

# PROCESOS AVANZADO DE OXIDACIÓN Y BIOLOGICO COMBINADOS, PARA LA DEGRADACION DE DISRUPTORES ENDÓCRINOS EN AGUA

## Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological treatments for Endocrine Disruptors degradation

Presentación: 11/10/2019

Doctorando:

**Sebastian Gustavo Eluani**

Centro de Investigación y Tecnología Química (Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba)  
seluani@frc.utn.edu.ar

Director/es:

**Directora: Griselda Alejandra Eimer**

**Co-Directores: Tamara Belén Benzaquén – Mónica Elsie Crivello**

### Resumen

En esta tesis se plantea estudiar la degradación de Disruptores Endócrinos (DEs) en medio acuoso empleando Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) combinando con un posterior proceso biológico. Para ello se sintetizarán y caracterizarán distintos materiales que actúen como catalizadores de reacciones foto-catalíticas o procesos foto-Fenton heterogéneo, realizando un balance técnico-económico del punto en el que combinar ambos tratamientos. En este trabajo se exponen los avances de tesis donde se estudia al Bisfenol A (BPA) como DEs modelo para la prueba de los catalizadores, investigando y optimizando el mejor material para posteriormente realizar ensayos sobre otros DEs y su impacto sobre el sistema biológico. Se sintetizaron materiales mesoporosos de sílica (KIT-6) modificados con Fe, Co, Ni, Cu y Zn para el estudio de la degradación de BPA. Los materiales de Fe, Ni y Zn se caracterizaron mediante isoterms de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-vis). Se evaluó la actividad catalítica de todos en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, radiación UV y visible, presentando los resultados más importantes de este estudio exploratorio. El material con Fe presenta una interesante actividad al ser irradiado con una fuente LED.

Palabras claves: KIT-6; BPA, Procesos de Oxidación Avanzada, Efluentes Industriales.

### Abstract

The purpose of this thesis is to study the degradation of Endocrine Disruptors (EDs) on wastewater using Advanced Oxidation Processes (AOPs). These will be combine with a subsequent biological digestion. In order to achieve this goal, different materials were synthesized and characterized for being used catalysts for heterogeneous photo-catalytic and photo-Fenton reactions. Once that suitable materials are found, a technical and economic balance will be performed to combine both treatments. This work presents some preliminary essays where Bisphenol A (BPA) is studied, as a model EDs, in the mentioned catalytic reactions, investigating and optimizing the best material to subsequently perform tests on other EDs and their impact on the biological system. Mesoporous silica materials (KIT-6) were modified by adding Fe, Co, Ni, Cu and Zn to be used in Bisphenol A (BPA) degradation, by means of Fenton and photo-Fenton reactions, in heterogeneous phase. This materials where characterized using adsorption and desorption isotherms of N<sub>2</sub> at 77 K, structural analysis by X-ray diffraction (XRD) and visible ultraviolet spectroscopy

with diffuse reflectance (UV-vis). Their catalytic activity was measure, in presence of  $H_2O_2$ , with UV and visible radiation, presenting the most relevant results. The material with Fe presents an interesting activity that needs to be further studied, when being irradiated with an LED source.

Keywords: KIT-6; BPA, Advanced Oxidation Processes, Wastewater.

## Introducción

Frente al creciente desarrollo económico mundial, se han producido excesivos efectos nocivos sobre el medio ambiente, afectando las fuentes de aguas dulces, elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida. Investigaciones recientes revelan que más del 25 % de la población mundial sufre problemas de salud e higiene relacionados con la contaminación del agua (Mezohegyi, y otros, 2010). La República Argentina posee una gran cantidad de problemas medioambientales, consecuencia del aumento gradual de la población urbana y del desarrollo industrial, en un marco de legislación desactualizada, con déficit de infraestructura sanitaria y de un tratamiento efectivo de desperdicios.

Entre las principales actividades industriales relacionadas se encuentran las derivadas de la industria plástica como ser las de fabricación de policarbonatos y resinas epoxi, fenoxi, polisulfona y determinadas resinas de poliéster, debido a que en su proceso productivo utilizan como intermediario Bisfenol A (BPA, 2,2'-bis(4-hidroxifenil) propano). El BPA es un compuesto de uso masivo ya que se emplea en la fabricación de productos cotidianos tales como los envases de alimentos y bebidas, botellas de agua, utensilios plásticos de bebés e incluso se puede encontrar en algunos juguetes o lentes oculares. El BPA es liberado al medio ambiente a través de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, de los lixiviados de vertederos y de la degradación natural de plásticos policarbonatos (Mohapatra, Brar, Tyagi, & Surampalli, 2010).

Contemplando la problemática expuesta, es importante contar con tecnologías que permitan eliminar este compuesto de las aguas residuales. Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales son económicamente convenientes para la resolución de muchos de los problemas de contaminación ambiental. Sin embargo, cuando las sustancias a tratar presentan elevada toxicidad, alta estabilidad química o baja biodegradabilidad, estos procesos por sí solos no resultan de utilidad. En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAOs), han surgido como una alternativa eficiente de tratamiento. Dentro de ellos, las reacciones del tipo Fenton y foto-Fenton, involucran la generación de especies químicas altamente reactivas, radicales hidroxilos, en presencia de  $H_2O_2$  o radiación UV, capaz de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos, incluso aquellos más complejos desde el punto de vista de su estructura química (Pignatello, Oliveros, & MacKay, 2006) (Hsueh, Huang, & Chen, 2006). Investigaciones recientes señalan que es posible degradar el BPA en su totalidad mediante este tipo de reacciones, dependiendo del catalizador que se utilice y los reactivos que se introduzcan al sistema como fuente oxidante (Pachamuthu, Karthikeyan, Maheswari, Lee, & Ramanathan, 2017) (Zhang, y otros, 2019) (Hu, y otros, 2019).

En este trabajo se presentan los avances logrados en relación a la degradación de BPA en agua mediante la reacción de foto-Fenton, utilizando distintos tipos de radiación lumínica y distintos fotocatalizadores. Se pretende así, encontrar condiciones de partida para la optimización de los materiales, prosiguiendo a evaluar su actividad en distintos DEs.

## Resultados

### *Ensayos preliminares*

Inicialmente, se realizaron una serie de ensayos preliminares, con los cuales se ajustó la concentración de catalizador ( $C^0_{CAT}$ ) y de peróxido de hidrógeno ( $C^0_{H_2O_2}$ ) iniciales. En las siguientes subsecciones se presentan los resultados que conducirán la investigación en adelante.

### *Síntesis de materiales*

Para la síntesis de los tamices moleculares mesoporosos del tipo KIT-6 (Korean Institute of Technology), se utilizó HCl (Ciccarelli a.c.s., 38%), n-butanol (Merck a.c.s., 99,4%), tetraetil ortosilicato, TEOS, (Aldrich r.a., 98%) y Pluronic PEO20-PP070-PEO20, P123, (Aldrich). La síntesis se realizó mediante una modificación al proceso PCSA (partitioned cooperative self-assembly) reportado por Wang et al. (Wang, y otros, 2014), conservando la relación molar de 1:0,017:1,93:195:1,31 para TEOS:P123:HCl:H<sub>2</sub>O:n-BuOH. La diferencia reside en que la totalidad de TEOS fue incorporada gota a gota durante un lapso de una hora, reemplazando las dos etapas de agregado que plantea el método PCSA. El soporte sintetizado se modificó posteriormente con diferentes metales de transición, mediante el método de impregnación húmeda. Las sales utilizadas fueron:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck a.c.s.),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck a.c.s., 99%) y

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Anedra r.a., 99,2%). Los materiales sintetizados se nombraron de la siguiente manera: M/KIT(X), donde “M” corresponde al metal, y “X” a la composición porcentual del metal (5% y 10% %p/p).

### Caracterización

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K utilizando un equipo manométrico (Micromeritics ASAP 2000). El área superficial ( $S_{BET}$ ) fue estimada mediante el método Brunauer, Emmet y Teller, en el rango de presión parcial ( $p/p_0$ ) de 0,05 a 0,30. El volumen acumulado de poro ( $V_{poro}$ ) y el diámetro de poro ( $d_{poro}$ ) fueron calculados mediante el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH), utilizando la rama de desorción. Además, se realizó un análisis estructural por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro (PANalytical Empyrean) con radiación Cu-K $\alpha$  = 1,54 Å, a bajo ángulo (de 0,5° a 8,0°) con paso de 0,013 en  $2\theta$  y un difractómetro (X'Pert Pro-PANalytical) con radiación Cu-K $\alpha$  = 1,54 Å, a alto ángulo (20° a 80°) con pasos de 0,05, en  $2\theta$ . Finalmente, por espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-vis DR) se infirió en las distintas especies de metal, utilizando un espectrofotómetro Jasco V 650 con una esfera de integración. El rango de longitud de onda utilizado fue de 200 nm a 900 nm.

### Dispositivo Experimental

El reactor utilizado para llevar a cabo las reacciones tipo foto-Fenton, fue un Agitador Mecánico Múltiple de 4 beakers (PARSEC, Aries VII), equipado por 4 paletas recubiertas de teflón, movidas sincrónicamente por un motor a una velocidad de 150 rpm. Los mismos se encuentran irradiados desde el fondo por 4 lámparas UV (Philips Actinic BL TL-K 40W/10-R), centradas, emitiendo de a pares en las aberturas circulares. El dispositivo cuenta con un sistema de refrigeración, el cual se compone de 4 serpentines de tubo cobre de 7 mm de diámetro exterior, con espesor de pared de 1 mm por el cual se hace circular agua refrigerada para mantener el sistema en condiciones isotérmicas. Finalmente, cada beaker se encuentra equipado con un dispositivo difusor de aire y una válvula de toma de muestra. Para las pruebas con radiación visible, utilizando este mismo reactor, se implementó una modificación sobre el equipo, incorporando un acrílico que actuó como filtro en la longitud de onda 200 a 400 nm. Se verificó este hecho mediante un equipo UV-AB Meter (Tenmars TM-213) el cual registra la radiación entre la longitud de onda 290 a 390 nm.

Actualmente, se ha comenzado a realizar una comparación con corridas efectuadas en un dispositivo equipado con radiación visible. Este reactor posee como fuente de energía módulos LED, ubicados en los laterales del beaker de vidrio utilizado anteriormente, con un difusor de aire asociado (Ochoa Rodríguez, Elías, Vaschetto, Casucelli, & Eimer, 2019).

### Procedimiento experimental

Para iniciar las corridas experimentales ( $t = 0$ ), se coloca en cada reactor batch una solución de contaminante de 0,2 g L<sup>-1</sup> (Aldrich, 99%), a la cual se le incorporó el catalizador a utilizar en una concentración de 1g L<sup>-1</sup>, comenzando la agitación de la solución. El tiempo de reacción fue de 5 horas. Luego de cumplido el período de adsorción/desorción entre el contaminante y el sólido, se incorpora la cantidad deseada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Cicarelli a.c.s, 30%), en relación estequiométrica con el contaminante, e inmediatamente se quitaron las ventanas que obstruían el paso de la radiación, que comunica el sistema de agitación con el sistema de radiación. Es en este punto se toma la muestra inicial, tomando muestras sucesivas cada 1 hora. A demás, se tomaron muestras para la determinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de hierro.

### Avances experimentales

En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la matriz sintetizada, el cual exhibe tres reflexiones ( $2\theta = 0,93^\circ, 1,51^\circ$  y  $1,72^\circ$ ), asociadas a los planos (2 1 1), (2 2 0) y (3 3 2), que reflejan una estructura del tipo Ia3d altamente ordenada (Wang, y otros, 2014) (Chirra & Venkatathri, 2018). La Figura 2 presenta los patrones de DRX a alto ángulo de los materiales impregnados con Fe, Ni y Zn, quedando Cu y Co por realizarse. Para todas las muestras se observa un amplio pico alrededor de  $2\theta = 23^\circ$ , correspondiente a la sílica amorfa (Tantirungrotechai, Thananupappaisal, Yoosuk, & N. Viriya-empikul, 2011). Para las muestras Ni/KIT(5) y Ni/KIT(10), pueden observarse picos a  $2\theta$  de  $37,5^\circ, 43,20^\circ$  y  $62,97^\circ$  asociados a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente, asignables a la presencia de óxido de níquel cristalino (Tantirungrotechai, Thananupappaisal, Yoosuk, & N. Viriya-empikul, 2011) (Cheng, y otros, 2018). Para los materiales modificados con Fe y Zn, no se observaron picos característicos, lo cual sugiere que estas especies de Fe y Zn estarían en estado amorfo o son lo suficientemente pequeñas para ser detectadas por DRX ( $< 4 - 6$  nm).

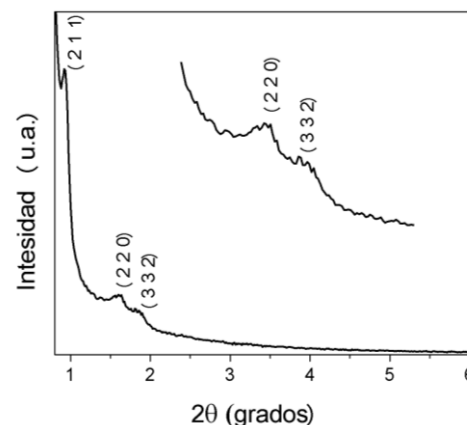


Figura 1: Patrones de DRX a bajo ángulo del soporte KIT-6

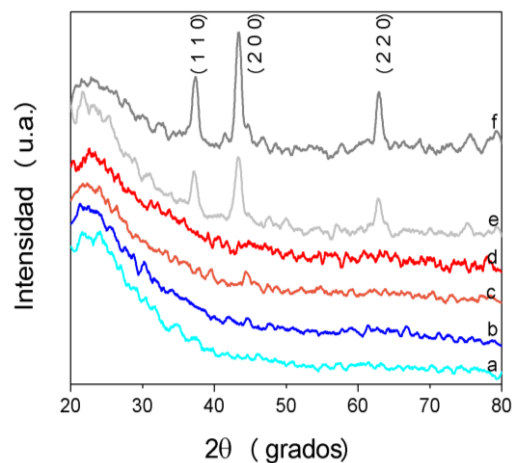
La Figura 3 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Los materiales obtenidos exhiben isotermas del tipo IV, con histéresis del tipo H1, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Thommes, Kaneko, Neimark, & Olivier, 2015). Se observa una disminución de la cantidad adsorbida con el aumento de la carga de metal para todos materiales con respecto al soporte KIT-6. Sin embargo, en todos los casos, la forma de la isoterma se mantiene invariante. Aun se debe realizar esta caracterización para los materiales con Cu y Co.

La Tabla 1

resume los parámetros texturales. Todos los materiales presentaron tamaños de poros definidos entre 62 y 70 Å. Además, se observa disminución en los valores de S<sub>BET</sub>, V<sub>poro</sub> y d<sub>poro</sub> de los materiales impregnados con Fe, Ni y Zn respecto a la matriz. El aumento de la presencia de clústers o pequeñas partículas de óxidos metálicos, finamente dispersos dentro de los canales, así como partículas grandes en la superficie externa, podrían afectar la estructura de poros y las propiedades texturales del material.

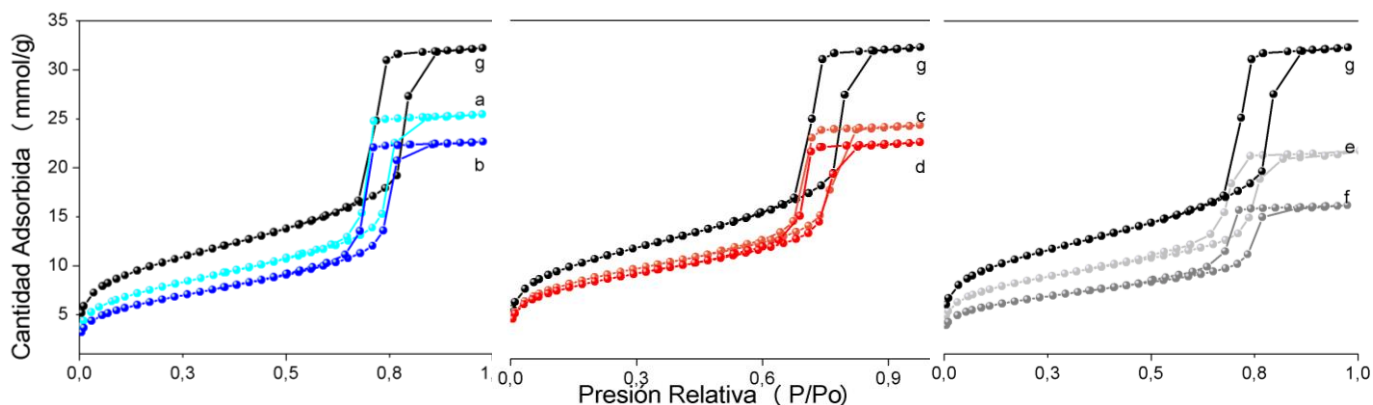
**Tabla 1:** Propiedades texturales de los materiales sintetizados

| Material   | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | D <sub>poro</sub> (Å) |
|------------|--------------------------------------|--|-----------------------|
| KIT-6      | 846                                  | 0.97                                   | 70.7                  |
| Fe/KIT(5)  | 679                                  | 0.71                                   | 66.2                  |
| Fe/KIT(10) | 647                                  | 0.65                                   | 66.0                  |
| Ni/KIT(5)  | 620                                  | 0.61                                   | 62.6                  |
| Ni/KIT(10) | 460                                  | 0.45                                   | 62.5                  |
| Zn/KIT(5)  | 635                                  | 0.79                                   | 70.7                  |
| Zn/KIT(10) | 530                                  | 0.73                                   | 66.0                  |



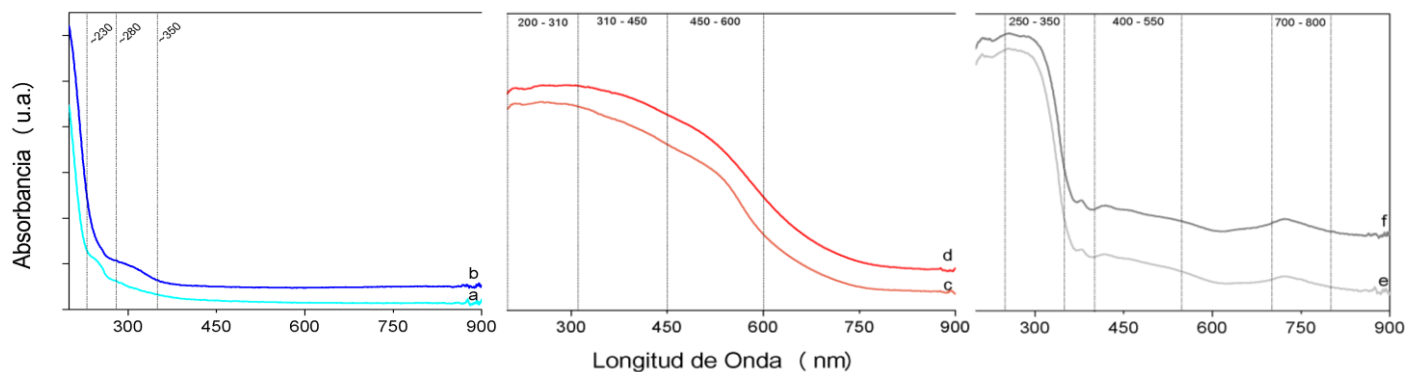
**Figura 2:** Patrones de DRX a alto ángulo de a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), y f) Ni/KIT(10).

La Figura 4 presenta los distintos espectros



**Figura 3:** Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de: a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10), g) KIT-6.

UV-vis obtenidos de los materiales. En el caso del material modificado con Zn, la región cercana a los 230 nm se asocia a especies coordinadas a redes de O<sup>2-</sup>, mientras que a 280 nm corresponde a nanopartículas de óxido encapsuladas y a pequeñas partículas de ZnO ubicadas dentro de los poros. A partir de los 350 nm no se observa absorción (Trendafilova, y otros, 2017). En los materiales de Fe, se observan tres regiones de absorción alrededor de 200 - 310, 310 - 450 y 450 - 600 nm, las cuales pueden ser asociadas a cationes aislados de Fe, y a especies de metal en



**Figura 4:** Espectros UV-vis para a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10).

coordinación octaédrica formando pequeños clústers o nanopartículas como así también óxidos más grandes (no detectables por DRX) (Benzaquén, y otros, 2018). Finalmente, en los materiales de Ni, la región de 250 - 350 nm puede ser asociada a la transferencia de carga entre  $O^{2-}$  -  $Ni^{2+}$  de especies octaédricas de  $Ni^{2+}$ . Por último, las regiones a 400 - 550 y 700 - 800 nm, corresponden a transiciones d - d de los iones de  $Ni^{2+}$  en entornos octaédricos locales como NiO (Carraro, Blanco, Chanquía, Sapag, & Eimer, 2017).

La Figura 5 presenta los resultados obtenidos en las reacciones de degradación de BPA, utilizando la concentración inicial de  $H_2O_2$  ajustada en los ensayos preliminares (en exceso respecto a la estequiométrica) y radiación UV. Al incorporar los materiales a la reacción se observa una disminución de la efectividad del tratamiento, respecto al blanco. Este comportamiento, se considera que se debe a la opacidad que los mismos podrían estar aportando en el medio de reacción, pudiendo generar que las ondas lumínicas refracten de distinta manera desfavoreciendo las reacciones foto-Fenton. La mayor actividad catalítica se obtuvo con los materiales de Zn, logrando una degradación del 37% de la concentración inicial en 4 horas. Por otro lado, los catalizadores de Ni mostraron un comportamiento oscilante. Este comportamiento se puede deber a una adsorción y desorción del contaminante sobre la matriz, en presencia de una baja actividad. Cabe mencionar que los materiales de Fe mostraron una performance significativamente baja comparados con los resultados presentados en bibliografía (Benzaquén, y otros, 2018). Este hecho puede deberse a que el reactor utilizado difiere al de la bibliografía, siendo la principal diferencia la mayor área de incidencia de radiación, proceso vinculado directamente a la generación  $\cdot OH$ .

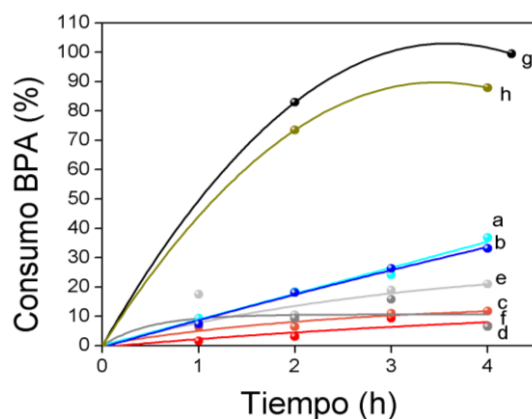
Respecto a la evaluación catalítica con radiación visible, la Figura 6 presenta los resultados obtenidos al aplicar el filtro de acrílico a la fuente de radiación UV de las experiencias anteriores. La degradación obtenida en el blanco fue reducida a 22%, mientras que para los materiales ensayados se lograron degradaciones de aproximadamente 10%. Nuevamente estos se desempeñan desfavoreciendo el proceso en el que no están presentes, pudiendo ser este comportamiento ocasionado por los efectos antes mencionados, agregando el causal de que las lámparas en uso no irradian con suficiente intensidad en el espectro visible. Como contra prueba, se probó el material Fe/KIT (5) en un reactor LED, el cual irradia con gran intensidad en el espectro visible, obteniendo una degradación del 64%.

La Tabla 2 presenta un resumen de los resultados obtenidos de estas primeras experiencias realizadas.

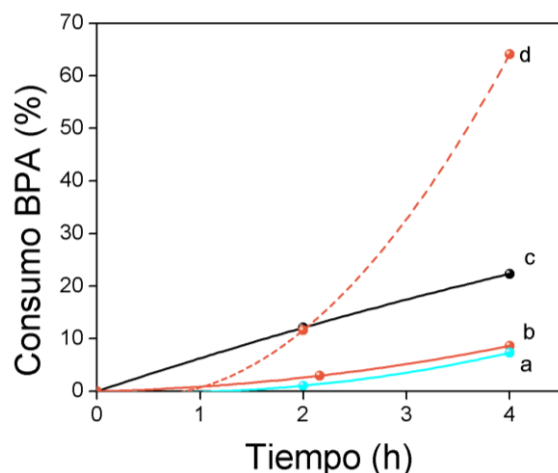
**Tabla 2:** Degradación obtenida con los distintos materiales en relación a la fuente de radiación utilizada.

|            | Fuente de radiación |     |           |     |
|------------|---------------------|-----|-----------|-----|
|            | Ninguna             | UV  | UV filtro | LED |
| Ninguno    | 7%                  | 99% | 22%       |     |
| Fe/KIT (5) |                     | 12% | 9%        | 64% |
| Fe/KIT(10) |                     | 17% |           |     |
| Ni/KIT(5)  |                     | 21% |           |     |
| Ni/KIT(10) |                     | 9%  |           |     |
| Zn/KIT(5)  |                     | 37% |           |     |
| Zn/KIT(10) |                     | 33% |           |     |

A partir de los resultados obtenidos, se continuará trabajando en pruebas exploratorias, completando la Tabla 2, logrando un panorama general del comportamiento del proceso y los materiales. Se debe hacer énfasis en encontrar una fuente de radiación visible que sea confiable, como los LEDs utilizados, a fin de optimizar los parámetros del proceso. Actualmente muchos de estos se encuentran en exceso a fin de poder evaluar la capacidad de los materiales sin condicionarlos por efectos limitantes. Además, actualmente se está trabajando en la síntesis de nuevos materiales utilizando Cu y Co, para realizar la evaluación catalítica completa para los nuevos materiales, intentando dar con el mejor material para lograr la mayor degradación al menor costo operativo posible.



**Figura 5:** Reacciones de degradación de BPA con radiación UV para a) Zn/KIT(5), b) Zn/KIT(10), c) Fe/KIT(5), d) Fe/KIT(10), e) Ni/KIT(5), f) Ni/KIT(10), g) sin catalizador, h) sin catalizador y sin aire.



**Figura 6:** Reacciones de degradación de BPA con radiación visible implementando filtro de acrílico para a) Zn/KIT(5), b) Fe/KIT(5), c) sin catalizador, d) Fe/KIT(5) en reactor LED visible sin filtro de acrílico.

## Referencias

- Benzaquén, T., Barrera, D., Carraro, P., Sapag, K., Alfano, O., & Eimer, G. (2018). Nano-structured catalysts applied to degrade herbicides in aqueous phase by heterogeneous photo-Fenton process. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 26(5), 4192-4201. doi:10.1007/s11356-018-2348-9
- Carraro, P., Blanco, A. G., Chanquía, C., Sapag, K., & Eimer, G. (2017). Hydrogen adsorption of nickel-silica materials: Role of the SBA-15 porosity. *Microporous Mesoporous Mater.*, 248, 62-71. doi:10.1016/j.micromeso.2017.03.057
- Cheng, S., Pan, X., Miao, C., Xie, H., Zhou, G., Jiao, Z., & Zhang, X. (2018). Study of catalytic hydrodeoxygenation performance for the Ni/KIT-6 catalysts. *J. Sau. Chem. Soc.*, 22, 614-627. doi:10.1016/j.jscs.2017.11.002
- Chirra, S., & Venkatathri, N. (2018). A novel method of synthesis and a new insight into the vanadium incorporation in three dimensional mesoporous KIT-6. *Mater. Res. Express*, 6. doi:10.1088/2053-1591/aae45d
- Hsueh, C. L., Huang, Y., & Chen, C. (2006). Novel activated alumina-supported iron oxide-composite as a heterogeneous catalyst for photooxidative degradation of reactive black 5. *J. Hazard. Mater.*, 129, 228-233. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.08.044
- Hu, L., Zhang, G., Liu, M., Wang, Q., Dong, S., & Wang, P. (2019). Application of nickel foam-supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a heterogeneous catalyst for BPA removal by peroxymonosulfate activation. *Sc. Tot. Env.*, 647, 352-361. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.003
- Lv, Y., Xin, Z., Meng, X., Tao, M., Bian, Z., Gu, J., & Gao, W. (2018). *App. Cat. A*, 558, 99-108.
- Mezohegyi, G., F.Gonçalves, J.Órfão, A.Fabregat, A.Fortuny, J.Font, . . . Stuber, F. (2010). Tailored activated carbons as catalysts in biodecolourisation of textile azo dyes. *Appl. Catal., B: Environmental*, 94, 179-185. doi:10.1016/j.apcatb.2009.11.007
- Mohapatra, D., Brar, S., Tyagi, R., & Surampalli, R. (2010). Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge – Fate of bisphenol A. *Chemosphere*, 78, 923-941. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.12.053
- Ochoa Rodriguez, P., Elías, V., Vaschetto, E., Casucelli, S., & Eimer, G. (5 de Agosto de 2019). Remediación ambiental utilizando dióxido de titanio modificado, como fotocatalizador activo bajo luz visible. Santa Fe, Santa Fe, Argentina: Asociación Argentina de Ingeniería Química.
- Pachamuthu, M., Karthikeyan, S., Maheswari, R., Lee, A., & Ramanathan, A. (2017). Fenton-like degradation of Bisphenol A catalyzed by mesoporous Cu/TUD-1. *Appl. Surf. Sci.*, 393, 67-73. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.162
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 36, 1-84. doi:10.1080/10643380500326564
- Tantirungrotechai, J., Thananupappaisal, P., Yoosuk, B., & N. Viriya-empikul, K. F. (2011). One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Catal. Commun.*, 16, 25-29. doi:10.1016/j.catcom.2011.09.002
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., & Olivier, J. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10), 1051-1069. doi:10.1515/ci-2016-0119
- Trendafilova, I., Szegedi, A., Mihály, J., Momekov, G., Lihareva, N., & Popova, M. (2017). Preparation of efficient quercetin delivery system on Zn-modified mesoporous SBA-15 silica carrier. *Mater. Sci. Eng., C*, 73, 285-292. doi:10.1016/j.msec.2016.12.063
- Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., . . . Ru, H. (2014). Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. *Microporous Mesoporous Mater.*, 194, 167-173. doi:10.1016/j.micromeso.2013.10.028
- Zhang, Y., Chen, Z., Zhou, L., Wu, P., Zhao, Y., Lai, Y., & Wang, F. (2019). Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@b-CD/ rGO composite: Synergistic effect, principle and way of degradation. *Environ. Pollut.*, 244, 93-101. doi:10.1016/j.envpol.2018.10.028