalizador y divididas posteriormente en alícuotas para determinaciones de: (i) atrazina mediante cromatografía Líquida de Alta Resolución (flujo de 1 mL/min) en un cromatógrafo Perkin Elmer, equipado con detector UV y con columna de fase reversa C18; la composición de la fase móvil empleada fue Metanol/Agua (60:40), con detección a una longitud de onda de 221 nm ; (ii) de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) mediante una técnica iodométrica modificada con determinaciones en un espectrofotómetro, UV-VIS Jasco V-650, a 350 nm (Allen et al., 1952); y (iii) de Fe^{2+} y Fe total, en el caso de la reacción foto-Fenton homogénea, empleando el método colorimétrico 1,10-fenantrolina a 510 nm (APHA, 1995).

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

Los patrones de difracción de rayos X de bajo ángulo y alto ángulo de todos los materiales sintetizados se muestran en la Figura 2 a) y b), respectivamente. Todas las muestras exponen, además de una intensa reflexión a $2,27^{\circ}$ - $2,44^{\circ}$ correspondiente a la distancia entre planos (1 0 0), otros dos picos débiles a aproximadamente $4,23^{\circ}$ y $4,88^{\circ}$ que corresponden a las reflexiones de planos (1 1 0) y (2 0 0), típicos de la estructura mesoporosa MCM-41 (Elías et al., 2010 y 2012). Estos picos disminuyen gradualmente en altura y se ensanchan ligeramente cuando la carga de metal aumenta. Esta característica está dando cuenta de alguna deformación estructural que se produce cuando el hierro cargado comienza a formar nanoclusters de óxido o pequeñas nanopartículas, llenando algunos poros o situados en la superficie externa. De todos modos, todas las muestras modificadas con hierro tienen patrones de DRX comparables con los de la MCM-41 pura, lo que indica que la estructura mesoporosa del soporte se mantiene después de aplicar los procesos de impregnación y calcinación. Por otro lado, no se pudieron detectar en los patrones de difracción a alto ángulo, picos bien definidos característicos de fases cristalinas de óxidos de hierro (Figura 1b). Por lo tanto, si las especies de óxido de hierro están presentes en estas muestras, son nanoclusters o nanopartículas con tamaño de dominio cristalino por debajo del límite de detección (DRX < 6-8 nm).

La Tabla 1 resume la composición química y las propiedades estructurales de los materiales estudiados. En todos los casos se obtuvieron tamaños medios de poro de alrededor de 3,5 nm, altas áreas y volúmenes de poros típicos de estructuras MCM-41. Estos últimos parámetros disminuyeron ligeramente con un aumento en la carga teórica de hierro de 1 a 2,5 %p/p. En tanto que se observó una reducción significativa en estos valores para la carga teórica de hierro de 10 %p/p, lo cual puede atribuirse al aumento en la cantidad y tamaño de las especies de óxido de hierro formadas en la superficie externa, los cuales podrían estar obstruyendo los poros además de contribuir a cierta pérdida de meso-estructuración.

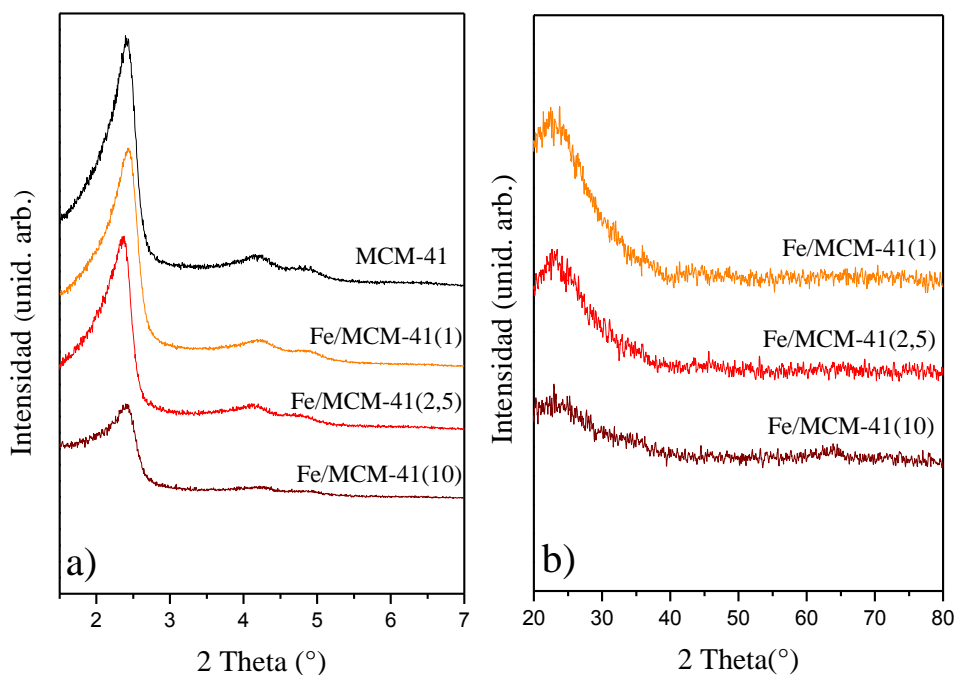


Figura 1. a) Patrones de DRX a bajo ángulo, b) Patrones de DRX a alto ángulo de todas las muestras Fe/MCM-41(x) sintetizadas.

Tabla 1. Propiedades Estructurales y Composición Química de todas las muestras Fe/MCM-41(x) sintetizadas.

	Área ^a (m ² /g)	ao (nm)	Dp ^b (nm)	VTP (cm ³ g ⁻¹)	Contenido de Fe (%p/p) ^c
MCM-41	996	4,21	3,5	0,70	-
Fe/MCM-41(1)	996	4,22	3,5	0,72	0,92
Fe/MCM-41(2,5)	948	4,32	3,5	0,71	2,56
Fe/MCM-41(10)	801	4,23	3,5	0,59	8,33

^aDeterminado por BET,

^bDiámetro de poro determinado por el método de NLDFT, ^cDeterminado por ICP

La espectroscopia UV-Vis RD es un método útil para caracterizar el entorno de coordinación de metales de transición soportados en una red porosa (Elías et al., 2012). Los espectros UV-Vis RD de las muestras investigadas se pueden observar en la Figura 3. Los espectros originales se han deconvolucionado en tres bandas que fueron asignadas a las diferentes especies de hierro. El primer máximo a aproximadamente 254 nm podría estar asociado con la transferencia de carga $d\pi\text{-}p\pi$ entre Fe y O, respectivamente, lo que indica que algunos átomos de hierro son capaces de vincularse a átomos de O en la superficie, o ligándose al soporte como cationes de hierro aislados (De Stefanis et al., 2007). La formación de tales especies puede explicarse teniendo en cuenta que después de la impregnación, los iones Fe^{3+} están presentes en los canales mesoporosos como iones hidratados. Entonces, después de la calcinación, las moléculas de agua que rodean al hierro adsorbido sobre el soporte se retiran y los iones Fe^{3+} se pueden estabilizar en la superficie por una reacción de anclaje con oxígenos de la estructura (Elías et al., 2013). Por su parte, las contribuciones detectadas en longitudes de onda más larga evidencian la presencia de hierro con coordinación octaédrica en posiciones extra red. Así, el segundo máximo a aproximadamente 378 nm se puede atribuir a pequeños nanoclusters de óxido de hierro oligonucleares $(\text{FeO})_n$ (Elías et al., 2013) y a nanopartículas de óxido de hierro de tamaño extremadamente pequeño, mientras que el tercer máximo, a aproximadamente 545 nm, se puede asignar a nanopartículas de óxido de hierro de mayor tamaño (Chmielarz et al., 2006). Como se observa, la evolución de la especiación del hierro depende marcadamente del grado de carga. Así, el hierro puede ser estabilizado como cationes aislados en la superficie del soporte. Sin embargo, cuando aumenta la carga de hierro y se alcanza un alto cubrimiento de la superficie, la estabilización de los cationes de hierro por los grupos silanoles se ve desfavorecida y la oligomerización incipiente de especies de hierro que contienen enlaces Fe-O-Fe es incrementada. Tal proceso de agrupamiento daría lugar primeramente a la formación de muy pequeños nanoclusters oligonucleares $(\text{FeO})_n$, probablemente con baja coordinación de oxígeno, y finalmente, a las nanopartículas de óxido de hierro (Cuello et al., 2013).

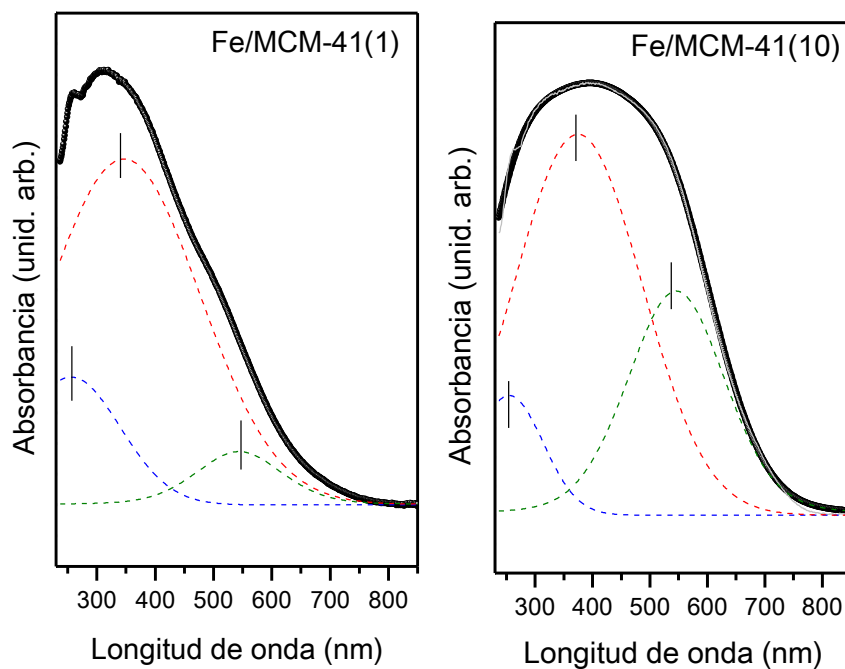


Figura 2. Espectros de UV-Vis RD de las muestras Fe/MCM-41(1) y Fe/MCM-41(10).

En el caso de los materiales sintetizados en este trabajo los nanoclusters oligonucleares (FeO)_n y nanopartículas de óxido de hierro de tamaño muy pequeño parecen jugar un papel dominante. Sin embargo, esta contribución se redujo ligeramente para las muestras con alta carga de hierro debido a la mayor formación de nanopartículas más grandes de óxido de hierro.

3.2. Degradación del contaminante

En la Figura 3 se muestra la evolución de la concentración relativa de atrazina en función del tiempo para corridas realizadas utilizando tanto hierro en solución (reacción foto-Fenton homogénea, $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 25$ ppm) como hierro soportado en el material mesoporoso (reacción foto-Fenton heterogénea con Fe/MCM-41(2.5)), para iguales condiciones de operación (relación de concentración inicial de peróxido de hidrógeno/atrazina (R)=175 y $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 25$ ppm equivalente a $C_{\text{Cat}}^0 = 1$ g/L para éste catalizador en particular). A su vez, para estudiar la influencia de las distintas especies en la actividad del material sintetizado, en la Figura 3 se muestran también los resultados obtenidos de la evolución de la concentración relativa de atrazina en función del tiempo para corridas utilizando materiales con distintas dosis de hierro impregnado (reacciones foto-Fenton heterogéneas) ante iguales condiciones de operación (relación de concentración inicial de peróxido de hidrógeno/atrazina (R) =175 y una concentración de catalizador de 1 g L^{-1}). Cabe aclarar que, la reacción homogénea se llevó a cabo a pH 2.8-3, en estas condiciones ésta reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena (Pignatello et al., 1999).

Bajo las condiciones de operación adoptadas, de la comparación entre el comportamiento de las reacciones de foto-Fenton homogénea y heterogénea, se puede observar que la reacción foto-Fenton homogénea presenta una conversión del herbicida bastante mayor. No obstante,

como se puede ver en la gráfica, un incremento de la carga del metal de 1 a 2,5 %p/p produjo un ligero aumento en la actividad del material. Mientras que, la muestra con mayor contenido de hierro (10 %p/p) presentó una disminución en la actividad, desfavoreciendo la degradación del contaminante. De acuerdo a los resultados de la caracterización estructural y química presentada anteriormente, éste comportamiento se puede deber a que la mayor cantidad de óxidos presentes en esta estructura bloquearían las especies aisladas responsables de la actividad catalítica del sólido (sitios activos). Además, la presencia de estos óxidos se sabe que pueden competir con la reacción de degradación, consumiendo el peróxido de hidrógeno presente en el medio. Cabe mencionar finalmente que en todos los casos de reacciones heterogéneas el consumo de H_2O_2 fue considerablemente bajo en comparación con el considerable consumo de H_2O_2 obtenido en el caso de la reacción homogénea.

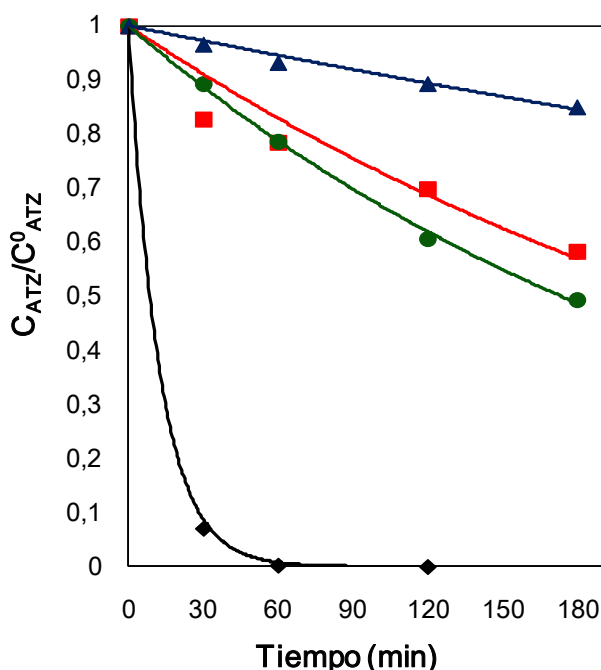


Figura 3. Concentración relativa de ATZ en función del tiempo para la reacción foto-Fenton Homogénea (-♦-) y las reacciones foto-Fenton Heterogéneas con Fe/MCM-41(1) (-■-), Fe/MCM-41(2,5) (-●-) y Fe/MCM-41(10) (-▲-).

4. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente nanocompuestos del tipo MCM-41 modificados con hierro mediante el método de impregnación húmeda, el cual aparece como una vía de síntesis efectiva, simple y de bajo costo. Todos los materiales exhibieron superficie específica alta, volumen de poro elevado y buena regularidad estructural, conservando la estructura mesoporosa.

La evolución en la especiación de hierro, dependiendo de la carga de metal, se investigó a través de UV-Vis RD y XPS. Se detectaron las diferentes especies metálicas tales como especies de hierro aisladas vinculadas al oxígeno de la superficie, nanoclusters de óxido de hierro y nanopartículas de tamaño muy pequeño ubicadas principalmente dentro de los poros, además de nanopartículas más grandes localizadas en la superficie externa. Si bien estas dos últimas

especies incrementan en cantidad y tamaño cuando aumenta la carga de hierro, la presencia de nanoclusters oligonucleares (FeO)_n y nanopartículas de óxido de hierro de tamaño muy pequeño dentro de los canales parece jugar un rol dominante. Así una oligomerización incipiente de especies de hierro conduciría primeramente a la formación de estos nanoclusters de óxido de hierro con baja coordinación de oxígeno y luego a las nanopartículas de óxido.

A partir de estos resultados experimentales, se pudo determinar que ambos sistemas de degradación predicen buenas conversiones del contaminante orgánico en agua. Si bien los resultados obtenidos para la degradación de atrazina mediante la aplicación del proceso foto-Fenton homogéneo resultan satisfactorios, como se mencionó éste proceso puede adolecer de algunos inconvenientes (alto consumo de peróxido de hidrógeno, condiciones de reacción fuertemente ácidas, o imposibilidad de regenerar el catalizador), que se pueden llegar a evitar al trabajar con catalizadores heterogéneos. Por lo que, y según los resultados preliminares obtenidos, el proceso foto-Fenton heterogéneo puede resultar eficaz para la degradación de este contaminante en agua. Actualmente, se está trabajando en optimizar estos materiales mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con hierro, variando las condiciones de estos catalizadores, para aumentar las eficiencias de degradación de los mismos y poder acercarnos a los valores obtenidos en el proceso homogéneo.

Referencias

Allen A.O., Hochanadel J.A., Ghormley J.A., Davis T.W.. (1952) Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and γ -Radiation. *Journal of Physical Chemistry*, 56 (5), 575–586.

APHA,AWWA,WEF. Standard Methods for the examination of Water and Waste Water. (1995) 19h Ed.

Banić N., Abramović B., Krstić J., Šojić D., Lončarević D., Cherkezova-Zheleva Z., Guzsány V.. (2011). Photodegradation of Thiacloprid Using Fe/TiO₂ as a Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 363–371.

Beck J., Vartuli J., Roth W., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., Chu C., Olson D., Sheppard E., McCullen S., Higgins J., Schlenker J., (1992) A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834.

Chmielarz L., Kustrowski P., Dziembaj R., Cool P., Vansant E., (2006) Catalytic performance of various mesoporous silicas modified with copper or iron oxides introduced by different ways in the selective reduction of NO by ammonia. *Appl. Catal.* 62, 369-380.

Cuello N., Elías V., Urreta S., Oliva M., Eimer G., (2013) Microstructure and magnetic properties of iron modified mesoporous silica obtained by one step direct synthesis. *Mater. Res. Bull*, 48, 3559-3563.

Do Y., Kim J., Park J., Hong S., Suh C., Lee G., (2005) Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41 *Catal.Today*,101, 299-305.

De Stefanis A., Kaciulis S., Pandolfi L., (2007) Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 99, 140-148.

- Elías V., Oliva M., Urreta S., Silveti S., Sapag K., Mudarra Navarro A., Casuscelli S., Eimer G., (2010) Magnetic properties and catalytic performance of iron-containing mesoporous molecular sieves. *Appl. Catal. A Gen.*, 381, 92–100.
- Elías V., Sabre E., Winkler, E. Satuf M., Rodriguez-Castellón E., Casuscelli S., Eimer, G. (2012) Chromium and titanium/chromium-containing MCM-41 mesoporous silicates as promising catalysts for the photobleaching of azo dyes in aqueous suspensions. A multitechnique investigation. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 163, 85-95.
- Elías V., Sabre E., Winkler E., Casuscelli S. G., Eimer G., (2013) On the nature of Cr species on MCM-41 obtained by a one step method and their enhanced photocatalytic performance under visible radiation: New insights by a combined techniques approach. *Appl. Catal. A*, 467, 363-370.
- Gokulakrishnan N., Pandurangan A., Sinha P., (2009) Catalytic Wet Peroxide Oxidation Technique for the Removal of Decontaminating Agents Ethylenediaminetetraacetic Acid and Oxalic Acid from Aqueous Solution Using Efficient Fenton Type Fe-MCM-41 Mesoporous Materials *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 1556–1561.
- Guo L., Chen F., Fan X., Cai W., Zhang J., (2010) S-doped alpha-Fe₂O₃ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol. *Appl. Catal. B: Environ.*, 96, 162–168.
- Kresge C., Leonowicz M., Roth W., Vartuli J., Beck J., (1992) Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710.
- Phanikrishna Sharma M.V., Durga Kumari V., Subrahmanyam M., (2008). Photocatalytic degradation of isopro- turon herbicide over TiO₂/Al-MCM-41 composite systems using solar light. *Chemosphere*, 72, 644–651.
- Pignatello J.J., (1992). Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol*, 26, 944-951.
- Pignatello J.J., Liu D. y Huston P., (1999). Evidence for an Additional Oxidant in the Photo-Assisted Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1832.
- Pignatello, J.J . Oliveros, E. MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env.Sc. and Tech.*, 36,1-84.
- Soon A., Hameed B., (2011) Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269 1-16.
- Zhang S., Zhao X., Niu H., Shi Y., Cai Y., Jiang G., (2009). Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds *J. Hazard. Mater.*, 167, 560-566.
- Villarroel Rocha J., Barrera D., Sapag K., (2011) Improvement in the pore size distribution for ordered mesoporous materials with cylindrical and spherical pores using the Kelvin equation. *Topics in Catalysis*, 54, 121-134.