

NUEVOS OXIDOS DE TITANIO DOPADOS (Yb, Nd, La y Li) PARA LA REDUCCION FOTOCATALITICA DE CROMO HEXAVALENTE

Luz Quispe^a, Luis López^b; Víctor Teixeira^c; Saúl Cabrera^{a,b}*

^a Laboratorio de Ciencia de Materiales, Instituto de Investigaciones Químicas (I.I.Q.), Universidad Mayor de San Andrés, Campus Universitario, Cota-Cota. Calle No. 27, La Paz, Bolivia, ^b Instituto del Gas Natural (IGN), Universidad Mayor de San Andrés, Campus Universitario, La Paz, Bolivia, ^c Núcleo de Catálisis, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Post-graduación y Proyectos de Ingeniería, Universidad Federal de Río de Janeiro, Av. Horácio Macedo 2030, Rio de Janeiro, Brasil

Keywords: TiO₂-doped, Lanthanides, Atrane Route, Hexavalent Chromium, Photocatalysis.

ABSTRACT

TiO₂-pure and TiO₂-doped with Yb, Nd, La and Li were synthesized by the atrane route, all oxides were found with porosity in the range of mesoporous. Several techniques of characterization have been applied: X-ray diffraction (XRD), adsorption-desorption (BET), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and transmission electronic microscopy (TEM). The materials were tested as photocatalysts for the reduction of Cr(VI) in presence of a electron donor, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Incorporation of Nd and Yb on TiO₂ shift the energy of the band gap toward visible region, these oxides showed anatase phase crystalline and suitable adsorption properties for Cr(VI) and EDTA, resulting in higher photoactivities compared to pure titania and La and Li-dopants.

Corresponding author: *saulcabreram@correo.umsa.bo

RESUMEN

TiO₂-puro y TiO₂-dopados con Yb, Nd, La y Li fueron sintetizados por la Ruta de los Atranos, todos los óxidos tienen porosidad en el rango de los mesoporos. Varias técnicas de caracterización han sido aplicadas: difracción de rayos-X (DRX), adsorción-desorción de gases (BET), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), microscopia electrónica de transmisión (TEM). Los materiales fueron examinados como fotocatalizadores para la reducción de Cr(VI) en presencia de un donador de electrones, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). La incorporación de Nd y Yb en el TiO₂ desplaza le energía del ancho de banda prohibida hacia la región visible, éstos óxidos mostrados fase anatase cristalina y propiedades apropiadas de adsorción del Cr(VI) y EDTA, resultando en mejoras en la fotoactividad comparadas a titania pura y los dopados con La y Li.

INTRODUCCION

Siendo la fotocatalisis heterogénea una de las Técnicas de Oxidación Avanzadas (TAOs) resulta una alternativa en la resolución de problemas de interés ambiental^[1,2]. Básicamente consiste en la degradación de contaminantes acuosos y/o gaseosos a través de sólidos semiconductores expuestos a radiación solar (radiación electromagnética a una determinada longitud de onda necesaria para la activación fotónica del semiconductor). El TiO₂ es el material más utilizado en procesos de fotocatalisis heterogénea debido a su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad, estabilidad química, insolubilidad y resistencia a la fotocorrosión^[3,4]. Recientemente, la incorporación de iones lantánido en la matriz de TiO₂ ha llamado la atención para su aplicación en fotocatalisis, por su habilidad de formar complejos con bases de Lewis, (p.e. ácidos, aminas, alcoholes, aldehídos, etc.) vía la interacción de sus grupos funcionales con los orbitales - f de los lantánidos^[7, 8, 9]. Estos iones tienen la propiedad de ampliar la respuesta espectral del TiO₂ hacia la región visible del espectro electromagnético^[1,5], así como retardar la velocidad de recombinación del par electrón-hueco generado en la activación fotónica del semiconductor^[6]. El Cr(VI) es un contaminante notablemente tóxico, carcinógeno y mutagénico. Proviene habitualmente de descargas de curtiembres industriales. La mayoría de los métodos de tratamiento de Cr(VI) requieren alta energía y grandes cantidades de reactivos químicos, generándose habitualmente gran cantidad de residuos secundarios. En este sentido la reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente a través de la fotocatalisis heterogénea resulta en una técnica innovadora y de alto interés aplicativo^[10 - 14]. En este trabajo, reportamos la síntesis de TiO₂-puro y TiO₂-dopados con iones

lantánidos (Nd^{3+} , Yb^{3+} , La^{3+}) y litio (Li^+), y aplicados a la degradación de Cr(VI) en presencia de un donador de electrones, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

RESULTADOS, DISCUSION

Caracterización estructural

Los espectros de DRX (Figura N° 1) del TiO_2 -puro y TiO_2 -dopados permiten identificar microdominios de fase estructural tipo anatasa, no se identifica desplazamiento de las señales, tampoco se observaron nuevas señales correspondientes a fase del óxido dopante (Yb_2O_3 , Nd_2O_3 , La_2O_3 y Li_2O) o mixta dopante-Ti^[18]. A excepción del caso del dopante Litio donde se identifica señales adicionales características de una fase minoritaria tipo rutilo. La disminución de los tamaños de microdominios cristalinos (Tabla N°1), calculados por la ecuación de Scherrer, de acuerdo al incremento de los dopantes ($\text{Ln} = \text{Yb}$, Nd y La) es consistente con la incorporación del mismo en la red cristalina en los microdominios tipo anatasa, esto conduce a un efecto de tensión en la red cristalina originado por enlaces Ti-O-Ln ^[19] dado por la diferencia del radio iónico entre iones Ln y Ti , pese a los índices de coordinación favorables (Tabla N° 2). Dado a que el radio del ion Ln^{3+} es mucho mayor al radio del Ti^{4+} la disminución del tamaño de los microdominios cristalinos tipo anatasa es mayor, favoreciéndose una fase amorfa mayoritariamente amorfa. Por otro lado, en el caso del Li , los tamaños de microdominio incrementaron proporcionalmente a la cantidad de Li dopante, lo cual es consistente con la incorporación de Li^+ en la estructura de la red cristalina del TiO_2 resultando probablemente en enlaces Ti-O-Li ($r_{(\text{Ti}^{4+})} = 0,061 \text{ nm}$, $r_{(\text{Li}^+)} = 0,076 \text{ nm}$) con menor tensión cristalina, favoreciéndose el crecimiento cristalino de la fase tipo anatasa e incluso la aparición de la fase rutilo (% $\text{Li} = 1.2$). El resto de la cantidad del dopante (Ln o Li) se encuentran dispersados homogéneamente en la fase amorfa en la matriz de titanía. Los tamaños de partícula (Tabla N° 3) calculados a partir de las microfotografías TEM (Figura N° 2) siguen el orden: $\bar{P}(\text{La}) < \bar{P}(\text{Nd}) \leq \bar{P}(\text{Yb}) < \bar{P}(\text{TiO}_2) < \bar{P}(\text{Li})$. Cuando el dopante es un lantánido Ln^{3+} (Ln , Nd o Yb) disminuyen los tamaños de partícula con respecto a la titanía pura (23 nm), esto puede ser por un lado por las diferentes velocidades de las reacciones de hidrólisis-condensación del titanatrano en relación a los atranos de los lantánidos, o por otro lado, a la fuerte tensión cristalina generada en la red por enlaces Ti-O-Ln que también afecta en el tamaño del microdominio cristalino, de hecho este efecto se incrementa en función del radio del ion siendo el caso del lantano donde se tiene las partículas mas pequeñas.

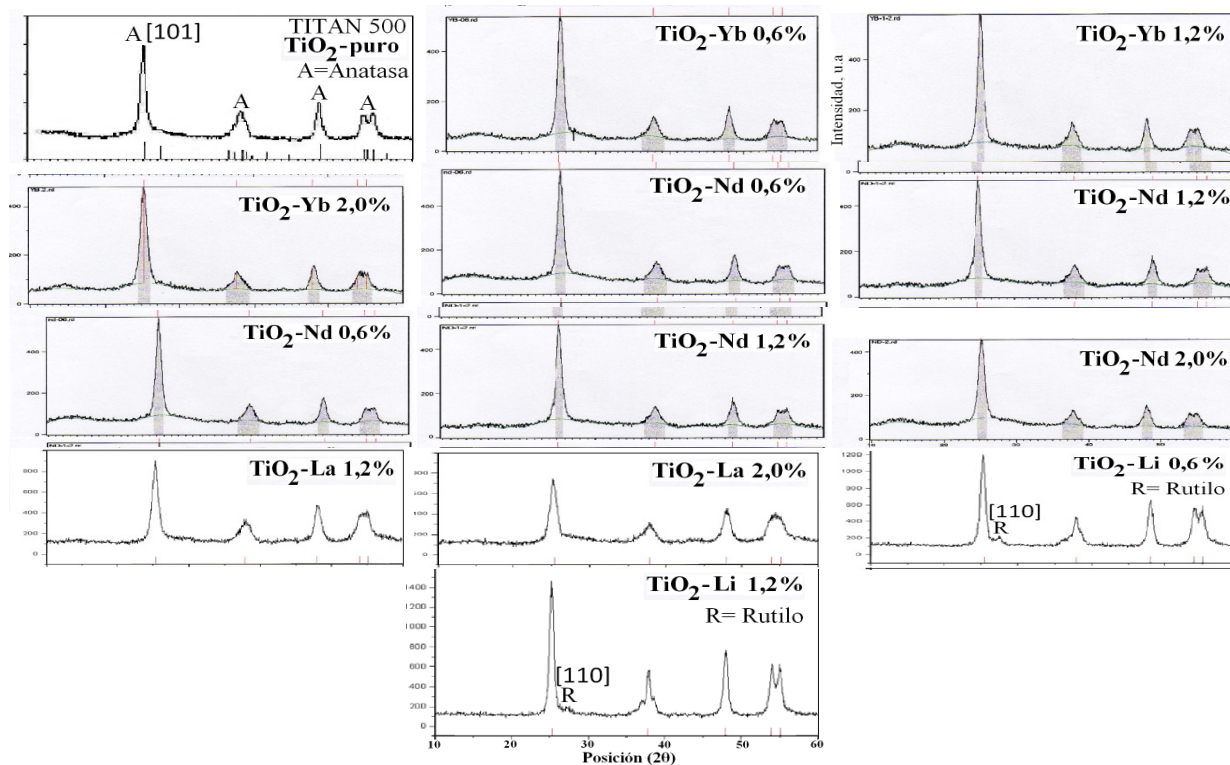


Figura 1. Difractos de los óxidos sintetizados por la ruta de los atranos.

Tabla 1. Comparación en el tamaño de microdominio cristalino (nm) en función de %(peso/peso) dopante/TiO₂

Ion dopante dopante en matriz TiO ₂	% peso/peso de dopante			
	0%	0,60%	1,20%	2,0%
Yb ³⁺	12	11	11	8
Nd ³⁺	12	11	9	8
La ³⁺	12	-	9	7
Li ⁺	12	13	14	-

Tabla N°2. Relación de radios, radio iónico

$$O^{2-} = 0,14 \text{ nm.}$$

Ion	Radio iónico, r (nm)	R catión/ R anión	Intersticio
Ti ⁴⁺	0,061	0,434	Centro de octaedro
Yb ³⁺	0,087	0,621	Centro de octaedro
Nd ³⁺	0,098	0,70	Centro de octaedro
La ³⁺	0,115	0,821	Centro de cubo
Li ⁺	0,076	0,543	Centro de octaedro

El Li⁺-TiO₂ tiene los tamaños de partícula más grandes, consistente con los altos valores de microdominios cristalinos (enlaces Ti-O-Li poco tensos) y por la existencia de un número alto de sitios de cristalización elevada relación molar Li/Ti (Tabla N° 4).

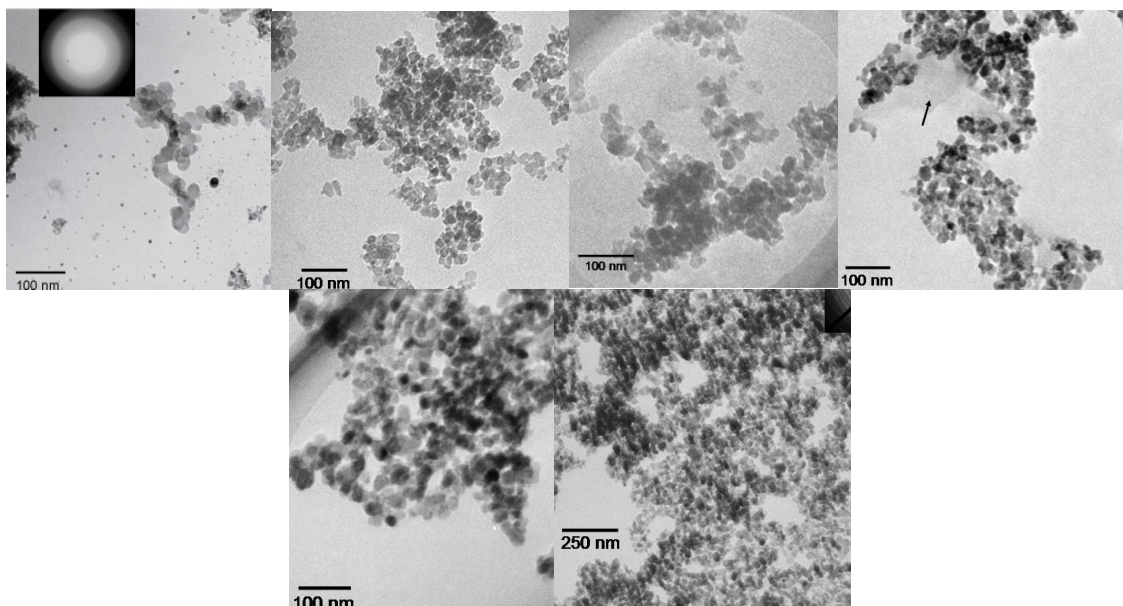


Figura 2. Microfotografías TEM: a)TiO₂-puro, b)TiO₂-Yb 0,6%, c)TiO₂-Nd 0,6%, d)TiO₂-La 0,6% y e)TiO₂-Li 0,6%.

Tabla 3. Tamaño de partículas por TEM en nm.

Muestra de M- TiO ₂	Tamaño de partícula - nm
TiO ₂ -puro	23 ± 3
TiO ₂ -Yb 0,6%	18 ± 3
TiO ₂ -Nd 0,6%	17 ± 3
TiO ₂ -La 0,6%	16 ± 3
TiO ₂ -Li 0,6%	27 ± 3

Tabla 4. Relación en moles Titanio/D (D = dopante).

Elemento Dopante	0,08%	0,6%	1,2%	2,0%
	Ti/D	Ti/D	Ti/D	Ti/D
Yb ³⁺	*	355/1	180/1	120/1
Nd ³⁺	*	302/1	151/1	100/1
La ³⁺	*	290/1	143/1	86/1
Li ⁺	100/1	14/1	7/1	4/1*

* Productos no sintetizados (datos referencial).

El área superficial del TiO₂-puro y de los productos Yb³⁺-TiO₂, Nd³⁺-TiO₂, La³⁺-TiO₂ (Tabla N° 5) presentan poca variación, con un ligero incremento con el incremento del dopante, consistente con la disminución de tamaños de partícula, en particular el TiO₂-La 2,0% presentó el valor más alto (164 m²/g) . Por otro lado, el ingreso de Li⁺ en la estructura genera una disminución marcada en el área superficial consistente con el incremento del tamaño de

partícula, en particular el TiO₂-Li 1,2% (79 m²/g). En todos los casos se identifica un comportamiento similar en las isotermas de adsorción y desorción, característica de una alta porosidad textural (Figura N° 3).

Tabla 5. Área Superficial de los catalizadores.

Muestra TiO ₂ -dopadas	Area Superficial, BET m ² /g	Diámetro promedio de poro, Å
TiO ₂ -P25 ^(*)	52.0	210
TiO ₂ -puro	148 ± 5	132 ± 5
TiO ₂ -Yb 0,6%	131 ± 5	
TiO ₂ -Yb 1,2%	126 ± 5	122 ± 5
TiO ₂ -Yb 2,0%	161 ± 5	
TiO ₂ -Nd 0,6%	134 ± 5	
TiO ₂ -Nd 1,2%	143 ± 5	141 ± 5
TiO ₂ -Nd 2,0%	143 ± 5	
TiO ₂ -La 0,6%	126 ± 5	
TiO ₂ -La 1,2%	155 ± 5	133 ± 5
TiO ₂ -La 2,0%	164 ± 5	
TiO ₂ -Li 0,08%	122 ± 5	
TiO ₂ -Li 0,6%	94 ± 5	
TiO ₂ -Li 1,2%	79 ± 5	212 ± 5

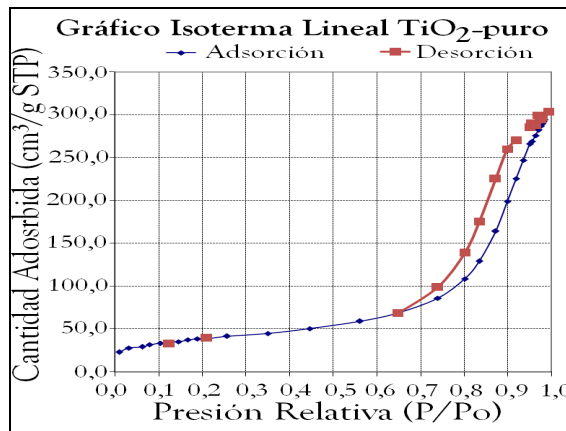


Figura 3. Isoterma de adsorción-desorción del TiO₂.

A partir del espectro de absorción UV-visible (Figura N° 4) aplicando la función de Kubelka-Munk se ha examinado el ancho de la banda de energía prohibida (o gap de energía, E_g) (Tabla N° 6). Las longitudes de onda Yb³⁺ (f¹³) y Nd³⁺ (f³) (en entornos octaédricos) mayores a la titania pura sugieren la formación de una sub-banda de energía prohibida [20] creada por los orbitales f del Ln³⁺ localizada dentro del E_g del TiO₂. A diferencia el La³⁺-TiO₂ presenta un E_g superior al TiO₂-puro, consistente con la alta disminución del tamaño de microdominio cristalinos (La³⁺ favorece un entorno cúbico rompiendo en cierto grado el ordenamiento octaédrico del Ti⁴⁺ de la anatasa) y a la ausencia de la sub-banda identificada en Nd e Yb. Finalmente se observa que el Li⁺-TiO₂ presenta un E_g menor al TiO₂ consistente con la alta cristalinidad en anatasa y rutilo.

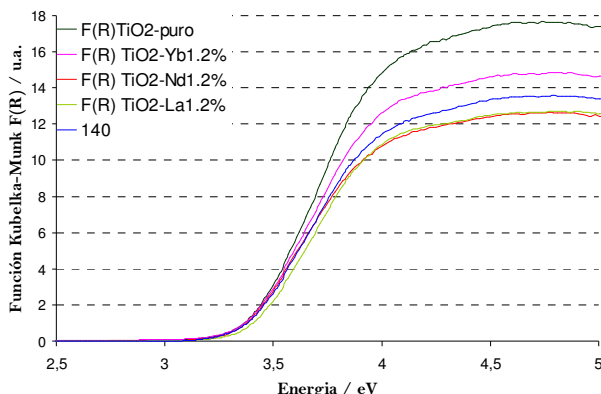


Figura No. 4 Función Kubelka-Munk en función de la energía de TiO₂-dopados: (A) TiO₂-puro, (B) TiO₂-Yb 1,2%, (C) TiO₂-Li 0,6%, (D) TiO₂-La 1,2%, (E) TiO₂-Nd 1,2%.

Tabla 6. Propiedades ópticas de los catalizadores.

Muestra	Energía band-gap (eV)
TiO ₂ -puro	3,40
TiO ₂ -Yb1,2%	3,38
TiO ₂ -Nd1,2%	3,35
TiO ₂ -La1,2%	3,41
TiO ₂ -Li0,6%	3,37

Ensayos fotocatalíticos: reducción de Cr(VI)

Los TiO₂ dopados con Ln³⁺ presentan una fuerte adsorción inicial manteniéndose casi constante en el tiempo, originada inicialmente por la matriz la cual incrementa con el contenido de dopante Ln³⁺, la capacidad de adsorción de Cr(VI) - EDTA sobre las titanias dopadas (Tabla N° 7) es consistente con la generación de centros ácidos de Lewis originados por los orbitales-f semi-vacíos de los lantano (Yb³⁺ f¹³, Nd³⁺ f³ y La³⁺ f⁰) que interactúan con una base de Lewis (grupos carboxílicos del EDTA) formándose los pares ácido-base.

Tabla 7. Cantidad de Cr(VI) adsorbido sobre TiO₂ dopado.

Dopante en TiO ₂	% Cantidad de Cr(VI) adsorbido					
	0,6%		1,2%		2,0%	
	15 min	30 min	15 min	30 min	15 min	30 min
Yb ³⁺	17	25	19	25	23	32
Nd ³⁺	24	27	18	27	26	32
La ³⁺	20	30	25	35	26	36
Li ⁺	13	18	14	18	-	-

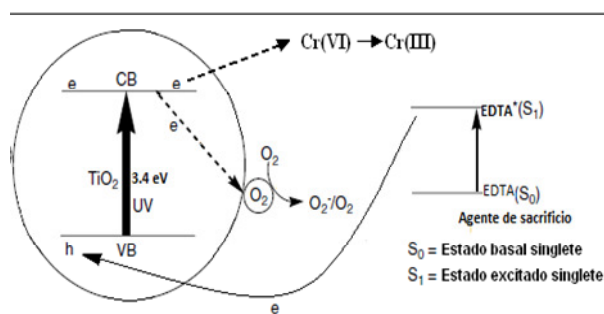


Figura 5. Mecanismo fotocatalítico complejo Cr – EDTA⁽²¹⁾.

Dado que la reacción de reducción del agua es muy lenta esta genera una recombinación del par hueco – electrón evitando la reducción de Cr VI, en este caso se adiciona el EDTA como agente de sacrificio, el mismo actúa como donador de electrones los cuales son cedidos a la VB evitando una rápida recombinación del par electrón-hueco generándose al mismo tiempo el radical EDTA* (estado singulete S₁) el cual por degradación química produce radicales de CO₂* (I y II), estos últimos reaccionan también con el Cr (VI) favoreciendo su reducción (III) ^[17]:

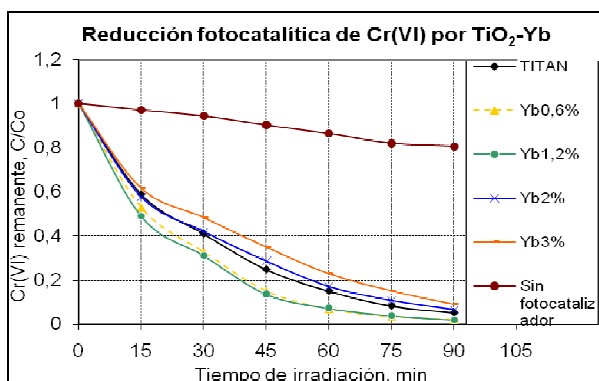
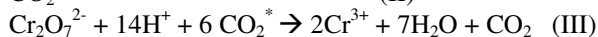
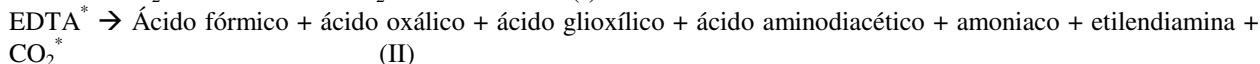
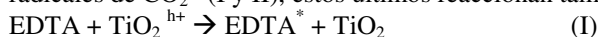


Figura 6. Efecto del Yterbio sobre TiO₂ en la foto-reducción de Cr (VI).

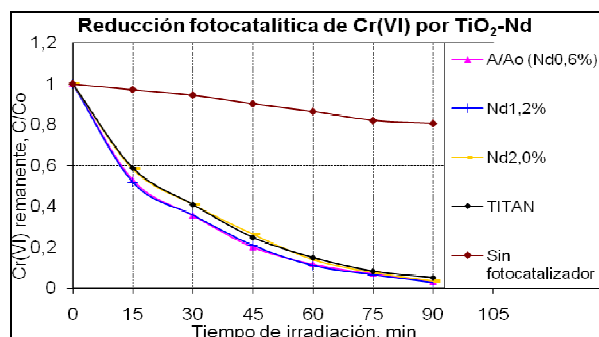
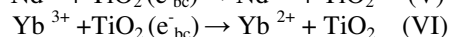
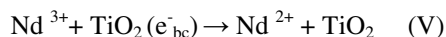


Figura 7. Efecto del Neodimio sobre el TiO₂ en la foto-reducción de Cr (VI).

Los productos de Yb³⁺-TiO₂ (x=0,6%–1,2%) y Nd³⁺-TiO₂ (x=0,6%–1,2%) (Figura N° 6-7) presentaron la mejor actividad fotocatalítica coherente con; por un lado, la presencia de microdominios cristalinos tipo anatasa, altas superficies, tamaño de partícula pequeño que favorecen la interacción con centros activos y una significativa capacidad de adsorción interfacial del complejo Cr(VI)-EDTA, lo cual favorece a que este se encuentre cerca de la superficie del catalizador. Por otro lado, los dopantes Nd y Yb actúan como trampas electrónicas por la presencia de los orbitales f-semil llenos localizando una sub-banda de conducción muy cerca de la banda de conducción (CB), por lo que una vez que los e⁻ se encuentran en la CB del TiO₂ estos tienen la opción de transitar hacia la sub-banda (V, VI) evitando la recombinación del e⁻ con los h⁺ de la VB ^[8] (Figura N° 5):



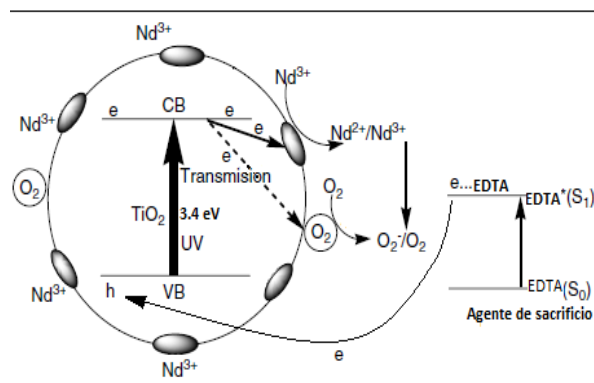
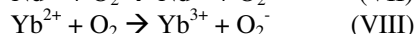
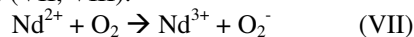


Figura 8. Mecanismo fotocatalítico con Nd³⁺-TiO₂⁽²¹⁾.

Una vez que los lantánidos (Nd³⁺ ó Yb³⁺) atrapan el electrón estos reaccionan con el oxígeno adsorbido sobre las partículas del catalizador (Figura N° 8) (VII, VIII):



Esta reacción favorece la formación del radical anión superóxido (O₂⁻) y sus derivados (HO•, HOO• y O₂) los cuales oxidan al EDTA^(12, 22) y favorecen la generación del CO₂* (II*).



Estas dos consideraciones, estructurales y la presencia de los orbitales f-semilenos, favorecen la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas con mejores rendimientos que la titania pura.

El incremento de dopante lantánido (Yb y Nd ≈ 2%) produce una disminución de la actividad fotocatalítica (Figura N° 6-7) muy probablemente por la disminución de microdominios cristalinos tipo anatasa y por tanto una disminución de centros activos.

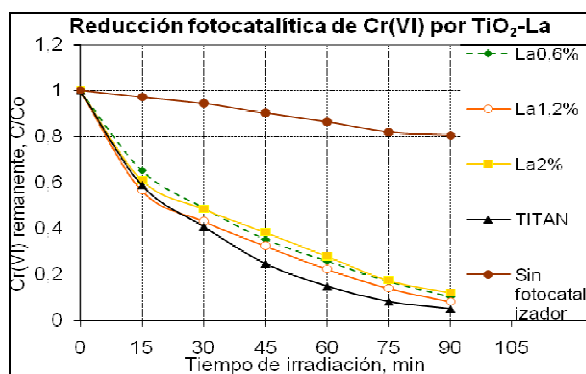


Figura N° 9. Efecto del lantánido Lantano sobre el TiO₂ en la foto-reducción de Cr (VI).

La actividad fotocatalítica La³⁺-TiO₂ disminuye (Figura N° 9) en relación a la titania pura haciéndose esto más notorio con el incremento del dopante, La³⁺-TiO₂ este comportamiento es consistente con su bajo contenido de microdominios cristalinos de anatasa en la matriz incrementando la fase amorfa, pese a las condiciones adecuadas, energías de su banda prohibida o alta superficie.

La serie Li⁺-TiO₂ constituye los materiales con la más baja actividad fotocatalítica, la misma disminuye marcadamente con el incremento de Litio, este comportamiento es consistente con su bajo efecto de adsorción interfacial y la disminución brusca del área superficial (Figura N° 10).

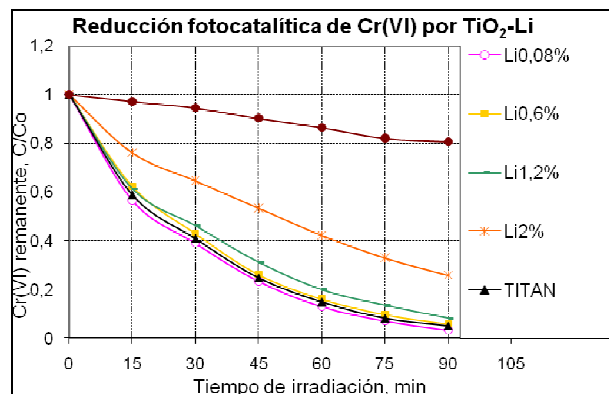


Figura 10. Efecto del Litio sobre el TiO_2 en la foto-reducción de Cr (VI).

CONCLUSIONES

Los TiO_2 dopados con los lantánidos (Yb^{3+} , Nd^{3+} y La^{3+}) presentan una distribución homogénea del dopante, microdominios cristalinos tipo anatasa variable (TiO_2 -puro > TiO_2 -Yb > TiO_2 -Nd > TiO_2 -La) consistente con el incremento de la tensión cristalina originada por la diferencia de los radios iónicos ($r_{\text{La}^{3+}} > r_{\text{Nd}^{3+}} > r_{\text{Yb}^{3+}} > r_{\text{Ti}^{4+}}$).

El TiO_2 -Li con respecto al TiO_2 -puro, presentó altos microdominios cristalinos en anatasa y rutilo por la menor tensión cristalina y por su carácter fundente del Li.

Los Ln^{3+} - TiO_2 (Ln = Yb, Nd) presentan menores tamaños de partícula con respecto al TiO_2 -puro y alta mesoporosidad textural con áreas superficiales medias similares al del TiO_2 -puro. En el catalizador Li^+ - TiO_2 presenta mayor tamaño de partícula en relación a la TiO_2 -puro, con áreas superficiales menores.

Los catalizadores de TiO_2 -dopados (Yb, Nd) han presentando una banda de energía prohibida menor a la titania pura, consistente con la presencia de una nueva banda prohibida (sub-banda) próxima a la banda de conducción originada por la presencia de los orbitales semillenos f^{13} (Yb^{3+}) y f^3 (Nd^{3+}).

Los catalizadores de TiO_2 -Yb (0,6-1,2%) y TiO_2 -Nd (0,6-1,2%) han mejorado la actividad fotocatalítica del TiO_2 -puro como resultado de la sinergia entre la estructura-propiedad, pero fundamentalmente por la presencia de eficientes trampas-electrónicas originadas por los orbitales f semillenos que evitan la recombinación del par hueco-electrón.

SECCION EXPERIMENTAL

Preparación de los fotocatalizadores

La síntesis del precursor Titanatrano fue realizado de acuerdo al método de patente^[15, 16]. Las condiciones de síntesis del precursor Titanatrano fueron similares al desarrollado previamente^[17]: una cantidad de tetrabutiltitanato (TBT) fue agregado lentamente a la solución acomplejante de trietanolamina (TEA) bajo la relación molar TBT:TEA 1:4 a 135-140°C con agitación constante. Las reacciones de hidrolisis y condensación fueron completadas mediante la adición de agua y amoníaco, obteniendo el TiO_2 -puro por calcinación del precursor hidroxilado a 500°C por 2h (TITAN). Se ha incorporado el dopante (Yb^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Li^+) en diferentes proporciones (%peso peso= 0,6; 1,2; 2,0 y 3,0% con respecto al TiO_2) a través de la formación de complejo atrano mixtos titanio - dopante, posteriormente se ha seguido el mismo tratamiento de síntesis que titania pura.

Caracterización estructural

La caracterización estructural de los fotocatalizadores ha sido desarrollado por Difracción de Rayos-X en un difractor de polvo Rigaku Geigerflex, adsorción-desorción de N_2 en un porosímetro ASAP Micromeritics 2020, reflectancia difusa UV-vis con el espectrofotómetro VARIAN Cary 5 UV-Vis-NIR en el rango de 200 a 800 nm y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Ensayos fotocatalíticos

Para los ensayos fotocatalíticos se realizaron previamente ensayos en blanco de adsorción del catalizador sin radiación UV, posteriormente, se irradiaron con lámpara UV. Las mismas, se han desarrollado en una botella PET con 0,1 g de catalizador (TiO₂-dopados) y 100 cm³ de una solución acuosa de Cr(VI)-EDTA (relación molar K₂Cr₂O₇:EDTA, 0.8:1), a un pH de 2 ajustado con HClO₄ 1M. Alícuotas del sistema reaccionante fueron retiradas a intervalos fijos de tiempo (cada 15 minutos hasta llegar a 90 minutos), el catalizador fue separado de la solución por filtración a través de membranas Millipore 0.45 µm. La determinación cuantitativa de Cr(VI) fue realizada por espectroscopia UV-Vis, absorción a 349 nanómetros.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a la Cooperación Sueca ASDI por el financiamiento del proyecto "Óxidos semiconductores para la remediación ambiental". A la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI, Lima) por las imágenes TEM. Al Núcleo de Catálisis-Programa de Ingeniería Química (NUCAT-PEQ, Río de Janeiro) por los espectros de Reflectancia Difusa UV-vis, DRX, Adsorción y desorción de Gases y al Instituto de Investigaciones Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA, La Paz).

REFERENCIAS

1. Joung Soon-Kil, Amemiya Takashi, Murabayashi Masayuki, and Itoh Kiminori, Chem. Eur. J. 2006, 12, 5526 – 5534.
2. Vincent G., Zahraa O., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007, doi:10.1016/j.jphotochem.2007.04.002.
3. Esplugas Santiago, Giménez J., Rodríguez M., Water Research, 2002, 36, 1034 – 1042.
4. Fujishima Akira, Rao T.N., Tryk D.A., Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1, 1-21.
5. Abdollah Fallah and Mohammad Hassan Loghmani, Chemical Engineering Journal, 2010, 157, 263-269.
6. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R., J. Phys. Chem., 1994, 98, 13669.
7. Yibing Xie, Chunwei Yuan., J.Chem. Technol. Biotechnol., 2005, 80, 954 – 963.
8. Yibing Xie, Chunwei Yuan, Xiangzhong Li, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 252, 87-94.
9. K. M. Parida, Njruparaj. J. of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 287, 151-158.
10. Khalil L.B., Mourad W.E., Rophael M.W., Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17, 267-273.
11. Kentish S.E., Stevens G.W., Chem. Eng. J., 2001, 84, 149-159.
12. Mansilla H.D., Bravo C., Ferreyra R., Litter M.I., Jardim W.F, Lizama C., Freer J., Fernandez J., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 181, 188-194.
13. Navío José A., Litter Marta I. et.al., Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16, 187-196.
14. Geneva, World Health Organization, 2003. (WHO/SDE/WSH/03.04/4).
15. Cabrera Saúl, El Haskouri Jamal, Guillem C., Marcos M. D., Amorós Pedro, Solid State Sciences, 2000, 2, 405 – 420.
16. Cabrera, S. Tesis Doctoral, Universitat de València, España, 1999.
17. López Luis, Tesis de licenciatura, Cs Químicas - 2008.
18. K. T. Ranjit, H. Cohen, I. Willner, S. Bossmann, A. M. Braun, Journal of Materials Science, 1999, 34, 52773 – 5280.
19. Stengl Václav, Bakardjieva Snežana, Materials Chemistry and Physics, 2009, 114, 217 – 226.
20. Tennakone K., Bandara J., Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 60, 361-365.
21. Testa, J.; Grell, M.; Litter, M., Langmuir, 2001, 17, 3515-2517.
22. Osathaphan Khemarath, Chucherdwatanasak Bundhit, Rachdawong Pichaya, Sharma K. Virender., Solar Energy, 2008, 82, 1031-1036.