

Estudio de los Parámetros de Reacción que Influyen en la Degradación Fotocatalítica de Ácido Naranja 7 (AO7) empleando Materiales MCM-41 modificados con Cr y Ti

Emma Sabre^{1*}, Verónica Elías^{1,2}, Griselda Eimer^{1,2}, Sandra Casuscelli^{1,2}

¹ Centro de Investigación y tecnología química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, C. Universitaria, (5016) Córdoba, Argentina. Tel. (0351) 4690585

² CONICET, Argentina.

*emasabre@yahoo.com.ar

Resumen - El AO7 es un colorante orgánico sintético que, debido a sus características, se considera una sustancia tóxica, no-biodegradable resistente a tratamientos fisicoquímicos convencionales. En este trabajo se utilizó la fotocatalisis heterogénea como un proceso de oxidación avanzada (POA) efectivo para la degradación de AO7 empleando como fotocatalizador materiales MCM-41 modificados con Cr y Ti.

Se estudió la influencia de los siguientes parámetros sobre la fotodegradación: concentración inicial de AO7, cantidad de catalizador y pH de la solución. De los resultados obtenidos, para una degradación de AO7 cercana al 86% luego de 5h de irradiación, se pudo fijar como condiciones optimizadas de reacción: 20 ppm de AO7, 1g/l de TiO₂/Cr/MCM-41 trabajando a pH natural. Además se evaluó la biodegradabilidad del colorante midiendo la relación DBO₅/DQO. El valor obtenido a 20 h de irradiación fue de 0,52, por lo que se logró alcanzar la biodegradabilidad del medio de reacción empleando un POA optimizado.

Palabras claves: Efluentes acuosos, parámetros de reacción, degradación fotocatalítica, materiales mesoporosos, Ácido Naranja 7

Study of Reaction Parameters Influencing the Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 (AO7) Using Materials MCM-41 Modified with Cr and Ti

Abstract - The AO7 is an organic synthetic dye, and due to its characteristics, is considered a toxic, non-biodegradable substance, resistant to conventional physicochemical treatments. In this work, the heterogeneous photocatalysis was used as an efficient Advanced Oxidation Process (AOP) to AO7 degradation, using materials MCM-41 modified with Cr and Ti as photocatalysts.

The influence of the following parameters on the photodegradation was studied: initial concentration of AO7 and catalyst and pH of the solution. The results obtained for a degradation of AO7 close to 86% after 5 h of irradiation, could set as optimized conditions of reaction: 20 ppm of AO7, 1 g/l of TiO₂/Cr/MCM-41 working at natural pH.

In addition the colored solution biodegradability was evaluated by measuring the BOD₅/COD ratio. The value obtained at 20 h of irradiation was 0,52, so the biodegradability of the solution could be reach using the optimized AOP.

Keywords: Aqueous effluents, reaction parameters, photocatalytic degradation, mesoporous materials, Acid Orange 7

INTRODUCCIÓN

Los colorantes orgánicos sintéticos son considerados sustancias tóxicas, no-biodegradables y resistentes a tratamientos fisicoquímicos convencionales (Slokar and Le Marechal, 1998, Guaratini and Zanoni, 2000, Houas et al., 2001, Lachheb et al., 2002). Esta situación convierte a los efluentes coloreados en una amenaza para el medio ambiente. La fotocatalisis heterogénea utilizando radiación visible surge como un proceso de oxidación avanzada efectivo para el tratamiento de agua contaminada con estos efluentes (Davydov et al., 2001, Bhattacharyya et al., 2004, Konstantinou and Albanis, 2004).

Por otra parte, con el objetivo de desarrollar procesos que permitan un uso más eficiente de la radiación solar, en los últimos años se han modificado materiales mesoporosos del tipo MCM-41 para ser utilizados como fotocatalizadores. Estos materiales mesoporosos que presentan distribución uniforme de poros (2-10 nm), alta área específica (1000 m²/g) y volumen de poros (1,3 ml/g) pueden ser exitosamente empleados en fotocatalisis (Kresge et al., 1992, Park et al., 1999) debido a que la incorporación de diferentes metales de transición permite que sean activados con luz visible desplazando la absorción de los mismos a esta región del espectro (Adán et al., 2007, Shen and Guo, 2007).

El Ácido Naranja 7 (AO7) es uno de los colorantes más utilizados en las operaciones de teñido. Por tal motivo se seleccionó para que su fotodegradación sea estudiada en este trabajo. La molécula de AO7 es compleja, presenta un grupo fenólico, un grupo naftalénico y una unión azo.

En este trabajo se optimizaron los distintos parámetros de reacción para la degradación fotocatalítica del colorante AO7 empleando como catalizador TiO₂/Cr/MCM-41(3,5) preparado por impregnación resultando con una carga de Cr del 1,34% p/p y de Ti del 22% p/p. Las experiencias se realizaron en solución acuosa utilizando un fotoreactor Batch. Se estudió la influencia de los siguientes factores sobre la fotodegradación: concentración inicial de AO7 [5-30 ppm], cantidad de catalizador [0,3-1,6 g/l] y pH de la solución [2-10]. Además, la eficiencia del método de degradación empleado se evaluó midiendo la relación DBO₅/DQO para determinar la biodegradabilidad de la mezcla reaccionante.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización del catalizador

La síntesis del tamiz molecular mesoporoso MCM-41 se realizó utilizando Tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio y Bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) como agente director de estructura (Elías et al., 2009). Este material fue modificado con Cr por impregnación vía húmeda utilizando una solución acuosa de Cr(NO₃)₃·9H₂O para alcanzar una carga teórica de 3,5% p/p (Elías et al., 2012). El sólido obtenido se secó a 60°C y luego se calcinó por 9 h a 500°C. Luego, al material modificado con Cr se le adicionó Ti para lo cual se utilizó una solución de 3,3% p/p de n-butóxido de titanio en isopropanol. El material obtenido se denominó TiO₂/Cr/MCM-41(3,5).

Evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica se realizó en un fotoreactor de borosilicato de 0,85 l de capacidad con una pieza de vidrio sinterizado colocado en el fondo y cuatro lámparas UV-vis (Actinic BL 20 W, Philips) colocadas alrededor del tubo. Para excluir la radiación UV (< 380nm) se colocó un filtro de acrílico de 4 mm de espesor entre las lámparas y el tubo de vidrio; de esta manera dos bandas de radiación (404 y 438 nm) estuvieron disponibles para la reacción. Es importante tener en cuenta que el filtro reduce en aproximadamente un 10% la radiación emitida por las lámparas. La temperatura de la reacción fue mantenida a 20 ± 0,2°C. El volumen de reacción utilizado en cada experimento fue de 0,5 l.

La suspensión del catalizador en la solución se aseguró utilizando un flujo de aire de 1 l/min inyectado

desde el fondo del reactor. Con este flujo se aseguró que sea alcanzada una saturación de oxígeno del 90%. Para las experiencias en las cuales el pH fue modificado se utilizaron cantidades apropiadas de soluciones de H₂SO₄ o NaOH. El pH-metro utilizado fue un Denver Instrument Modelo UP-5. Antes de comenzar la irradiación, la suspensión de colorante-catalizador fue agitada en la oscuridad bajo flujo de aire por 45 min para alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción. Luego de este período, una muestra inicial fue extraída para calcular la concentración inicial de AO7 (C_0) comenzando a continuación la corrida experimental. Las reacciones fotocatalíticas se siguieron a través de muestras que fueron tomadas a intervalos de 1h, las cuales fueron filtradas y analizadas por Espectroscopia UV-vis para medir la concentración de AO7 (C) remanente, utilizando un espectrómetro Jasco 7800 a una longitud de onda de 485 nm.

La velocidad inicial de decoloración del AO7 (v_0) se calculó teniendo en cuenta que esta decoloración fotocatalítica sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Chen and Ray, 1998). Al graficar los valores de concentración de AO7 en función del tiempo de irradiación se observó que seguían una cinética de primer orden, $\ln(C_0/C)=kt$, donde C_0 es la concentración inicial de AO7 y C es la concentración en el tiempo t .

El grado de mineralización del AO7 fue medido a partir de los cambios en la concentración del Carbono Orgánico Total (TOC) utilizando un Analizador TOC/TNb Vario TOC cube. La eficiencia de la mineralización se definió según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Mineralización} = \frac{TOC_0 - TOC}{TOC_0} \cdot 100$$

donde TOC es el valor de la concentración del Carbono Orgánico Total medido al tiempo t , y el valor de TOC_0 corresponde al valor de TOC medido a $t=0$.

Para analizar la biodegradabilidad del medio de reacción se midió la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno medida a 5 días (DBO₅). La DQO se midió mediante el método de reflujos cerrado por colorimetría (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998), en tanto la medición de DBO₅ se realizó empleando el método respirométrico (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998) con un sistema de DBO (Velp Scientifica) y Polyseed Inoculum (Interlab).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización fisicoquímica de estos materiales fue reportada previamente en otro trabajo (Elías et al., 2012). Fueron estos resultados los que permitieron seleccionar este catalizador. En el mencionado trabajo se prepararon y evaluaron tamices moleculares con distintos contenidos de Cr e impregnados con Ti.

El fotocatalizador que presentó la mayor actividad catalítica fue el denominado TiO₂/Cr/MCM-41(3,5), permitiendo una degradación del AO7 cercana a 80% luego de 5h de irradiación. En la Fig. 1 se presenta el difractograma de rayos x (DRX) a bajo ángulo para el catalizador seleccionado.

Pueden observarse las líneas de difracción correspondientes a las reflexiones en (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), características de las mesoestructuras hexagonales. Esto indica que la estructura MCM-41 no se encuentra fuertemente afectada por la carga de los metales Cr y Ti.

El patrón de DRX a alto ángulo, realizado para el rango de 2θ de 20-80°, se observa en la Fig. 2. Aquí, el material TiO₂/Cr/MCM-41(3,5) presenta líneas de difracción que surgen a $2\theta = 25, 37, 48, 54, 55$ y 63° indicando la presencia de la fase cristalina anatasa (Awate et al., 2005).

En la Fig. 3 se presenta el Espectro UV-vis con Reflectancia Difusa (UV-vis DRS) para el catalizador estudiado. Es importante señalar que la habilidad de TiO₂/Cr/MCM-41(3,5) para absorber luz visible se debe a la presencia de Cr (Pedraza-Avella et al., 2009). En cambio la absorción en la región UV se debe a la presencia de Ti. En tanto que la presencia de ambos metales resulta en un máximo de absorción que ocurre por superposición de

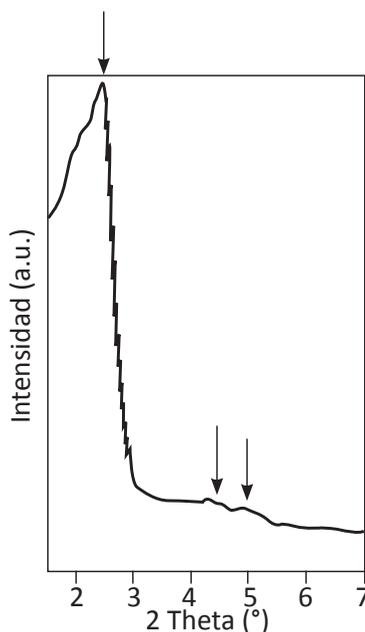


Figura 1 - Difractograma de rayos x a bajo ángulo

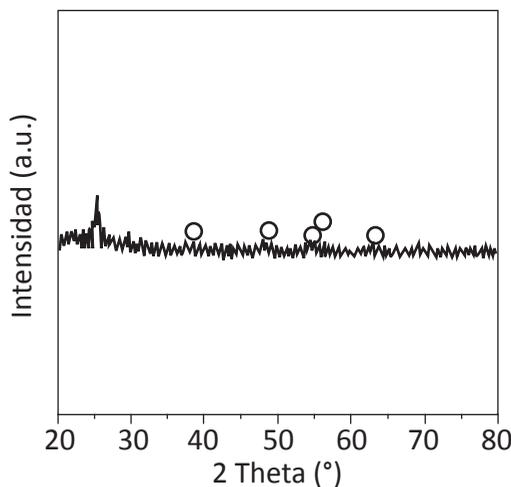


Figura 2 - Difractograma de rayos x a alto ángulo correspondientes a $TiO_2/Cr/MCM-41(3,5)$; (O) TiO_2 anatasa

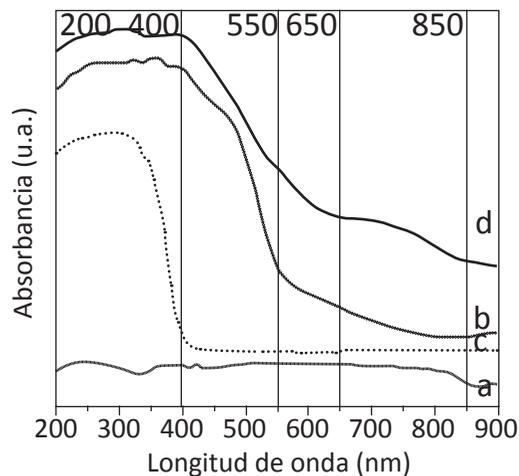


Figura 3 - UV-vis DRS (a) MCM-41, (b) Cr/MCM-41(3,5), (c) $TiO_2/MCM-41$, (d) $TiO_2/Cr/MCM-41(3,5)$

las bandas del Cr^{+6} . Algunos autores determinaron que la coincidencia de las bandas entre las especies de TiO_2 y Cr en el rango 370-500 nm, se debe a la heteroconjugación de Ti y Cr (Marques et al., 2008). También se ha reportado la existencia de un complejo de transferencia de carga entre TiO_2 y Cr^{+6} responsable de la absorción a 375 nm. En la región 650-850 nm, la absorción del catalizador se asigna a un sinergismo entre especies de Cr y Ti (Di Iorio et al., 2008).

La actividad del catalizador seleccionado fue asignada a la presencia de especies Cr^{6+} y al efecto sinérgico o de heteroconjugación entre Cr y Ti lo cual se traduce en un incremento en la fotodegradación del colorante estudiado.

Evaluación de la variación de la cantidad de catalizador

La evaluación del efecto que produce la variación de este parámetro sobre la velocidad inicial de degradación del AO7 se estudió variando la concentración de $\text{TiO}_2/\text{Cr}/\text{MCM-41}(3,5)$ entre 0,3 g/l y 1,6 g/l. La reacción se llevó a cabo con una concentración de AO7 de 20 ppm, sin modificar el pH.

En la Fig. 4 se observa la relación lineal que existe entre el $\ln(C_0/C)$ y el tiempo de irradiación para las distintas concentraciones de catalizador debido a que la decoloración fotocatalítica se puede aproximar a una cinética de primer orden.

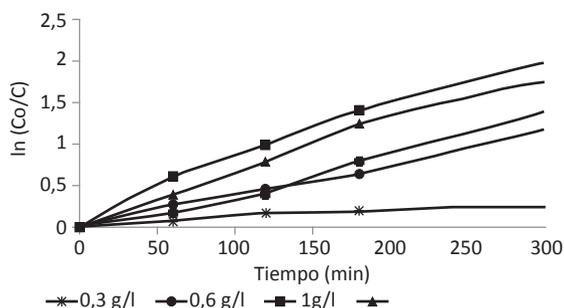


Figura 4 - Efecto de la concentración de catalizador en la degradación de AO7. Condiciones de reacción: 20 ppm AO7, sin modificar el pH

La influencia de la concentración del catalizador sobre la velocidad inicial de la reacción se muestra en la Fig. 5, observándose que la velocidad inicial se incrementa rápidamente a medida que aumenta la cantidad de $\text{TiO}_2/\text{Cr}/\text{MCM-41}(3,5)$ de 0,3 g/l a 1 g/l.

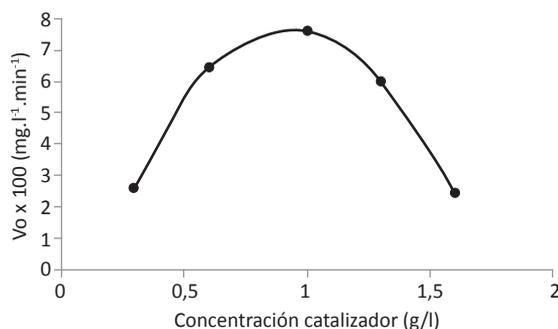


Figura 5 - Efecto de la concentración del catalizador en la velocidad inicial de decoloración de AO7 a 5 h de irradiación

Este comportamiento probablemente se deba a que al aumentar la cantidad de catalizador aumentan los sitios activos disponibles para la adsorción del colorante. Esto es beneficioso hasta alcanzar una concentración máxima de 1 g/l de catalizador. Un incremento posterior resulta en un decrecimiento de la velocidad de decoloración. Esto ocurre porque a mayores concentraciones se observa un aumento en la turbidez en la solución, la cual produce una disminución en la penetración de la radiación visible y por lo tanto el volumen de solución foto-activada decrece (Neppolian et al., 1998, Epling and Lin, 2002, Marci et al., 2003). Bajo estas condiciones parte de la radiación es dispersada por el catalizador suspendido resultando en una reducción del número de fotones absorbidos y, por tanto, disminuyendo la velocidad de la reacción fotocatalítica.

Evaluación del efecto del pH

El pH del medio se considera uno de los parámetros de operación más importantes para ser evaluado, en particular para los efluentes provenientes de procesos que utilizan colorantes, ya que éstos son descargados a diferentes valores de pH (Xiao et al., 2008). Para ello los experimentos se llevaron a cabo variando los valores de pH entre 2 y 10. En una reacción típica se utilizó una concentración de 20 ppm de AO7 y de catalizador de 1 g/l.

En la Fig. 6 se observa la relación lineal que existe entre el $\ln(C_0/C)$ y el tiempo de irradiación para los distintos valores de pH.

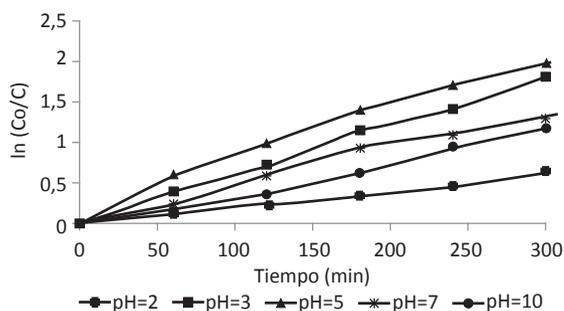


Figura 6 - Efecto del pH en la degradación de AO7. Condiciones de reacción: 20 ppm AO7, 1 g/l

En la Fig. 7 se muestra la velocidad inicial de fotodegradación de AO7 en función del pH. De la gráfica se observa que la degradación máxima se obtiene para un pH cercano a 5, que corresponde al pH natural de la solución. A medida que el valor de esta variable aumenta, la velocidad del proceso fotocatalítico comienza a descender. Esto posiblemente se deba a que el pH inicial influencia fuertemente el estado de adsorción, el cual es esencial para la fotodegradación del colorante. Así, a pH altos, la superficie del catalizador se carga negativamente disminuyendo la adsorción del AO7 (Tang et al., 1997, Lachheb et al., 2002). En tanto a pH ácidos se piensa que se produce una fuerte adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador, lo que genera una disminución de la velocidad inicial.

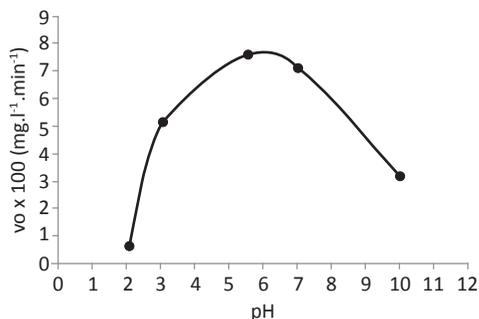


Figura 7 - Efecto del valor de pH en la velocidad inicial de decoloración de AO7 a 5 h de irradiación

Evaluación de la concentración inicial de AO7

Una vez optimizado el valor del pH y de la concentración del catalizador se evaluó la influencia de la con-

centración de la solución del colorante sobre la velocidad inicial. Para ello se varió la concentración de AO7 entre 5 y 30 ppm teniendo en cuenta que estas concentraciones se asemejan a aquellas que poseen los efluentes coloreados provenientes de las industrias textiles.

La velocidad inicial de la fotodegradación aumenta a medida que se aumenta la concentración inicial de AO7, según se observa en la Fig. 8. Para una concentración de colorante de 20 ppm se obtiene la máxima velocidad de reacción. Inmediatamente después la curva comienza a descender como consecuencia del aumento de la concentración. Este comportamiento puede explicarse considerando el aumento de moléculas de colorante, las cuales absorben la luz y no permite que la misma llegue al catalizador disminuyendo así la velocidad inicial (Zhu et al., 2000, Epling and Lin, 2002).

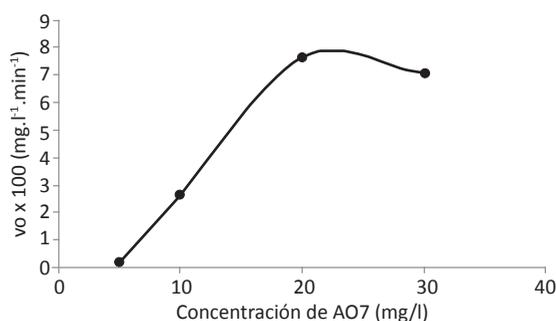


Figura 8 - Efecto de la concentración de AO7 en la velocidad inicial de decoloración de AO7 a 5 h de irradiación

Finalmente, debido a la complejidad que presenta la molécula de AO7, ésta es difícilmente degradada por procesos biológicos. Por tal motivo se realizó un estudio del grado de mineralización y de la biodegradabilidad del medio de reacción con el propósito de establecer si la fotocatalisis puede ser empleada como un método de pre-tratamiento.

La mineralización del AO7 calculada como el porcentaje de TOC removido bajo las condiciones optimizadas a 5h de irradiación fue del 25%, lográndose con un mayor período de irradiación, específicamente 20 h, un incremento en este valor de alrededor del 35%.

Respecto a la biodegradabilidad de la solución, se expresó como una relación de DBO₅/DQO (Scott and Ollis, 1995, Chamarro et al., 2001). De acuerdo a la bibliografía un efluente puede ser considerado como biodegradable cuando la relación DBO₅/DQO se encuentra entre 0,4 y 0,8 (Chamarro et al., 2001, Al-Momani et al., 2002). En la Tabla 1 se presentan los resultados de biodegradabilidad a distintos tiempos de irradiación. La relación varió de 0 a 0,11 luego 5 h de irradiación logrando una decoloración cercana al 86%, mientras que para una degradación completa del AO7 (aproximadamente del 97%) que se alcanzó luego de 20 h de irradiación, la relación DBO₅/DQO aumentó a 0,52. Con estos resultados puede inferirse que la oxidación fotocatalítica puede ser empleada como un método de pre-tratamiento de sustancias orgánicas recalcitrantes, inicialmente no biodegradables, presentes en efluentes acuosos.

CONCLUSIONES

Debido a la creciente demanda de la sociedad por la remediación de aguas contaminadas este trabajo se basó en la aplicación de la fotocatalisis heterogénea, utilizando como fotocatalizador materiales MCM-41 modificados con Cr y Ti bajo irradiación visible para estudiar la degradación del AO7, un contaminante peligroso

Muestra	DQO (mg O ₂ /L)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DBO ₅ /DQO
AO7: 20 ppm	27,63	0	0
Luego de 5h de irradiación	18,25	< 2	0,11
Luego de 20h de irradiación	17,40	9	0,52

Tabla 1 - Valores de DQO, DBO₅ y DBO₅/DQO medidos en el medio de reacción luego de 5 h y 20 h de irradiación bajo los parámetros de reacción óptimos

para el medio ambiente. Con los resultados obtenidos pudo demostrarse que esta tecnología resultó eficiente para abordar esta problemática ambiental, permitiendo alcanzar la degradación completa del AO7.

Para optimizar el proceso se estudiaron los diferentes parámetros que influyen en la oxidación fotocatalítica del AO7 utilizando como catalizador TiO₂/Cr/MCM-41(3,5). De los resultados obtenidos se estableció que un porcentaje de degradación del colorante próximo al 86% luego de 5 horas de irradiación fue alcanzado bajo las siguientes condiciones optimizadas: 20 ppm de AO7, 1g/l de TiO₂/Cr/MCM-41(3,5) y sin modificar el pH. La degradación completa del AO7 se produjo luego de 20 h de irradiación.

Además se evaluó la biodegradabilidad de la mezcla de reacción en este último período de tiempo obteniendo una mezcla biodegradable. Con este resultado se concluye que la fotocatalisis heterogénea podría utilizarse eficazmente para tratar sustancias orgánicas recalcitrantes presentes en efluentes acuosos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló en el marco del Programa de Becas de Posgrado de la Universidad Tecnológica Nacional, Beca Bicentenario de Investigación y Posgrado.

REFERENCIAS

- Slokar and Le Marechal, "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters", *Dyes Pigments*; 37, 335-356, (1998).
- Guaratini and Zanoni, "Corantes texteis", *Qca. Nova*; 23, 71-78, (2000).
- Houas, Lachheb, Ksibi, Elaloui, Guillard and Hermann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", *Appl. Catal. B. Environ.*; 31, 145-157, (2001).
- Lachheb, Puzenat, Houas, Ksibi, Elaloui, Guillard and Herrmann, "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania", *Appl. Catal. B. Environ.*; 39, 75-90, (2002).
- Davydov, Reddy, France and Smirniotis, "Transition Metal Substituted Titania Loaded MCM-41 as Photocatalysts for the Degradation of Aqueous Organics in Visible Light", *J. Catal.*; 203, 157-167, (2001).
- Bhattacharyya, Kawi and Ray, "Photocatalytic degradation of orange II by TiO₂ catalysts supported on adsorbents", *Catal. Today*; 98, 431-439, (2004).
- Konstantinou and Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review", *Appl. Catal. B: Environ.*; 49, 1-14, (2004).
- Kresge, Leonowicz, Roth, Vartuli and Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*; 359, 710-712, (1992).
- Park, Zhang, Ikeue, Yamashita and Anpo, "Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO₂ and H₂O on Ultrafine Powdered TiO₂ Photocatalysts in the Presence of O₂ and H₂O", *Journal of Catal.*; 185, 114-119, (1999).
- Adán, Bahamonde, Fernández García and Martínez Arias, "Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ for catalysts phenol photocatalytic degradation", *Appl. Catal. B.*; 72, 11-17, (2007).
- Shen and Guo, "Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performances of Cr incorporated, and Cr and Ti co-incorporated MCM-41 as visible light photocatalysts for water splitting", *Catal. Today*; 129 (3-4), 414-420, (2007).

Elías, Crivello, Herrero, Casuscelli and Eimer, "Some considerations to optimize the synthesis procedure and the structural quality of mesostructured silicas", *J. Non-Cryst. Solids*; 355, 1269–1273, (2009).

Elías, Sabre, Winkler, Satuf, Rodriguez-Castellón, Casuscelli and Eimer, "Chromium and titanium/chromium containing MCM-41 mesoporous silicates as promising catalysts for the photobleaching of azo dyes in aqueous suspensions. A multitechnique investigation", *Microporous and Mesoporous Materials*; 163, 85–95, (2012).

Elías, Sabre, Sapag, Casuscelli and Eimer, "Influence of the Cr loading in Cr/MCM-41 and TiO₂/Cr/MCM-41 molecular sieves for the photodegradation of Acid Orange 7", *Applied. Catal. A: General*; 413–414, 280–291, (2012).

Chen and Ray, "Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspensions", *Water Res.*; 32, 3223–3234, (1998).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association/ America Water Works Association/ Water Environmental Federation, USA, (1998).

Awate, Jacob, Deshpande, Gaydhankar and Belhekar, "Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of aqueous over Cr containing Ti-MCM-41 and SiO₂/TiO₂ catalysts using visible light", *J. M. Catal. A*; 226, 149–154, (2005).

Pedraza-Avella, López, Martínez-Ortega, Páez-Mozo and Gómez, "Effect of Chromium Doping on Visible Light Absorption of Nanosized Titania Sol-Gel", *J. Nano Res.*; 5, 95–104, (2009).

Marques, Canela and Stumbo, "Use of TiO₂/Cr-MCM-41 molecular sieve irradiated with visible light for the degradation of thiophene in the gas phase", *Catal. Today*; 133–135, 594–599, (2008).

Di Iorio, San Román, Litter and Grella, "Photoinduced reactivity of strongly coupled TiO₂ ligands under visible irradiation. An examination of Alizarin Red on TiO₂ nanoparticulate system", *J. Phys. Chem. C*; 112, 16532–16538, (2008).

Neppolian, Sakthivel, Arabindoo, Palanichamy and Murugesan, "Photocatalytic degradation of textile dye commonly used in cotton fabrics", *Stud. Surf. Sci. Catal.*; 113, 329–335, (1998).

Epling and Lin, "Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light", *Chemosphere*; 46, 561–570, (2002).

Marci, Augugliaro, Bianco Prevot, Baiocchi, Garcia-Lopez, Loddo, Palmisano, Pramauro and Schiavello, *Annali di Chimica by Società Chimica Italiana*; 93, 639–645, (2003).

Xiao, Zhang, Xiao, Si and Tan, "Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO₂ nanoparticles suspension", *Sol. Energy*; 82, 706–713, (2008).

Tang, Zhang, An, Quintana and Torres, "TiO₂ UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions", *Environmental Technology*; 18, 1–12, (1997).

Zhu, Wang, Kong, Yang, Zheng, Chen, Maizhi and Zong, "Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂ UV in aqueous solution", *Chemosphere*; 41, 303–309, (2000).

Scott and Ollis, "Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations", *Environ. Prog.*; 14 (2), 88–103, (1995).

Chamarro, Marco and Esplugas, "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability", *Water Res.*; 35 (4), 1047–1051, (2001).

Al-Momani, Degorce-Dumas, Roussy and Thomas, "Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis", *J. Photochem. Photobiol. A.*; 153, 191–197, (2002).