Síntesis y caracterización de nanopartículas de α -Bi, Mo, O₁₂ para su uso como fotocatalizador:

Remoción de contaminantes orgánicos de aguas residuales bajo la acción de luz visible

A. MARTÍNEZ DE LA CRUZ*, S.M.G. MARCOS VILLARREAL*, E. M. LÓPEZ CUÉLLAR*

l estudio de óxidos cerámicos semiconductores como fotocatalizadores en reacciones que se llevan a cabo en solución, fase gaseosa o sólida, ha

sido objeto de un gran interés en los últimos años por el desempeño multifuncional de este tipo de materiales. Se ha reportado en la bibliografía que diversos óxidos semiconductores presentan fotoactividad en la reacción de oxidación de diversos compuestos orgánicos presentes en aguas residuales,^{1,2} disminución de gases invernadero/ purificación de aire³ y reducción/oxidación de metales pesados presentes en suelos y aguas contaminadas.^{4,5} Estas reacciones, clasificadas dentro de los procesos de oxidación avanzada (AOP's), ofrecen ventajas significativas frente a otras por su mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy elevada por la participación de radicales libres, principalmente de radicales hidroxilo (HO-•), con propiedades adecuadas para degradar cualquier compuesto orgánico en concentraciones bajas, dados su alto potencial de oxidación.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso con base en la utilización de un sólido semiconductor (normalmente de banda ancha) capaz de absorber directa o indirectamente energía radiante (visible o UV), igual o superior a su banda de energía prohibida. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares hueco-electrón en las partículas del semiconductor, los cuales permiten que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción. Cuando un fotón con una energía que iguala o supera la energía de banda prohibida del semiconductor (E) incide sobre éste, se promueve un electrón e- de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), y se genera un hueco, h⁺, en la primera banda. Los electrones que llegan a la banda de conducción se desplazan dentro de la red del semiconductor. Asimismo, se desplazan los lugares vacíos que han dejado en la banda de valencia. Los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos, como se muestra en la figura 1.

En los últimos años, la fotocatálisis heterogénea se ha posicionado como una de las tecnologías más eficientes y limpias para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales.⁶ Numerosos esfuerzos se han encaminado a la bús-

^{*} Posgrado de Materiales, FIME-UANL. Pedro de Alba s/n, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

queda de materiales semiconductores con actividad fotocatalítica ante diversas reacciones de oxidación de orgánicos, aunque la mayoría de ellos utilizando luz ultravioleta para su activación.⁷ Una vez madurado el concepto de la fotocatálisis heterogénea durante los últimos 30 años, y comprendido el mecanismo mediante el cual ocurren las reacciones por acción de la radiación electromagnética, en años recientes se ha empezado a enfocar el problema utilizando luz visible, dada la inminente aplicación práctica que tiene el uso de esta radiación sobre la ultravioleta.



Fig. 1. Esquema de la formación de pares hueco-electrón en un semiconductor por acción de radiación electromagnética y proceso de recombinación de cargas.

En la actualidad, la industria de los colorantes sintéticos ha alcanzado un importante sitio en el desarrollo de nuestra sociedad, debido a que provee de una gran cantidad de sus productos al sector industrial en general. Así, por ejemplo, para el teñido de piel, papel, fibras textiles, plásticos, alimentos, cosméticos, etc., existen cerca de 10,000 diferentes colorantes⁸ que proveen de una gran variedad de tonos coloreados en los productos donde se aplican. Normalmente, estos compuestos están formados por moléculas complejas orgánicas con uno o más anillos aromáticos que les confieren alta estabilidad ante procesos de descomposición. Desafortunadamente, entre 1 y 20% de la producción mundial de colorantes se pierde del proceso de tinción, y se elimina como residuo en los efluentes industriales.⁹ Por esta razón, las aguas residuales provenientes de la industria del teñido suelen presentar concentraciones del orden de 10-50 mg/L de colorante en solución, cantidad suficiente para inducir una marcada coloración en los cuerpos acuíferos donde son descargadas.¹⁰ Adicionalmente, la coloración de los cuerpos acuíferos constituye una considerable fuente de contaminación no estética, favorece la eutrofización y puede originar subproductos tóxicos o cancerígenos mediante reacciones químicas que sucedan en la fase acuosa.

En el presente trabajo se propone la exploración de un molibdato de bismuto, α -Bi₂Mo₂O₁₂, que a priori ofrece aspectos muy interesantes, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. En teoría podría representar un fotocatalizador activo en el rango visible, buscando al mismo tiempo potenciar sus capacidades mediante el uso de métodos de síntesis alternos a los convencionales que permitan mejorar sus propiedades texturales. En este sentido, la propuesta incluye un método novedoso para sintetizar α-Bi₂Mo₃O₁₂ con un ácido orgánico complejo, con el fin de obtener nanopartículas del óxido obteniendo de manera simultánea mayores áreas superficiales que los métodos convencionales, parámetro fundamental en cualquier proceso de catálisis.

Experimental

El molibdato α -Bi₂Mo₃O₁₂ fue preparado a partir de un precursor complejo orgánico amorfo. Primero, 0.033 moles de ácido dietilen-triaminpentacético (H₅DTPA, Aldrich, 99%) y 25 mL de hidróxido de amonio fueron puestos en 300 mL de agua destilada caliente. Después de la disolución se añadieron 0.00891 moles de Bi₂O₃ (Aldrich, 99%+), manteniendo una agitación continua por 30 minutos para disolver todo el óxido de bismuto. Posteriormente se añadieron a la solución 0.00382 moles de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Productos Químicos Monterrey, 99%+). Con el fin de promover la disolución de la sal de amonio, el sistema se calentó en baño de agua a 80°C con agitación por 30 minutos. Una vez completada la disolución, el agua fue evaporada lentamente, y la solución se transformó en una pieza sólida de apariencia vítrea de coloración amarilla transparente.

El material sólido obtenido se trató térmicamente en un horno eléctrico a 80°C durante 1 h. El material resultante se empleó como precursor de nanopartículas de α -Bi₂Mo₃O₁₂ mediante tratamientos térmicos a 350, 400, 450, 500, 600 y 700°C en aire, a diferentes intervalos de tiempo hasta alcanzar peso constante. Para fines comparativos, el molibdato α -Bi₂Mo₃O₁₂ fue también sintetizado mediante la reacción de una mezcla estequiométrica fundida de Bi₂O₃ (Aldrich, 99.9%+) y MoO₃ (Merck, 99.9%+) a 700°C por 24 h.

La caracterización estructural de las muestras tratadas térmicamente se llevó a cabo por difracción de ravos-X en polvo, utilizando un difractómetro Bruker D8 Advanced, con una radiación de Cu Ka. Los datos de difracción de rayos-X de las muestras se recolectaron en un intervalo de 2θ entre 10 y 70°, con una velocidad de barrido de 0.05° 0.05 s⁻¹. La morfología de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de trasmisión (MET), empleando para este propósito un microscopio electrónico JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV. La forma y tamaño de grano de las muestras sintetizas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo ISM IEOL 6490 LV a 30 kV de aceleración.

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA) se realizó simultáneamente en un analizador térmico TA Instruments Mod SDT Q600. Las mediciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 100 mL min⁻¹ y con una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹. El área superficial BET de los materiales sintetizados se determinó mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂, usando un analizador de área y poros Micromeritics ASAP-2000. El espectro de reflectancia difusa de los materiales se obtuvo con un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis, equipado con una esfera de integración.

La actividad fotocatalítica del molibdato α -Bi₂Mo₃O₁₂ fue evaluada en la reacciones de degradación oxidativa de los colorantes rodamina B (rhB) e índigo carmín (IC) en agua, respectivamente. Para este propósito, 220 ml de solución del colorante [5 mgL⁻¹ para rhB y 30 mgL⁻¹ para IC] con 220 mg del molibdato fueron puestos en un vaso de vidrio que se colocó en baño de ultrasonido por diez minutos para eliminar agregados en el óxido. Para asegurar que el proceso de equilibrio de adsorción-desorción del colorante sobre la superficie del catalizador fuera alcanzado, la solución se mantuvo en la obscuridad durante 1 h, antes de proceder al encendido de la lámpara.

Una vez encendida la lámpara, durante la reacción, se tomaron muestras de 8 mL a ciertos intervalos de tiempo. El fotocatalizador se separó de la solución del colorante a través de un proceso de doble centrifugado (4000 rpm, 20 min). La solución sobrenadante fue decantada y la concentración del colorante se determinó a través de su banda de máxima de absorción (554 nm para rhB y 610 nm para IC) con un espectrómetro UV-Vis.

Para monitorear el grado de mineralización del colorante durante las pruebas fotocatalíticas, se utilizó un kit de laboratorio para carbón orgánico total (TOC) marca HACH® de bajo rango (0.0-20.0 mg L-1 de carbón orgánico total).

Resultados y discusiones

El seguimiento de la descomposición del precursor y la formación de α -Bi₂Mo₃O₁₂ se llevó a cabo mediante al análisis simultáneo TGA/DTA, como

se muestra en la figura 2. La pérdida gradual en el peso de la muestra observada en la curva de TGA corresponde a la eliminación de agua adsorbida y ocluida en el precursor. Los principales eventos térmicos fueron de naturaleza exotérmica, se llevaron a cabo en el intervalo de temperatura 200-400°C y correspondieron a la combustión de hidrocarburos y de grupos amino del H5DTPA. Asociada a estos eventos térmicos, se observó una importante pérdida en peso, debido a la eliminación de materia orgánica en este intervalo de temperatura (>20%).



Fig. 2. Análisis de TGA/DTA de el precursor empleado para preparar nanopartículas de a-Bi₂Mo₃O₁₂.

La figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos-X en polvo de las muestras calcinadas a distintas temperaturas hasta obtener peso constante. La formación de la estructura cristalina del molibdato α-Bi₂Mo₃O₁₂ se observó a 350°C. Por debajo de esta temperatura, el material analizado resultó ser amorfo a la difracción de rayos-X. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos por el análisis simultáneo de TGA/DTA, donde la descomposición de los grupos hidrocarburos y aminos se da lugar alrededor de los 200-400°C. Con el incremento en la temperatura de calcinación, la intensidad de las líneas de difracción de α -Bi₂Mo₃O₁₂ se incrementaron y las mismas se hicieron más finas, lo cual sugiere un crecimiento del tamaño de partícula. Para los diferentes tratamientos térmicos empleados, todas las líneas de difracción se asociaron con el molibdato a Bi₂Mo₃O₁₂ (JCPDS No. 21-0103).

La morfología de α-Bi₂Mo₃O₁₂ fue seguida por microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Una característica típica de las muestras fue su tendencia natural a formar agregados. La muestra preparada a 350°C mostró una composición química heterogénea con zonas ricas en Mo. Por esta razón, la muestra calcinada a 350°C se excluyó del estudio.

Conforme la temperatura de calcinación se incrementa, el tamaño de partícula crece, lo cual



Fig. 3. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras obtenidos a diferentes temperaturas.

coincide con la reducción del ancho de las líneas difracción de rayos-X. El tamaño de partícula crece hasta los 400 nm con el tratamiento a 700°C, debido al proceso natural de sinterización (figura 4). Cabe señalar que los análisis por EDS de las muestras sintetizadas a temperaturas > 400°C mostraron la presencia de Bi y Mo, lo cual coincide con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X de la figura 3.

Un estudio paralelo de la morfología a más bajas magnificaciones fue realizado por MEB. Las muestras calcinadas a > 400°C presentaron aglomerados de las nanopartículas observadas por MET (figura 5). Sin embargo, se observa que cuando la descomposición del precursor se lleva a cabo a 400°C, se obtiene un material de naturaleza porosa. El origen de estos poros puede asociarse con los gases producidos (CO₂, H₂O y NH₃) durante la descomposición de la matriz orgánica. Conforme la temperatura de calcinación aumenta (500-700°C), los poros observados van desapareciendo y se forman aglomerados sinterizados de grandes dimensiones. Los análisis por EDS de las muestras tratadas a > 400°C corresponden a las presencia de la fase α -Bi₂Mo₃O₁₂ de manera homogénea coincidiendo con los resultados encontrados por MET.



Fig. 4. Morfología por MET de las muestras obtenidas por calcinación del precursor a 400, 500 y 700°C.

El análisis por BET reveló áreas superficiales de $2.3m^2 g^1$ (400° C), $1.3m^2 g^1$ (500° C), y 1.2m2 g^1 (700°C) para las muestras preparadas a partir del precursor complejo amorfo, y 0.7m2 g^1 para la muestra preparada a 700°C por el método de referencia. Así, la muestra obtenida a más baja temperatura y en forma pura tuvo un área superficial hasta tres veces mayor que la preparada a 700° C por el método de referencia.

La reflectancia difusa de las muestras calcinadas se analizó por espectroscopía de UV-Vis. La banda de energía prohibida, Eg, obtenida para las muestras fue de 2.45 eV (método de referencia), 2.54 eV (700°C), 2.55 eV (600°C), 2.56 eV (500°C), and 2.62 eV (400°C). Como se desprende de estos valores, los materiales absorben en el visible, lo que los posiciona como candidatos a ser fotocatalizadores activos en el intervalo de radiación visible.

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de α -Bi₂Mo₃O₁₂ se evaluó en la reacción de degradación de rodamina B en solución acuosa bajo irradiación de luz visible. La figura 6 muestra la evolución temporal de la concentración de rhB cuando muestras de α -Bi₂Mo₃O₁₂ preparadas a diferentes temperaturas se usaron como fotocatalizadores. Para los experimentos donde se utilizó la combinación fotocatalizador/lámpara, se observó que todas las muestras fueron capaces de actuar como fotocatalizadores en la degradación de rhB.

Las curvas de la figura 5 muestran notables diferencias en la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas en función del método de síntesis y de la temperatura de calcinación. Mientras que la concentración en rhB descendió en 40%, luego de 420 minutos de irradiación cuando se utilizó el α -Bi₂Mo₃O₁₂ preparado por el método de referencia a 700°C, un descenso en la



Fig. 5. Morfología por MEB de la muestra calcinada a 400, 500 y 700°C y análisis por EDS de una zona con composición cercana a la teórica para α-Bi,Mo₃O₁₂



Fig. 6. Cambios en la concentración de rhB durante su degradación fotocatalítica en presencia de α -Bi₁Mo₃O₁₂ (1 g L⁻¹).

concentración del colorante de 95% se observó luego de 180 minutos de reacción, cuando se utilizó el material calcinado a 400°C. Una disminución en la actividad fotocatalítica de α-Bi₂Mo₂O₁₂ se observó conforme la temperatura de calcinación se incrementó en el intervalo de 400-700°C en las muestras preparadas por el método de complejos orgánicos amorfos. Lo anterior puede explicarse con base en diferentes factores, pero principalmente la disminución del área superficial de los fotocatalizadores afecta negativamente la actividad fotocatalítica de los mismos. Como se observó en los valores de área superficial BET, a medida que la temperatura de calcinación se incrementó el área de los materiales disminuyó, lo que conlleva a una disminución de sitios activos en la superficie del fotocatalizador donde se pueda adsorber el colorante para experimentar el proceso de degradación.

Los datos mostrados en la figura 5 se pueden ajustar a una reacción de primer orden. Con base en este modelo, el tiempo de vida medio del proceso de degradación de rhB fue de $_{t1/2}$ =51 min.

Se realizó un análisis del contenido de carbón orgánico total (TOC) en muestras de solución tomadas a distintos tiempos de irradiación. El grado de mineralización del colorante a CO₂ y H_2O fue cercano a 38% después de 25 h de irradiación, y cercano a 56% después de 100 h. Una primera conclusión a partir de este experimento es que la mineralización de rhB por las nanopartículas de α -Bi₂Mo₃O₁₂ es factible.

Con el propósito de evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de α-Bi2Mo3O12, en la degradación de un colorante orgánico de distinta naturaleza a la rhB, se seleccionó al índigo carmín (IC). La figura 7 muestra la variación en la concentración del IC a medida que transcurre el tiempo de irradiación con luz visible en presencia de α -Bi $_2Mo_3O_{12}$ preparado a distintas temperaturas de calcinación. Los resultados observados son similares a los encontrados en el caso de la rhB, siendo la muestra calcinada a 400°C la que mostró una mayor actividad fotocatalítica. A medida que la temperatura de calcinación aumentó, la actividad fotocatalítica en la serie de muestras preparadas por el método de complejos orgánicos amorfos disminuyó. Todas las muestras preparadas por esta ruta de síntesis resultaron mejores fotocatalizadores que la muestra preparada por el método de referencia a 700°C. Así, mientras que 90% de la concentración de IC disminuvó en 75 minutos para la muestra obtenida a 400°C, la concentración de



Fig.7. Cambios en la concentración de IC durante su degradación fotocatalítica en presencia de α -Bi₂Mo₃O₁₂ obtenido a diferentes temperaturas de calcinación.

IC disminuyó sólo en 40%, luego de 300 minutos de irradiación de una dispersión donde se utilizó α -Bi₂Mo₃O₁₂ preparado por el método de referencia (700°C).

El análisis del contenido de carbón orgánico total fue evaluado en soluciones tomadas de IC a distintos tiempos de irradiación, a fin de determinar lo extenso de la reacción. Los resultados muestran una mineralización de 28% luego de 100 horas de irradiación, cuando se utilizó una concentración inicial de IC de 30 mg L¹, y empleando el material obtenido por calcinación a 400°C. Lo anterior muestra nuevamente la capacidad de las nanopartículas de α -Bi₂Mo₃O₁₂ para mineralizar al IC a CO₂ y H₂O.

Más allá de la degradación de los colorantes manifestada por una decoloración de la solución, es de nuestro interés mineralizar los colorantes a productos inocuos como CO₂ y H₂O. Como lo mostraron los resultados, la mineralización es posible en ambos colorantes, y se obtuvo un mayor grado de mineralización para el caso de rhB (58% de rhB vs. 28% de IC para 100 h). Lo anterior muestra la eficiencia del material obtenido para eliminar colorantes orgánicos con estructuras moleculares complejas, mediante un proceso de mineralización inducido por la acción de luz visible. En este sentido, la modificación de condiciones experimentales debe producir un aumento en los porcentajes de mineralización hasta la eliminación total del contaminante.

Conclusión

El diseño de un nuevo método de síntesis del molibdato α-Bi₂Mo₃O₁₂, propuesto en el presente trabajo, conduce a la obtención de nanopartículas del material en forma pura hasta 300°C, por debajo de la temperatura de síntesis por el método convencional. Lo anterior trae consigo, además de la reducción en el tamaño de partícula, la posibilidad de obtener un material con mayor área superficial, diferente grado de crista-linidad y diferente morfología de partícula; pará-

metros todos ellos que inciden en la actividad fotocatalítica del material. Por otro lado, la banda de energía prohibida, Eg, obtenida para las distintas muestras de α -Bi₂Mo₃O₁₂ (2.5-2.6 eV) valida su uso como material activo bajo radiación visible.

El molibdato α-Bi, Mo₃O₁₂ preparado en el presente trabajo mostró ser un fotocatalizador eficiente en la degradación de contaminantes orgánicos como rodamina B e índigo carmín por acción de luz visible. En particular, la temperatura de calcinación resultó crucial en la actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas, al observarse una menor actividad de las muestras sintetizadas a medida que ésta fue aumentada. De los parámetros analizados y correlacionados con la temperatura de calcinación, el área superficial de los materiales parece desempeñar un papel importante en la actividad de los mismos. Así, el α-Bi,Mo₃O₁₂ obtenido 400°C resultó tener poco más de diez veces la actividad fotocatalítica del material preparado por el método convencional a 700°C (tomando como referencia los tiempos de vida media para rhB e IC). Este resultado nos permite valorar el empleo de rutas de síntesis alternas para potenciar las capacidades de óxidos semiconductores como fotocatalizadores.

Más allá de la decoloración de la solución del colorante, el análisis del contenido en carbón orgánico total muestra que el proceso de mineralización se lleva a cabo para los dos colorantes probados. Lo anterior tiene implicaciones importantes desde el punto de vista tecnológico. Como principal producto de la presente investigación está el desarrollo de un nuevo fotocatalizador que presenta, dada su naturaleza de óxido cerámico, la característica de ser inerte, no tóxico y relativamente fácil de separar del medio acuoso en que se utilice. Por otro lado, dadas sus propiedades físicas, el material tiene la capacidad de aprovechar la radiación visible para ser activado y utilizado como fotocatalizador de contaminantes orgánicos con moléculas complejas. El hecho de que α -Bi₂Mo₃O₁₂ sea activo a la luz visible abre la posibilidad de utilizar el material mediante el aprovechamiento de la radiación solar, con todo lo que implica el ahorro de recursos económicos destinados en los métodos convencionales de purificación.

Resumen

Las nanopartículas de α -Bi₂Mo₃O₁₂ se han sintetizado con un método que implica la formación de un precursor complejo amorfo. El proceso de formación α-Bi,Mo₃O₁₂, el seguimiento de su estructura cristalina y morfología se analizó con TGA/DTA, DRX, MET y MEB. Asimismo, se analizó el efecto de la temperatura de calcinación en el área superficial y las propiedades ópticas de las muestras preparadas. La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de α-Bi₂Mo₃O₁₂ se evaluó en la degradación de rodamina B e índigo carmín por acción de luz visible. El material con mayor actividad fotocatalítica se seleccionó al evaluar las propiedades fotocatalíticas de muestras calcinadas a distintas temperaturas. Los datos cinéticos de la degradación de rodamina b e índigo carmín se ajustaron a una reacción de primer orden. Con base en este modelo, los tiempos de vida media para la degradación de los colorantes fue de $t_{1/2}$ = 51 min para rodamina B y de $t_{1/2}$ = 40 min para el índigo carmín. El grado de mineralización observado, luego de 100 h de irradiación, fue de 58% en el caso de la rodamina B y del 28% para el índigo carmín.

Palabras clave: Fotocatálisis heterogénea, α-Bi₂Mo₃O₁₂, Molibdatos, Rodamina B, Índigo carmín.

Abstract

Nanoparticles of $\mathbf{\dot{a}}$ -Bi₂Mo₃O₁₂ have been synthesized by a method that involves an amorphous complex precursor. The phase formation process, its crystal structure, and the morphology of the synthesized samples were followed by TGA/DTA,

XRD, TEM and SEM techniques. The effect of temperature of calcination on the surface area and optical properties of **á**-Bi₂Mo₃O₁₂ nanoparticles has also been investigated. The photocatalytical activity of á-Bi₂Mo₃O₁₂ nanoparticles was evaluated in the degradation of rhodamine B and indigo carmine molecules in aqueous solution under visible light irradiation. The best photocatalyst was selected by evaluating the photocatalytic properties of samples with different calcination temperatures. The kinetic degradation of rhodamine B and indigo carmine were adjusted with a first-order reaction. On the basis of this model, the half-life time of rhodamine B and indigo carmine were $t_{1/2} = 51$ min and $t_{1/2}$ = 40 min for the best material obtained, respectively. The degree of mineralization of the dye to CO₂ and H₂O was around 58% for rhodamine B and 28 % for indigo carmine after 100 h of irradiation.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, α -Bi₂Mo₃O₁₂, Molybdates, rhodamine B, Indigo carmine.

Agradecimientos

Agradecemos al Conacyt por su apoyo a este trabajo de investigación, a través del proyecto 43800, y a la UANL por el apoyo del proyecto Paicyt 2007.

Referencias

- J. Blanco-Gálvez, P. Fernández-Ibáñez, S. Malato Rodríguez, J. of Solar Energy Eng. 129 (2007) 4.
- U.I. Gaya, A.H. Abdullah, J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1.
- 3. J.C.S. Wu, H.-M. Lin, C.-L. Lai, Applied Catalysis A: General 296 (2005) 194.
- Y.G. Lee, J.-W. Park, J.-H. Kim, B.R. Min, J. Jurng, J. Kim, T.G. Lee, Chemistry Letters 33 (2004) 36.

- 5. J.M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M. A. Grela, M. I. Litter, Applied Catalysis B: Environmental 71 (2007) 101.
- P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Water Research 40 (2006) 1276.
- W. Baiqi, J. Liqiang, Q. Yichun, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, X. Baifu, F. Honggang, Applied Surface Science 252 (2006) 2817.
- D. Solpan, O. Güven, E. Takács, L. Wojnárovits, Katalin Dajka, Radiation Physics and Chemistry 67 (2003) 531.

- 9. K. Konstantinou, T. A. Albanis, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1.
- A. Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine, Dyes and Pigments 74 (2007) 439.

Recibido: 16 de agosto de 2009 Aceptado: 10 de septiembre de 2009