

DEGRADACION DE NARANJA DE METILO EN UN NUEVO FOTORREACTOR SOLAR DE PLACA PLANA CON SUPERFICIE CORRUGADA

RESUMEN

Se estudió la degradación de naranja de metilo (NM) por fotocatalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio Degussa P-25 y radiación solar en un fotorreactor de placas corrugadas; las variables estudiadas fueron la concentración inicial de NM, la cantidad de TiO_2 y la disposición del catalizador.

La degradación de NM alcanzó valores de 99% y siguió una cinética ajustada al modelo de Langmuir – Hinshelwood siguiendo un aparente primer orden de reacción respecto al NM y un aumento en la constante de velocidad al aumentar la cantidad de catalizador suspendido en el sistema y disminuir la concentración inicial del NM.

PALABRAS CLAVES: fotocatalisis, purificación de aguas, fotorreactor, procesos avanzados de oxidación, naranja de metilo, TiO_2 .

ABSTRACT

Methyl Orange degradation (MO) by heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide Degussa P-25 and solar radiation in a photoreactor of corrugated plates was studied. Initial MO concentration, TiO_2 amount and the catalyst disposition were used as experimental variables. MO degradation reached 99% and it adjusted to the model of Langmuir - Hinshelwood. The reaction followed an apparent first-order kinetics with respect to the MO and it showed an increase in the rate constant when increasing the suspended catalyst amount and diminishing the initial MO concentration.

KEY WORDS: photocatalysis, water purification, photoreactor, advanced oxidation processes, methyl orange, TiO_2

JUAN MIGUEL MARÍN

Ingeniero Químico, M.Sc
Profesor
Universidad de Antioquia
jmmarin@udea.edu.co

JUAN MONTOYA

Ingeniero Químico
Universidad de Antioquia
ejfma339@udea.edu.co

ESTELA MONSALVE

Ingeniera Química
Universidad de Antioquia
elibardo@epm.net.co

CARLOS FIDEL GRANDA

Ingeniero Químico
Ph. D (C) Ingeniería
Universidad de Antioquia
ecfgr693@udea.edu.co

LUIS ALBERTO RIOS

Ingeniero Químico, Ph. D.
Profesor
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química, Ph. D.
Profesora
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

1. INTRODUCCION

El agua es un recurso escaso en muchas regiones del mundo y sus múltiples usos la convierten en un recurso vital y limitado; con lo cual surge la necesidad de reusarla tanto en procesos industriales como en la agricultura. De otra parte, la energía solar es abundante en muchas regiones de la tierra por lo que puede ser usada libremente en procesos que aprovechen su radiación, entre los cuales se encuentra la descontaminación de aguas, específicamente en la degradación de compuestos orgánicos presentes en ellas.

Colombia se ubica en el extremo noroccidental de América del Sur, entre los 4 grados 13' de latitud sur y los 17 grados 50' de latitud norte, y entre los 66 grados 50' de longitud oeste y los 79 grados 01' de longitud oeste desde Greenwich, lo que la ubica dentro de la zona tropical de la tierra; además se encuentra en una de las franjas que mayor radiación solar recibe durante todo el año, lo que hace de este país un lugar importante y estratégico para el desarrollo de tecnologías que empleen la radiación solar [1].

El naranja de metilo (NM) es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil y como indicador ácido – base. Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en aguas y es por esta razón que la fotocatalisis heterogénea se propone como alternativa para su eliminación de efluentes acuosos. En la Figura 1 se presenta la estructura molecular del NM [2].

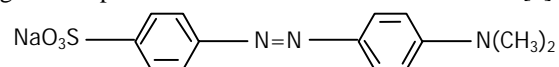
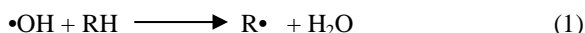


Figura 1. Estructura molecular del NM

Los últimos avances en la purificación de aguas, principalmente en la oxidación de compuestos orgánicos tóxicos, persistentes y acumulables, utilizan Tecnologías ó Procesos Avanzados de Oxidación (TAOS, PAOs), los cuales son métodos catalíticos químicos o fotoquímicos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo ($HO\bullet$), el cual posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Estos radicales son producidos por combinaciones de

peróxido de hidrógeno, radiación UV, ozono y materiales semiconductores como el dióxido de titanio, y también por la combinación de peróxido de hidrógeno con iones de hierro llamada reacción de Fenton [3-6]. Los radicales se generan en solución y debido a que son agentes fuertemente oxidantes reaccionan frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas, principalmente mediante reacciones de abstracción de hidrógeno generando radicales orgánicos libres (ecuación 1), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular formando peroxiradicales (ecuación 2). Además, pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos [7,8].



La fotocatalisis heterogénea, una tecnología de oxidación avanzada, es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta por un sólido, que normalmente es un semiconductor, de fotones de luz, visible o UV, con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor, E_{gap} . Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador (el sólido) sufra cambios químicos. En esta interfase hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas [3]: por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso, o por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador (fotosensibilizadores), las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Esta tecnología por sí sola, o asociada como tratamiento final a un proceso puramente catalítico, permite la destrucción total de una gran variedad de compuestos; particularmente se han realizado muchos estudios en degradación de colorantes [9-17].

El TiO_2 es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y barato, además posee un gap de energía de 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV de $\lambda < 387$ nm, la cual puede ser aportada por la luz solar. El dióxido de titanio Degussa P-25 es el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales [18,19]. El producto es una mezcla de las fases cristalinas anatasa:

rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza, posee un área superficial de 50 ± 15 m² y un diámetro promedio de 21 nm. En solución se encuentra típicamente en agregados primarios de 0.1 μm de diámetro. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 V, respectivamente, a pH = 0.

En este artículo se presentan los resultados obtenidos en la degradación de naranja de metilo por medio de un proceso fotocatalítico en un sistema propio que usa radiación solar como fuente de irradiación. Las variables evaluadas fueron la concentración inicial del contaminante, el uso de fotocatalizador soportado y disperso y la concentración del catalizador dispersado.

2. EXPERIMENTACION

2.1 Reactivos

Naranja de Metilo, Carlo Erba; TiO_2 , P-25 de Degussa (80:20 anatasa: rutilo); Isopropil alcohol, GR, Merck; Teraetilo ortosilicato, 98 %, Merck; ácido clorhídrico, 37 %, Carlo Erba y ácido sulfúrico, 98 %, Carlo Erba.

2.2 Materiales

Filtros de membrana de 0.45 μm y 47 mm i.d. de Schleicher & Schuell (Dassel, Alemania); cartuchos de Octadecil (C18, 500 mg, 3 mL) de Bakerbond SPE. Papel indicador Merck.

2.3 Equipos

Espectrofotómetro, Spectronic 20, Bausch and Lomb; Milton Roy Company; bomba, 2E – 38 N de Little Giant, Oklahoma City (USA); balanza analítica BP 2215 de Sartorius; vaso de precipitados de 5 litros, Schott; equipos de filtración de vidrio con soporte para los filtros de membrana.

2.4 Sistema Fotorreaccionante

El sistema de fotodegradación consiste en una placa de vidrio corrugada (34 cm x 58 cm) la cual fue soportada con TiO_2 P 25 de Degussa (80:20 anatasa:rutilo), empleando el método sol-gel. La placa fue colocada sobre un soporte de acero con una inclinación de 6 grados con respecto a la horizontal, lo que coincide con la latitud de la ciudad de Medellín (Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 06° 12' de latitud Norte). El sistema permite la entrada regulada del agua a tratar de tal manera que ésta se disperse sobre toda la superficie de la placa y descienda formando una capa muy delgada sobre el catalizador, a manera de película, con el fin de mejorar la transferencia de masa. El agua es recogida al final de la placa por un sistema de canales y es llevada al reservorio donde nuevamente es impulsada por medio de bomba Little Giant, a la entrada de la placa soportada, Figura 2.

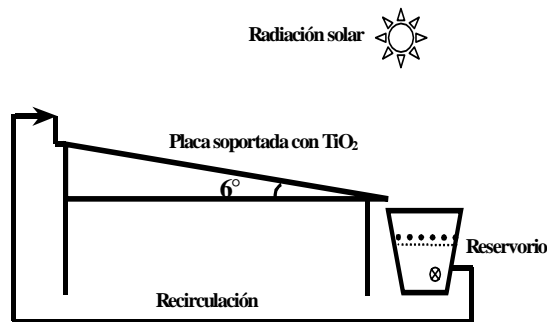


Figura 2. Esquema del sistema fotocatalítico

2.5 Soporte del catalizador

Se seleccionó una placa de vidrio corrugada con el fin de mejorar la transferencia de masa y el intercambio de oxígeno en la película de fluido que contiene el compuesto a degradar. Para el soporte, el fotocatalizador TiO₂ se dispersó en un gel conformado por isopropanol (2-Propanol GR for analysis, Merck), agua (destilada y desionizada) y tetraetilo ortosilicato (Tetraethylorthosilicat for synthesis, Merck); los compuestos fueron previamente mezclados en agitación continua y posteriormente sometidos a un añejamiento de 24 horas en reactores cerrados y a condiciones ambientales. La dispersión del fotocatalizador en el gel se realizó a 1000 rpm y posteriormente la dispersión fue dispuesta sobre uno de los lados de la placa de vidrio dejando que se esparciera por toda la placa, la cual había sido previamente lavada con solución de H₂SO₄. La placa fue sometida a un tratamiento térmico a 100°C durante 4 horas y posteriormente fue lavada con solución de HCl para retirar el catalizador no soportado.

2.6 Medición de radiación

La intensidad de la radiación solar UV fue medida con un radiómetro, Optix. La medida se realizó de modo discreto, correspondiendo al promedio de medida continua durante un minuto, las cuales fueron realizadas cada que las muestras fueron recogidas y siempre el radiómetro fue ubicado con dirección suroeste y con un ángulo de inclinación de 6 grados con respecto a la horizontal.

2.7 Método experimental

El NM fue dispuesto en 3 L de agua desionizada en concentraciones entre 9×10^{-5} M y 3×10^{-4} M, Tabla 1, dentro del vaso de precipitados el cual cumple la función de reservorio. La solución se hizo recircular a 3.3 L/min entre el reservorio y el fotorreactor, unidos a través de mangueras, y los flujos son controlados por medio de válvulas y una corriente que regresa al reservorio sin pasar por el fotorreactor. Los experimentos fueron realizados entre enero y marzo de 2004 durante la época de invierno en el hemisferio norte y por lo tanto el sistema fue localizado con dirección suroeste (15° suroeste respecto al eje sur) de tal manera que la placa soportada con el catalizador recibiera la mayor radiación UV durante el mayor tiempo posible. Cada 20 minutos se tomaron 10 ml de muestra y todas fueron analizadas después de cada

sección de experimentos por medio de la técnica de colorimetría en un Spectronic 20 a una longitud de onda de 465 nm donde el NM presentó la mayor absorbancia; a cada muestra se le realizó corrección por pérdida de volumen causada por la evaporación del agua.

Ensayos adicionales se realizaron utilizando el mismo procedimiento anteriormente descrito pero dispersando además TiO₂ en el medio con concentraciones entre 0 mg/L y 200 mg/L, Tabla 1. El análisis de la muestra fue realizado por la misma técnica, previo filtrado para retirar el TiO₂ presente en ellas.

Experimento	TiO ₂ soportado	TiO ₂ disperso	[NM] _{inicial}
1	Si	0 mg/L	9.2×10^{-5} M
2	No	100 mg/L	9.2×10^{-5} M
3	Si	100 mg/L	9.2×10^{-5} M
4	Si	50 mg/L	9.2×10^{-5} M
5	Si	200 mg/L	9.2×10^{-5} M
6	Si	100 mg/L	1.8×10^{-4} M
7	Si	100 mg/L	2.7×10^{-4} M

Tabla 1. Condiciones experimentales

3 RESULTADOS Y ANALISIS

Para estandarizar el procedimiento de análisis de las muestras se realizó una curva de calibración la cual presentó un $R^2 = 0.999$. El agua a tratar fue preparada siempre con el mismo procedimiento y dispuesta en el mismo reservorio mientras que el fotorreactor fue ubicado en el mismo lugar y la misma dirección suroeste para todos los ensayos.

Todas las reacciones de degradación siguieron aparentes cinéticas de primer orden, obtenidas usando al modelo Langmuir-Hinshelwood [22], a excepción del experimento 5 el cual presenta un coeficiente C/C_0 ($R=0.9704$) aproximado a 1, lo que sugiere una aparente cinética de pseudo orden cero; este comportamiento es atribuido a la asociación de una baja concentración inicial de NM y la mayor cantidad de catalizador disponible y en consecuencia un mayor control del equilibrio de adsorción sobre el proceso. Las pseudo-constantes de velocidad de las aparentes velocidades de primer orden fueron obtenidas de las curvas $\ln(C_0/C)$ vs tiempo, siendo C: concentración del NM y C_0 : concentración inicial del NM.

Todos los experimentos se desarrollaron en días despejados y soleados entre las 10 a.m. y las 2 p.m.; las intensidades de radiación solar UV recibidas por el fotorreactor en cada uno de los experimentos realizados, Tabla 2, muestran que la región del Valle de Aburrá donde opera el fotorreactor recibe una alta radiación UV.

Estudios realizados por Al-Qaradawi y Salman [20] en un reactor constituido por un balón volumétrico, usando TiO₂ disperso y radiación solar, muestran que el NM es relativamente estable bajo irradiación solar, sin presencia de catalizador, dado que su constante de degradación sólo alcanza los 0.0072 h^{-1} en una cinética de primer orden. Además muestran que no hay degradación alguna de NM en presencia de TiO₂ en la oscuridad.

Experimento	Día	Intensidad UV promedio (mW/m ²)
1	Febrero 7	63
2	Febrero 8	60
3	Enero 13	64
4	Enero 17	54
5	Marzo 7	59
6	Enero 25	62
7	Enero 24	54

Tabla 2. Radiaciones solares UV promedios en cada experimento

3.1 Soporte de TiO₂ sobre la placa de vidrio

La película obtenida presenta buena resistencia mecánica, química y a la abrasión, ya que al contacto con otros materiales y sometida a fuerzas de roce, se conserva adherida a la placa sobre la cual fue depositada. Se determinó por medio de análisis de espectroscopia UV-Visible [21] que la cantidad de TiO₂ soportado es 0.25 mg/cm² de vidrio corrugado y que la película permanece estable durante el flujo de soluciones acuosas. No se observó pérdida de actividad fotocatalítica ni de resistencia mecánica en la película soportada después de más de 60 h de uso.

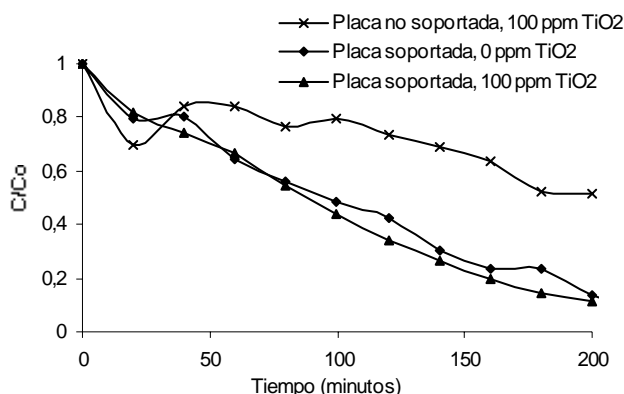
3.2 Efecto del TiO₂ sobre la placa de vidrio

Dos experimentos fueron realizados para observar la influencia del tipo de reactor, usando el catalizador soportado o el catalizador disperso, en la velocidad de degradación del NM, experimentos 1 y 2, Tabla 1. Los resultados de estos experimentos se expresan en términos de dos variables: la constante aparente de velocidad (k), que es obtenida de acuerdo al modelo Langmuir-Hinshelwood [22] como la pendiente de la curva $\ln(C/C_0)$ versus tiempo para cada corrida experimental y la D_{200} un parámetro que indica el porcentaje de remoción de NM después de 200 minutos de reacción. El experimento realizado empleando el catalizador soportado condujo a eficiencias de remoción mayores, de acuerdo con estas variables: k de 0.738 h⁻¹ y D_{200} de 86 en comparación a k de 0.192 h⁻¹ y D_{200} de 49 obtenidas usando el catalizador suspendido. Estos resultados difieren de algunos estudios donde se reporta que la disposición inmovilizada del fotocatalizador puede reducir su eficiencia catalítica tanto por la disminución de área expuesta como por estar inmersa en una matriz de SiO₂ la cual podría eventualmente actuar como filtro [16,23], Tabla 3. El comportamiento presentado en este estudio es atribuido a que en el reactor soportado, el TiO₂ está todo el tiempo expuesto a la radiación solar y el intercambio de oxígeno es constante entre el catalizador y el medio circundante, lo cual permite una mayor formación de estados excitados h^+ , e^- y una mayor presencia de especies radicalarias de O₂ en su reacción con los electrones de la banda de conducción retardando y/o impidiendo además la recombinación del par excitado. La concentración inicial del NM fue 9.2 x 10⁻⁵ M.

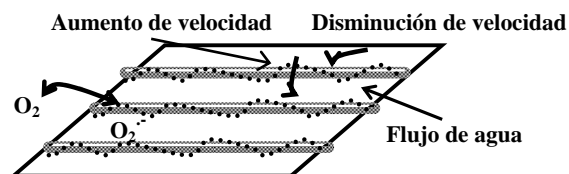
Un tercer experimento fue realizado combinando las dos formas de disposición del catalizador: disperso y soportado, Figura 3. El experimento mostró que el efecto es sinérgico al presentarse una degradación con un k mayor, no obstante

la D_{200} fue prácticamente la misma que la obtenida con el catalizador soportado, lo cual demuestra que el soporte del catalizador para esta configuración de reactor contribuye a la reacción y aumenta su eficiencia, Tabla 3.

TiO ₂ soportado	TiO ₂ disperso	(D_{200})	k (h ⁻¹)	R ²
Si	0 mg/L	86	0.738	0.9752
No	100 mg/L	49	0.192	0.9300
Si	100 mg/L	90	0.774	0.9948

Tabla 3. Efecto en k y en D_{200} del TiO₂ soportado o disperso

La alta velocidad de degradación así como el alto porcentaje de descomposición del NM alcanzados con la placa soportada muestra que este sistema es altamente eficiente debido posiblemente a las particularidades de su diseño. El área expuesta disponible para la reacción presenta dos características fundamentales: la primera es que el vidrio al ser corrugado presenta una mayor área (alrededor de 0.2124 m²) que la que sus medidas longitudinales le proporcionarían (0.1972 m²) y la segunda es que al encontrarse el TiO₂ dentro de una matriz de SiO₂ permite una mayor área superficial para que el colorante pueda adsorberse. Otras de sus ventajas son generadas también por el corrugado de la placa de vidrio que obliga al agua a que permanezca más tiempo sobre el área fotocatalítica y que recorra un camino truncado que hace que el flujo del agua presente un continuo aumento y disminución de velocidad debido a las intermitencias que genera la superficie, hecho que facilita el intercambio de oxígeno con el medio además de que este flujo es en forma de una película muy delgada (aproximadamente 1 mm de altura con respecto a la superficie de la placa), Figura 4.

Figura 4. Esquema de interpretación del flujo de agua y del intercambio de O₂ con el medio

3.3 Efecto de la concentración inicial del naranja de metilo

Se usaron concentraciones iniciales de NM en el rango de 9×10^{-5} M a 3×10^{-4} M, las cuales son más altas de 4×10^{-5} M de NM que es considerada como la concentración máxima óptima para obtener mayores velocidades de degradación cuando la fuente de radiación es solar [20]; no obstante lo anterior, las velocidades de degradación alcanzadas en nuestro fotorreactor fueron mayores aun con el catalizador soportado sobre la placa y en una cantidad menor, alrededor de 20 veces, lo que muestra que la disposición del catalizador soportado en este tipo de reactores aumenta significativamente la eficiencia de la reacción. Sin embargo la tendencia de incremento en la eficiencia de degradación del colorante con la disminución en la concentración inicial del NM se presentó también en nuestros experimentos, Figura 5.

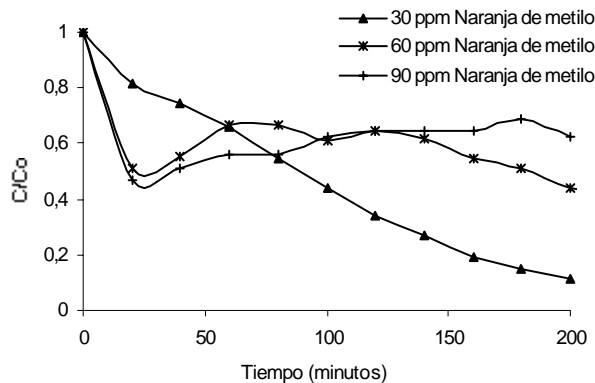


Figura 5. Efecto de la concentración inicial del NM

3.4 Efecto de la concentración del TiO₂ disperso

Se realizaron tres experimentos con concentraciones de 50 mg/L, 100 mg/L y 200 mg/L usando como $[NM]_{inicial}$ 9.2×10^{-5} M y además la placa soportada para ganar su aporte sinérgico.

Los resultados muestran que al incrementar la cantidad de TiO₂ se incrementa la velocidad y la eficiencia de la reacción, Tabla 4, sin embargo no fue posible determinar una concentración óptima de fotocatalizador $[TiO_2]_{optima}$ debido a que esta concentración no se encontró en el rango seleccionado para este estudio.

TiO ₂ disperso	(D ₂₀₀)	K (h ⁻¹)	R ²
50 mg/L	78	0.474	0.9863
100 mg/L	90	0.774	0.9948
200 mg/L	99	0.384*	0.9416

* Tomada de la pendiente de la gráfica C/Co vs tiempo.
Tabla 4. Efecto de la concentración del TiO₂ disperso en k.

El experimento realizado con 50 mg/L TiO₂ permite observar que la placa soportada trabaja de manera sinérgica con el catalizador disperso en la degradación del NM, sin embargo el catalizador disperso bloquea la radiación

impidiendo que ésta llegue a toda la superficie soportada, ya que la eficiencia de la reacción es menor a la obtenida con la placa soportada únicamente, Figura 6.

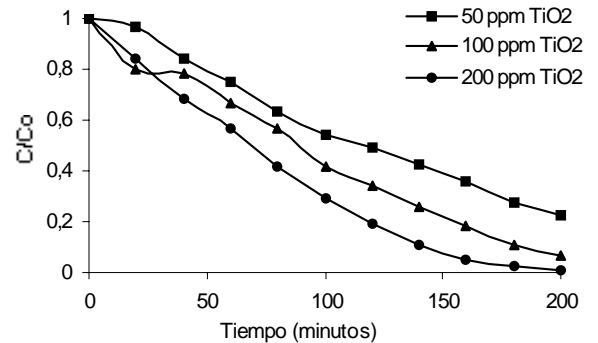


Figura 6. Efecto de la concentración del TiO₂ disperso

En ninguno de los experimentos fue posible determinar si hubo variaciones en el pH, no obstante de haberse presentado fueron mínimas debido a que el pH fue medido con papel de pH Merck y este se mantuvo alrededor de pH 5; sin embargo las velocidades de degradación fueron más altas a las que se han obtenido a pH 3, considerado como pH óptimo en otros sistemas que usan radiación solar [20]. El pH usado pudo haber contribuido a la adsorción del colorante, ya que la función $-SO_3^-$, cargada negativamente, tiende a permitir la adsorción sobre la superficie cargada positivamente del TiO₂, carga que se presenta a pH inferior al punto isoeléctrico de este semiconductor, ecuación 3, [16].



La aparente estabilidad del pH hace suponer que no se alcanza la mineralización completa del colorante, aunque es muy posible la formación de N₂, el cual es un producto típico de fotodegradación de colorantes que poseen el grupo funcional azo [16]. En este estudio no fue posible determinar los productos de degradación.

4. CONCLUSIONES

El TiO₂ fue soportado y usado como fotocatalizador en la degradación de NM en presencia de radiación solar.

El nuevo sistema de placa corrugada con soporte de TiO₂ preparado empleando el método sol-gel es un sistema altamente efectivo en la degradación de NM, el cual podría ser usado con otros compuestos orgánicos evitándose el proceso de filtración para recuperar el TiO₂.

La técnica sol-gel es un buen método para obtener y depositar TiO₂ sobre vidrio, produciendo recubrimientos estables, activos y resistentes a las condiciones de operación.

La cinética de reacción se ajusta a un aparente primer orden. Las k obtenidas en este estudio son mayores a las que se han obtenido en otros estudios similares pero que usaron diferente configuración del reactor [20].

La velocidad y la eficiencia de degradación del NM aumentó al incrementar la concentración del fotocatalizador no obstante disminuyó con un aumento en la concentración inicial del colorante.

El NM fue degradado en el proceso de fotocatalisis heterogénea con la radiación solar como fuente de fotones y en general se degradó más del 90% en alrededor de 200 minutos de irradiación.

La eficiencia del fotorreactor en la degradación del NM sugiere que sí existió una adecuada transferencia de masa e intercambio de oxígeno entre el medio y la superficie catalítica.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. <http://www.webcolombia.com/colombia/ubicacion.htm>
- [2]. <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/acidbase/faq/print-methyl-orange.shtml>
- [3]. DOMÉNECH, X, JARDIM, W. F, LITTER, M. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea: Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes, p. 3-26, Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, 2001.
- [4]. MARÍN, M. Fotodegradación Sensibilizada con TiO₂ y Fe⁺³ de los pesticidas malatión y metomil en aguas. Proyecto de grado de Magíster. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2002.
- [5]. SERPONE, N., PELIZZETTI, E., HIDAKA, H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science Publishers, 1993.
- [6]. FOX, M. A. Chemical Technology, 1992.
- [7]. PARRA, S. P. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Tesis doctoral. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL, Suiza, 2001.
- [8]. OLLIS, D. F., PELIZZETTI, E, SERPONE, N. Photocatalysis: Fundamentals and Applications. P. 603-637. Editores: N. Serpone and E. Pelizzetti. Wiley: New York, USA, 1989.
- [9]. KARKMAZ, M., PUZENAT, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen, Applied Catalysis B: Environmental, p. 183-194, Vol. 51, 2004.
- [10]. NAGAVENI, K., SIVALINGAM, G., HEGDE, M. S., MADRAS, G. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂, Applied Catalysis B: Environmental, p. 83-93, Vol. 48, 2, 2004.
- [11]. DANESHVAR N., SALARI, D., KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, p. 317-322, Vol. 162, 2-3, 2004.
- [12]. JIANG, Ch., GUO, Y., HU, Ch., WANG, Ch., LI, D. Photocatalytic degradation of dye naphthol blue black in the presence of zirconia-supported Ti-substituted Keggin-type polyoxometalates, Materials Research Bulletin, p. 251-261, Vol. 39, 2, 2004.
- [13]. HU, M., XU, Y. Photocatalytic degradation of textile dye X3B by heteropolyoxometalate acids, Chemosphere, p. 431-434. Vol. 54, 3, 2004.
- [14]. VENKATA SUBBA RAO, K., RACHEL, A., SUBRAHMANYAM, M., BOULE, P. Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants, Applied Catalysis B: Environmental, p. 77-85, Vol. 46, 1, 2003.
- [15]. SAQUIB, M., MUNEER, M. Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions, Desalination, p. 255-263, Vol. 155, 3, 2003.
- [16]. GUILLARD, CH., LACHHEB, H., HOUAS, A., KSIBI, M., ELALOUI, E., HERRMANN, J. M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, p. 27-36, Vol. 158, 1, 2003.
- [17]. SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, Solar Energy Materials and Solar Cells, p.65-82, Vol. 77, 1, 2003.
- [18]. HOFFMANN, M., MARTIN, S., BAHNEMANN, D., CHOI, W. Chemical. Reviews, p 69-96, Vol. 95, 1995.
- [19]. MILLS, A. LE HUNTE, S. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, p. 1-35, Vol. 108, 1997.
- [20]. AL-QARADAWI, S. SALMAN, S. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, p161-168, Vol. 148, 2002.
- [21]. CHUN, H., YIZHONG, W., HONGXIAO, T. Applied Catalysis B: Environmental, p 277-285, Vol. 30, 2001.
- [22]. BLANCO, J., MALATO, S., ESTRADA, C., BANDALA, E., GELOVER, S., LEAL, T. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea: Purificación de aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del arte, p. 67-96 Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, Buenos Aires, Argentina, 2001.
- [23]. PUZENAT, E. Caractérisations par photoéchange isotopique/photosorption di dioxygene et par spectroscopies FTIR-ATR, UV-DR de couches photocatalytiques de TiO₂ fixées sur verre. L'Ecole Centrale de Lyon, 2002.