

Aplicación de Fotocatalizadores Obtenidos a partir de Ácido Tungstofosfórico sobre NH₄ZSM5 en Remediación de Aguas Contaminadas

Candelaria LEAL MARCHENA^(1,3), Laura LERICI^(1,3), Carla FERMANELLI^(1,3), Clara SAUX^(1,3), Liliana B. PIERELLA^(1,3), Luis R. PIZZIO^(2,3)

⁽¹⁾ CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), CONICET UTN-FRC, Av. Cruz Roja Argentina esq. Maestro López. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

⁽²⁾ Centro de investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), UNLP- CCT La Plata, 47 N° 257, La Plata, Argentina

⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

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

Resumen

Se prepararon materiales a partir de la inmovilización de ácido tungstofosfórico sobre zeolita NH₄ZSM5 mediante impregnación húmeda para ser aplicados en la degradación de moléculas representativas de contaminantes presentes en efluentes empleando fotocatalisis heterogénea. La concentración de ácido tungstofosfórico incorporada fue de 10 y 30% p/p en el sólido obtenido. Los materiales se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. El área superficial disminuyó respecto de la matriz sin modificar como resultado de bloqueo de los poros de la zeolita. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras modificadas presentaron los picos característicos de zeolita NH₄ZSM5 y un conjunto de picos adicionales asignados a la presencia de la sal (NH₄)₃[PW₁₂O₄₀]. Además, las muestras exhibieron valores de band gap similares a los reportados para los semiconductores más estudiados. Se obtuvieron catalizadores con elevada actividad fotocatalítica en las moléculas de estudio.

Palabras Claves: Fotocatálisis; Zeolitas; Heteropoliácido; Remediación Ambiental.

Abstract

Tungstophosphoric acid immobilized on NH₄ZSM5 zeolite were prepared by the wet impregnation technique for their application as catalyst in photocatalytic degradation reactions of representative molecules of pollutants present in effluents. Tungstophosphoric acid concentrations in the solid were 10 and 30 w/w %, respectively. These materials were characterized by different physicochemical techniques in order to determine their properties. When tungstophosphoric acid content was increased, surface area decreased with respect to the unmodified matrix as result of the blockage of the zeolite's pores. XRD patterns of the modified solids, showed NH₄ZSM5 characteristic peaks and new signals assigned to (NH₄)₃[PW₁₂O₄₀] salt. Moreover, the samples exhibited similar band gap values to those reported for the most studied semiconductors. According to catalytic results, the obtained materials resulted adequate photocatalysts for the studied molecules degradation.

Keywords: Photocatalysis; Zeolites; Heteropolyacid; Environmental Remediation.

1. Introducción y Objetivos

El incremento en la producción y uso de compuestos químicos en los últimos cien años ha dado origen a una creciente preocupación sobre el efecto que dichos compuestos pueden tener sobre los ecosistemas terrestre y acuático. Alrededor del 60-70% de los colorantes textiles producidos presentan moléculas con cromóforos del tipo azoico, los cuales se agrupan en mono, di o triazoicos de acuerdo al número de grupos azo (-N=N-) presentes en su estructura los que se encuentran asociados con anillos aromáticos [Rodríguez Couto et al. (2002), Chen et al. (2010), Nguyen et al. (2011)]. El naranja de metilo es un colorante mono azoico utilizado en la industria textil, como indicador ácido-base y es resistente a tratamientos biológicos convencionales [Chen et al. (2008)]. Se ha demostrado que ciertos colorantes azoicos pueden ser carcinogénicos y mutagénicos. Una gran proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos; sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cursos de agua, por lo que su presencia debe ser controlada [Nie et al. (2008)]. Los clorofenoles representan una clase importante de compuestos presentes en aguas residuales. Debido a su elevada toxicidad y baja biodegradabilidad son considerados como contaminantes prioritarios [Pera-Titus et al. (2004)]. El 4-clorofenol es utilizado en la industria, en la producción de colorantes, drogas, pesticidas y fungicidas. El pesticida, Metomil (S-metil N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato) es conocido por su potente control en diferentes tipos de plagas. Es un insecticida de amplio espectro que pertenece a la familia de los carbamatos. De acuerdo a Tomlin [Tomlin (1997)], es un compuesto muy tóxico, peligroso, con elevada solubilidad en agua (57.9 g/L a 25 °C). Provoca contaminación tanto de agua, como de suelos y su presencia fue detectada en suelos y aguas tanto de Europa, como de América, aún largos períodos después de su aplicación [Tomasevic et al. (2010), Tamimi et al. (2008)].

No existe un método de tratamiento único para las aguas residuales provenientes de estas industrias, debido a la complejidad y variedad estructural y química de estos compuestos. Los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción, no resultan útiles en la remoción de ciertos compuestos, debido principalmente a su solubilidad y estabilidad, por lo que una alternativa más promisoría sería la oxidación química parcial o total.

Los heteropoliácidos con estructura Keggin han recibido una creciente atención en numerosas aplicaciones de investigación, como catalizadores ácidos y redox principalmente durante la última década [Kozhevnikov (2007), Hou y Okuhara (2001), Lingaiah y col. (2007)]. Actualmente, los heteropoliácidos se utilizan como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos en agua debido a su fotoestabilidad y no toxicidad [Yoon y col. (2001), Hori y col. (2003), Corma y col. (2010)]. De todos los heteropoliácidos, el ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$, TPA) es el más estudiado y utilizado debido a su elevada acidez Brønsted y su elevada estabilidad térmica, entre otras cualidades [Sulikowski y Rachwalik (2003), Pizzio y Blanco (2003), Santos y col. (2011)]. Los heteropoliácidos, además poseen propiedades fotocatalíticas comparables a los óxidos semiconductores más conocidos (TiO_2 , ZnO, CdS, etc.) [Hiskia y col. (2001), Kormali y col. (2007)]. El principal inconveniente de los heteropoliácidos como catalizadores es su baja área superficial (menor a 10 m²/g) y su elevada solubilidad en

solventes orgánicos polares y agua, lo que no permite recuperar y reutilizar estos materiales [Ozer y Ferry (2002), Kozhevnikov (1998)].

Soportar los polioxometalatos en sólidos tales como zeolitas, carbón activado, SiO_2 , Al_2O_3 , entre otros [Pizzio y col. (1998), Ozer y Ferry (2002), Sulikowski y Rachwalik (2003)], incrementa su área superficial específica; lo que puede resultar en un aumento de la actividad catalítica de los polioxometalatos proporcionando mayor área de contacto entre el catalizador y el sustrato. La inmovilización de los polioxometalatos en sólidos de alta superficie específica permite obtener catalizadores híbridos fáciles de recuperar y reutilizar [Okuhara y col. (1994), Izumi y col. (1995)]. El uso de zeolitas como soporte proporciona propiedades físicas fotoespecíficas, tales como control de la transferencia de carga y de los procesos de transferencia de electrones [Chen y col. (1999), Kim y Yoon (2001)].

Se plantea como objetivo general obtener materiales híbridos a partir de la incorporación de diferentes porcentajes de ácido tungstofosfórico sobre zeolitas $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ y aplicarlos en el proceso de fotocatalisis heterogénea como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. A continuación se presentan los resultados de caracterización y evaluación catalítica de los materiales obtenidos.

2. Metodología

2.1. Síntesis de catalizadores

La zeolita ZSM5 se obtuvo por síntesis hidrotérmica utilizando anhídrido silícico, aluminato de sodio e hidróxido de tetrapropilamonio, como fuente de silicio, de aluminio y agente plantilla, respectivamente. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y se secó a 110°C . El agente plantilla se desorbió bajo flujo de N_2 a 500°C y luego se calcinó en aire a la misma temperatura por 12 h para obtener la zeolita Na-ZSM5. La forma amonio del catalizador ($\text{NH}_4\text{ZSM5}$) se preparó por intercambio iónico a partir de la expresión sódica, con una solución de cloruro de amonio 1M a 80°C durante 40 h.

Las soluciones de TPA para impregnación se prepararon a partir $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ (Fluka p.a.) utilizando agua destilada como disolvente. La incorporación de TPA sobre la matriz zeolítica se realizó por impregnación húmeda en un evaporador rotatorio a 80°C . La cantidad de TPA depositado sobre la superficie de la zeolita se varió con el fin de obtener una concentración de TPA de 10 y 30 (%p/p), se nombraron TPA10 $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ y TPA30 $\text{NH}_4\text{ZSM5}$, respectivamente.

2.2. Caracterización

Los catalizadores obtenidos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas analíticas: Área Superficial (BET), a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , obtenidas utilizando un equipo Micromeritics PulseChemisorb 2700; Difracción de rayos X (XRD) de polvo en un difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0,15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 5 - 50^\circ$, a intervalos de $0,1^\circ$ y velocidad de 2° por min. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Visible (DRS UV-Vis), utilizando un

espectrofotómetro JASCO V 650 equipado con esfera integradora, se analizaron las muestras en el intervalo 200-900 nm y se utilizó como estándar Spectralon (resina termoplástica).

2.3. Actividad Catalítica

Los materiales catalíticos se evaluaron en la degradación fotocatalítica de Naranja de metilo, (MO) ($8 \cdot 10^{-5}$ mol/L), 4-clorofenol, (4-CP) ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) y Metomil ($1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Se utilizó como fuente luminosa una lámpara de mercurio de 125 W de alta presión, colocada dentro de una camisa de vidrio Pyrex termostalizada mediante la circulación de agua, sumergida en la solución del sustrato a degradar contenida en un reactor de 500 ml, en la cual se mantiene suspendido el catalizador mediante agitación y se burbujea aire en forma continua con un flujo de 0,9 ml/min. Se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo. La variación de la concentración de las moléculas se siguió mediante un espectrofotómetro UV-visible JASCO 7800 de doble haz, medida a la máxima longitud de onda de absorbancia del MO, 4-CP y Metomil, $\lambda_{\text{máx}} = 464\text{nm}$, $\lambda_{\text{máx}} = 225\text{nm}$ y $\lambda_{\text{máx}} = 234\text{nm}$, respectivamente.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización

Los valores obtenidos de área superficial de la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ junto con las muestras $\text{TPA10NH}_4\text{ZSM5}$ y $\text{TPA30NH}_4\text{ZSM5}$ determinados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), se presentan en la Tabla 1. La estructura primaria de los heteropolíácidos con estructura Keggin consiste en heteropolianiones $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ con diámetros de 1,2 nm [Izumi y col. (1983)], por lo el sistema de poros de la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$, con un diámetro de 0,56 nm [Morales-Pacheco y col. (2011)], resultaría muy pequeño para que las moléculas de TPA ingresen a éste. La disminución en el área superficial cuando se incrementa la cantidad de TPA es debida a que la entrada a los poros de la zeolita se obstruye. Esto permite inferir que la inmovilización del TPA se llevaría a cabo exclusivamente en la superficie externa de la zeolita.

Tabla 1. Propiedades Físicoquímicas de los materiales.

Muestra	Área ^a (m ² /g)	Eg ^b (eV)
$\text{NH}_4\text{ZSM5}$	355	5,70
$\text{TPA10NH}_4\text{ZSM5}$	335	3,20
$\text{TPA30NH}_4\text{ZSM5}$	322	3,18

^a Área Superficial (BET); ^b Band-gap obtenido a partir de los espectros DRS UV-Vis utilizando la función de Kubelka-Munk.

A los fines de confirmar la estructura y cristalinidad de las muestras se realizaron análisis de XRD. En la Figura 1 pueden observarse las señales características de la estructura cristalina de la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$. El patrón de XRD coincide con los reportados en bibliografía [de Lasa y

col. (2006), Treacy y Higgins (2001)] y presenta las señales a ángulos bajos de 2θ a $7,97^\circ$ y $8,88^\circ$, y a ángulos mayores a 23° y 24° . La zeolita ZSM5 se caracteriza por la presencia de una triple señal a $23,1^\circ$, 24° y $24,4^\circ$ [Al-Bogami y de Lasa (2013)]. Este resultado se comparó con su patrón característico JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (JCPDS N° 44-0002). Los patrones de XRD de las muestras TPANH₄ZSM5 presentan picos similares al de la zeolita de partida. Se observa una serie de nuevas señales adicionales a las de la matriz, las cuales no coinciden con las presentadas por el TPA o sus hidratos más comunes ($H_3PW_{12}O_{40}\cdot 23H_2O$, $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$), pero sí lo hacen con las de la sal de amonio ($(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$), cuya formación se origina como resultado de la interacción de los aniones Keggin con los cationes $(NH_4)^+$ presentes en las zeolitas.

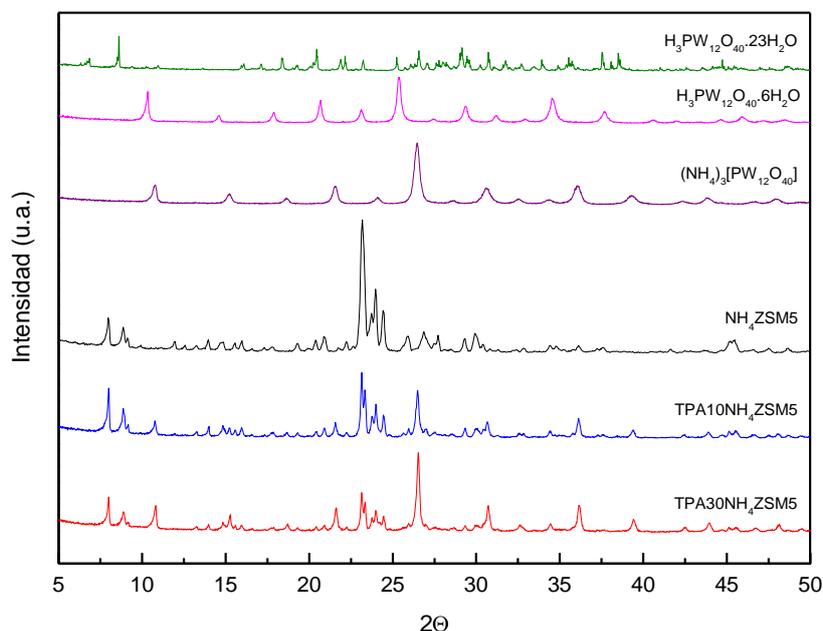


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X del $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 23H_2O$, $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$, $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$, NH_4ZSM5 y las muestras TPANH₄ZSM5.

El espectro de DRS UV-Vis de la matriz zeolítica (Figura 2) presenta una débil banda que se extiende entre 200-220 nm y otra, alrededor de 240-260 nm. La primera asignada a la transferencia de carga Al-O de aluminios tetracoordinados de la estructura, y la segunda, a las estructuras de simetría octaédrica altamente ordenadas [Garbowski y Mirodatos (1982), Zanjanchi y Razavi (2001)]. Los espectros de TPA10NH₄ZSM5 y TPA30NH₄ZSM5 muestran, con el incremento en la cantidad de TPA un incremento en la intensidad de la banda ubicada a 200 nm y la aparición de una nueva a 267 nm. Estos valores coinciden con los reportados en bibliografía [Fox y col. (1987)] para la sal amónica del anión Keggin. La incorporación de TPA genera un desplazamiento hacia el inicio del umbral de absorción del rojo, lo que significa un mayor aprovechamiento del espectro de emisión de la fuente luminosa y que es de vital importancia para los procesos de transferencia de electrones fotoinducidos.

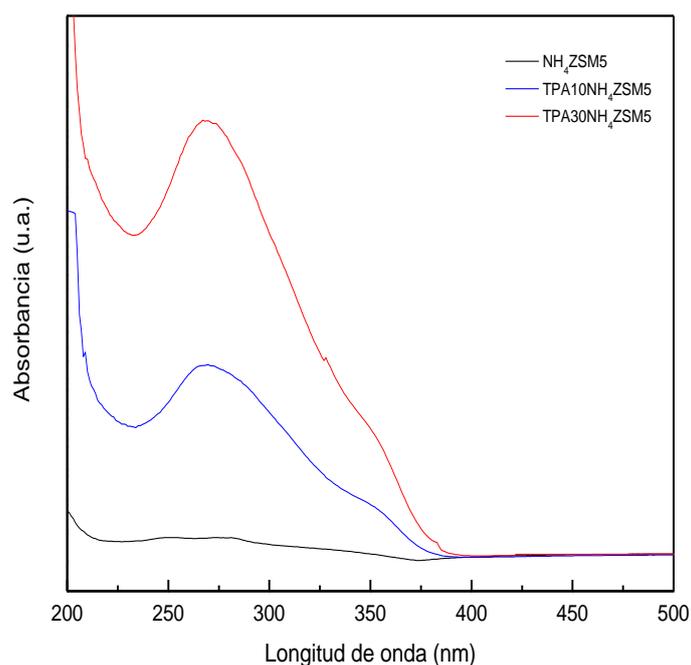


Figura 2. Espectros de DRS UV-Vis de las muestras TPA $\text{NH}_4\text{ZSM5}$.

El valor de band gap (E_g) nos permite establecer la energía requerida para la transferencia de un electrón desde el orbital ocupado de menor energía (HOMO) al orbital desocupado de mayor energía (LUMO) [Yamase (1998)]. En los heteropoliácidos, el HOMO está compuesto por orbitales 2p de los oxígenos puente, mientras que el LUMO es una mezcla de orbitales d de los centros metálicos de la estructura y los 2p de los oxígenos vecinos [Eguchi y col. (1988)]. Esta diferencia de energía está relacionada con el potencial de oxidación y de este modo, cuanto menor sea la diferencia de energía entre HOMO y LUMO, el heteropoliácido se reducirá con mayor facilidad [Barteau y col. (2006), Weber (1994)]. Los valores de E_g (Tabla 1) se obtuvieron mediante la función de remisión Kubelka-Munk [Park y col. (2010), Wendlant y Hecht (1966)]. Para la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$, el valor de E_g coincide con los reportados en bibliografía [Yan y col. (2008)]. Los valores de E_g disminuyen al incorporar TPA, obteniéndose valores similares a los reportados para el TiO_2 [Joselevich y Willner (1994)].

3.2. Evaluación catalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación de las moléculas evaluadas a los 240 minutos de reacción, se presenta en la Figura 3. Se observa que a medida que se incorporan cantidades crecientes de TPA, se origina un aumento significativo en la degradación. Con una incorporación del 10% p/p de TPA se obtuvo una degradación de MO (50%), de 4CP (47%) y de Metomil (35%); para el 30% p/p de TPA, MO (81%), 4CP (84%) y Metomil (77%). Durante la degradación fotocatalítica del MO se generan especies intermediarias que finalmente se descomponen a dióxido de carbono, agua y algunos productos inorgánicos (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+). La formación de las especies intermediarias se produce a través dos procesos principales:

desmetilación y hidroxilación. La adición de un radical hidroxilo en el átomo de carbono que se conecta con el enlace azo es el primer mecanismo que se lleva a cabo para este proceso. Para el caso del 4-CP, la ruptura del enlace Cl-arilo libera cloruros inorgánicos al medio de reacción, siendo éste el primer paso durante la degradación fotocatalítica de 4-CP. Se han reportado como especies intermediarias benzoquinona, hidroquinona y 4-clorocatecol [Leal Marchena y col., (2013)]. La degradación del Metomil comienza a partir de la hidroxilación del grupo metilo unido al átomo de nitrógeno, generándose como principales especies intermediarias ácido fórmico, acético, glicólico y oxálico [Tamiti y col. (2006)].

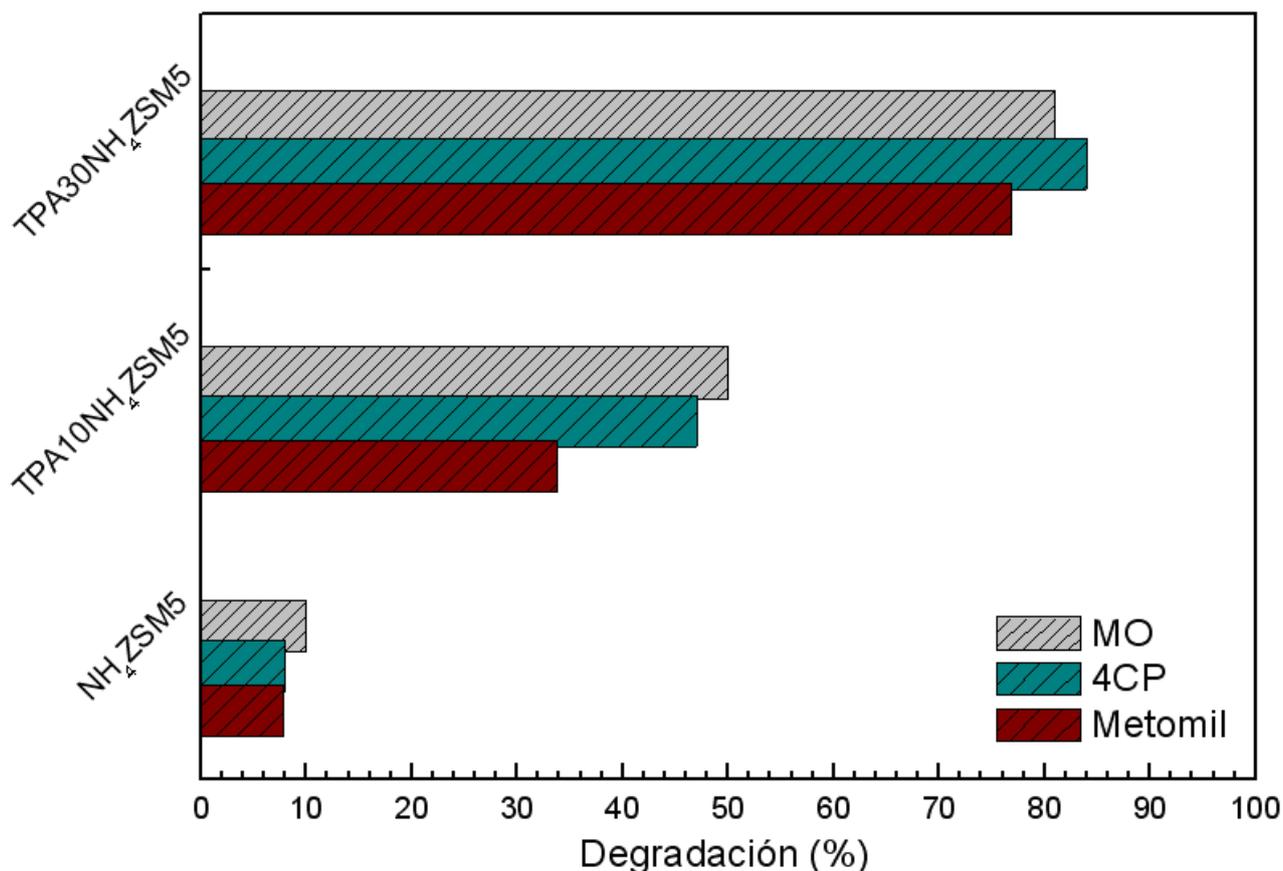


Figura 3. Degradación (%) de MO, 4CP y Metomil.

El incremento de la actividad catalítica se debe principalmente a la directa participación del heteropoliácido en la degradación de sustratos orgánicos y/o en la producción de especies reactivas $\cdot\text{OH}$, las cuales participan en la degradación de sustratos orgánicos [Antonarakis y col., (2010)]. Además, el aumento en la actividad catalítica puede deberse a los menores valores de E_g de las muestras, los cuales incrementan la capacidad de absorción de radiación de mayores longitudes de onda. Con la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ se obtuvo una degradación sólo del 10 %, atribuible a un fenómeno puramente fotolítico [Barakat y col. (2005)].

4. Conclusiones

Los catalizadores basados en TPA soportados sobre zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ fueron preparados por impregnación húmeda. A partir de los resultados de caracterización se pudo determinar que el TPA bloquea los poros de la zeolita generando una disminución del área superficial. Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos modificados presentaron los picos característicos de zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ y un conjunto de picos adicionales asignados a la presencia de $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. La adición del TPA en la zeolita genera un corrimiento del espectro respecto de la matriz sin impregnar, al inicio del umbral de absorción del rojo determinado mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible, lo que significa un mayor aprovechamiento del espectro de emisión de la fuente de radiación. Los valores de band gap son similares a los reportados para los semiconductores más estudiados.

Los materiales obtenidos por inmovilización de TPA sobre la zeolita presentaron propiedades fisicoquímicas y texturales adecuadas con buenos resultados para ser utilizados como catalizadores en el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales.

Referencias

Al-Bogami S.A., de Lasa H.I. (2013), Catalytic conversion of benzothiophene over H-ZSM5 based catalyst, *Fuel*, 108, 490-501.

Antonaraki S., Triantis T.M., Papaconstantinou E., Hiskia A. (2010), Photocatalytic degradation of lindane by polyoxometalates: Intermediates and mechanistic aspects, *Catalysis Today*, 151, 119-124.

Barakat M.A., Schaeffer H., Hayes G., Ismat-Shah S. (2005), Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO_2 nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 23-30.

Barteau K., Lyons J., Barteau M. (2006), UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations, *Topics in Catalysis*, 41, 55-62.

Chen H., Matsumoto A., Nishimiya N., Tsutsumi K. (1999), Preparation and characterization of TiO_2 incorporated Y-zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 157, 295-305.

Chen Q., Wu P., Z Dang., Zhu N., Li P., Wu J., Wang X. (2010), Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN, *Separation and Purification Technology*, 71, 315-323.

Chen Y.P., Liu S.Y., Yu H.Q., Yin H., Li Q.R. (2008), Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous Solutions, *Chemosphere*, 72, 532-536.

Corma A., García H., Xamena F.X.L. (2010), Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis, *Chemical Reviews*, 110, 4606-4655.

de Lasa H.I., Hernandez Enriquez R., Tonetto G. (2006), Catalytic Desulfurization of Gasoline via Dehydrosulfidation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 1291-1299.

Eguchi K., Seiyama T., Yamazoe N., Katsuki S., Taketa H. (1988), Electronic structures of $\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyanions (X = P, As, Si, and Ge) and their reduction behaviour, *Journal of Catalysis*, 111, 336-344.

Fox M.A., Cardona R., Gaillard E., Photoactivation of metal oxide surfaces: photocatalyzed oxidation of alcohols by heteropolytungstates, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 6347-6354.

Garbowski E.D., Mirodatos C. (1982), Investigation of structural charge transfer in zeolites by UV spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry*, 86, 97-102.

Hiskia A., Mylonas A., Papaconstantinou E. (2001), Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles, *Chemical Society Reviews*, 30, 62-69.

Hori H., Takano Y., Koike K., Takeuchi K., Einaga H. (2003), Decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid to fluoride ions by a homogeneous photocatalyst in water, *Environmental Science & Technology*, 37, 418-422.

Hou Z., Okuhara T. (2001), Synthesis of diphenylmethane from formalin and benzene in a biphasic system with 12-tungstophosphoric acid, *Chemical Communications*, 17, 1686-1687.

Izumi Y., Matsuo K., Urabe K. (1983), Efficient homogeneous acid catalysis of heteropoly acid and its characterization through ether cleavage reactions, *Journal of Molecular Catalysis*, 18, 299-314.

Izumi Y., Ono M., Kitagawa M., Yoshida M., Urabe K. (1995), Silica-included heteropoly compounds as solid acid catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 5 255-262.

Joselevich E., Willner I. (1994), Photosensitization of Quantum-Size TiO₂ Particles in Water-in-Oil Microemulsions, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 7628-7635.

Kim Y., Yoon M. (2001), TiO₂/Y-Zeolite encapsulating intramolecular charge transfer molecules: a new photocatalyst for photoreduction of methyl orange in aqueous medium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168, 257-263.

Kormali P., Troupis A., Triantis T., Hiskia A., Papaconstantinou E. (2007), Photocatalysis by polyoxometallates and TiO₂: A comparative study, *Catalysis Today*, 124, 149-155.

Kozhevnikov I.V (2007), Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropolyacids, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262, 86-92.

Kozhevnikov I.V. (1998), Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chemical Reviews*, 98, 171-198.

Leal Marchena C., Frenzel R., Gomez S., Pierella L., Pizzio L. (2013), Tungstophosphoric acid immobilized on ammonium Y and ZSM5 zeolites: Synthesis, characterization and catalytic evaluation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131, 187- 196.

Lingaiah N., Babu N., Reddy K., Prasad P., Suryanarayana I. (2007), An efficient reusable silver-exchanged tungstophosphoric acid heterogeneous catalyst for solvent-free intermolecular hydroamination of alkynes, *Chemical Communications*, 278-279.

Morales-Pacheco P., Domínguez J.M., Bucio L., Álvarez F., Sedran U., Falco M. (2011), Synthesis of FAU(Y) and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene, *Catalysis Today*, 166, 25-38.

Nguyen T.D., Phan N.H., Do M.H., Ngo K.T. (2011), Magnetic Fe₂MO₄ (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 653-661.

Nie Y., Hu C., Qu J., Hu X. (2008), Efficient photodegradation of Acid Red B by immobilized ferrocene in the presence of UVA and H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 146-152.

Okuhara T., Nishimura T., Watanabe H., Misono M. (1994), Catalysis of Cesium Salt of Heteropoly Acid and Its Characterization by Solid-State NMR Studies in *Surface Science and Catalysis*, 90, 419-428.

- Ozer R.R., Ferry J.L. (2002), Photocatalytic oxidation of aqueous 1, 2-dichlorobenzene by polyoxometalates supported on the NaY zeolite, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 4336-4342.
- Park D.R., Park S., Bang Y., Song I.K. (2010), Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells–Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 373, 201-207.
- Pera-Titus M., García Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S. (2004), Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
- Pizzio L., Cáceres C., Blanco M. (1998), Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports *Applied Catalysis A: General*, 167, 283-294.
- Pizzio L.R., Blanco M.N. (2003), Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts, *Applied Catalysis A: General*, 255, 265-277.
- Rodríguez Couto S., Domínguez A., Sanromán A. (2002), Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor, *Chemosphere*, 46, 83-86.
- Santos J.S., Dias J.A., Dias S.C.L., Garcia F.A.C., Macedo J.L., Sousa F.S.G., Almeida L.S. (2011), Mixed salts of cesium and ammonium derivatives of 12-tungstophosphoric acid: Synthesis and structural characterization, *Applied Catalysis A: General*, 394, 138-148.
- Sulikowski B., Rachwalik R. (2003), Catalytic properties of heteropoly acid/zeolite hybrid materials: toluene disproportionation and transalkylation with 1,2,4-trimethylbenzene, *Applied Catalysis A: General*, 256, 173-182.
- Tamimi M., Qourzal S., Assabbane A., Chovelon J.M., Ferronato C., Ait-Ichou Y., (2006), Photocatalytic degradation of pesticide methomyl: determination of the reaction pathway and identification of intermediate products, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 5, 477–482.
- Tamimi M., Qourzal S., Barka N., Assabbane A., Ait-Ichou Y. (2008), Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Separation and Purification Technology* 61, 103-108.
- Tomasevic A., Kiss E., Petrovic S., Mijin D. (2010), Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water, *Desalination* 262, 228-234.
- Tomlin C.D.S. (1997), "The Pesticide Manual, a World Compendium", United Kingdom, British Crop Protection Council.
- Treacy M.M.J., Higgins J.B. (2001), Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, 4^a Ed., New York, Elsevier.
- Weber R.S. (1994), Molecular orbital study of CH bond breaking during the oxidative dehydrogenation of methanol catalyzed by metal oxide surfaces, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 2999-3005.
- Wendlandt W.W., Hecht H.G. (1966), "Reflectance Spectroscopy", New York, Ed. Wiley.
- Yamase T. (1998), Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials, *Chemical Reviews*, 98, 307-325.
- Yan G., Long J., Wang X., Li Z., Fu X. (2008), Photoactive sites in commercial HZSM-5 zeolite with iron impurities: An UV Raman study, *Comptes Rendus Chimie*, 11, 114-119.

Yoon M., Chang J., Kim Y., Choi J. (2001), Heteropolyacid-incorporated TiO₂ colloids as novel photocatalytic systems resembling the photosynthetic reaction center, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 2539- 2545.

Zanjanchi M.A., Razavi A. (2001), Identification and estimation of extra-framework aluminium in acidic mazzite by diffuse reflectance spectroscopy, *Spectrochimica Acta A*, 57, 119-127.