

# Ensayos Previos para la Modelización de un Reactor Fotocatalítico para purificación de agua: Aplicación a la degradación del colorante Orange II

*Lucía del C. Cid, Claudia M. C. Vera, Patricio A. Sorichetti y Adrián C. Razzitte*

Departamento de Química. Facultad de Ingeniería, UBA. Dpto. de Física, Facultad de Ingeniería, UBA

E-mail: lucia.c.cid@gmail.com

**RESUMEN:** La fotocatalisis heterogénea se incluye entre los procesos avanzados de oxidación, caracterizados por producir cambios en la estructura química de contaminantes resistentes a procesos convencionales. El catalizador es un semiconductor que, al absorber radiación electromagnética con energía mayor o igual que el ancho de banda prohibida, genera pares electrón-hueco, posibilitando reacciones de óxido-reducción, por ejemplo oxidación de materia orgánica a dióxido de carbono y agua, o reducción de cromo (VI). Se encuentra en proceso de desarrollo el modelo de un reactor fotocatalítico con aplicación posible en el pulido de efluentes. Se trata de un reactor cilíndrico discontinuo de 3 L, con burbujeo de aire y agitación magnética que, desde el punto de vista fluidodinámico, permite considerarlo mezcla perfecta. Se emplean partículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) Degussa P25 como catalizador irradiadas mediante una lámpara coaxial de vapor de mercurio (Hg) de baja presión ( $\lambda = 254$  nm). La irradiación introduce una complejidad adicional en el diseño debido a la necesidad de modelar la distribución espacial de la radiación, determinada por los procesos de absorción y dispersión. El modelo relaciona la irradiación con los aspectos cinéticos (excitación y recombinación de pares electrón-hueco junto con la oxidación del colorante). La validación se realizará con los datos obtenidos empleando como contaminante modelo 20 mg/L de Orange II. Para concentraciones de catalizador de 1000, 1500 y 2000 mg/L se alcanzaron conversiones de 89, 91.6 y 92.4% respectivamente, con tiempos de residencia de 360 min. Las concentraciones de colorante en función del tiempo se determinaron por espectrofotometría UV-Visible. Se espera que el modelo permita comprender la interrelación entre las variables de diseño que determinan el comportamiento del reactor: diámetros interno y externo, potencia de la lámpara, concentración y aglomeración de las partículas de catalizador, etc. Este es un paso indispensable para optimizar criterios de diseño aplicables a dispositivos de mayor escala.

## INTRODUCCION

Los usos domésticos e industriales generan grandes cantidades de aguas residuales cuya disposición directa, sin un tratamiento adecuado, causa un impacto considerable en el ambiente. Por lo tanto, se requiere la purificación eficiente del agua para alcanzar el grado de calidad requerido por las legislaciones de los distintos países, como la Ley del Agua Pura de Estados Unidos de América (1972, 33 USC 1251) y sus modificaciones (<http://www.epw.senate.gov/water.pdf>) y la Decisión Europea 2455/2001EC (<http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/prioritysubstances.pdf>) que fija una lista de sustancias prioritarias clasificando su grado de peligrosidad. La Ley 24051/1991 (<http://www.derecho.uba.ar/academica/derecho-abierto/archivos/Ley-24051-Residuos-Peligrosos.pdf>) en su Decreto 831/1993 (<http://infoleg.mecon.gov.ar/infolegInternet/anexos/10000-14999/12830/texact.htm>) fija

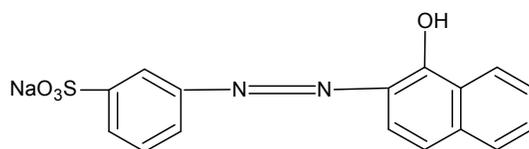
los niveles guía de calidad de agua para distintos usos y la Res ACUMAR 1/2007 fija límites admisibles para descargas de efluentes líquidos en el ámbito territorial de la Cuenca Matanza Riachuelo (<http://www.acumar.gov.ar/NormativaDB/ACUMAR/Resoluciones/res2007001.pdf>).

Impulsados por estas legislaciones cada vez más estrictas, así como la creciente preocupación por la problemática ambiental, se han desarrollado en las últimas dos décadas los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), caracterizados por producir cambios en la estructura química de contaminantes resistentes a procesos convencionales. Los PAOs han sido propuestos para la degradación de contaminantes biorecalcitrantes, tóxicos (Pera-Titus et al., 2004) y carcinogénicos y también de los considerados contaminantes emergentes (Klavarioti et al., 2009) debido a su continuo ingreso y persistencia en el entorno acuático aún a bajas concentraciones, por ej: productos farmacéuticos. El uso de los PAOs como pretratamiento mejora la biodegradabilidad de las aguas residuales, incrementando la eficiencia del proceso global, al mismo tiempo que reduce significativamente los costos operativos (Domènech, Jardim, Litter “Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de Contaminantes” en Texto Ed. por Blesa, Red CYTED, 2001, p. 4).

Entre los PAOs se incluye la fotocatalisis heterogénea, objeto de este trabajo. El catalizador es un semiconductor que, al absorber radiación electromagnética con energía mayor o igual que el ancho de banda prohibida, genera pares electrón-hueco. Estos a su vez originan radicales  $\bullet\text{OH}$  que posibilitan reacciones de óxido-reducción, por ejemplo oxidación de materia orgánica a dióxido de carbono y agua.

La mayoría de los trabajos han tratado la degradación de contaminantes bajo distintas condiciones de operación, poniendo el foco en los factores que influyen la velocidad de reacción. En la Argentina cabe citar los trabajos de los grupos de Blesa (Texto Editado por Blesa, Red CYTED, 2001) y de Litter (Litter, 1999) así como el de Cassano (Cassano y Alfano, 2000) e internacionalmente (Herrmann, 1999) y (Hoffmann et al., 1995). Sin embargo, hay comparativamente menos trabajos sobre el modelado de los reactores, entre los que pueden citarse los del grupo de Cassano (ver capítulo de Cassano en libro editado por Blesa (CYTED) y los del grupo de Li Puma (Li Puma et al, 2004).

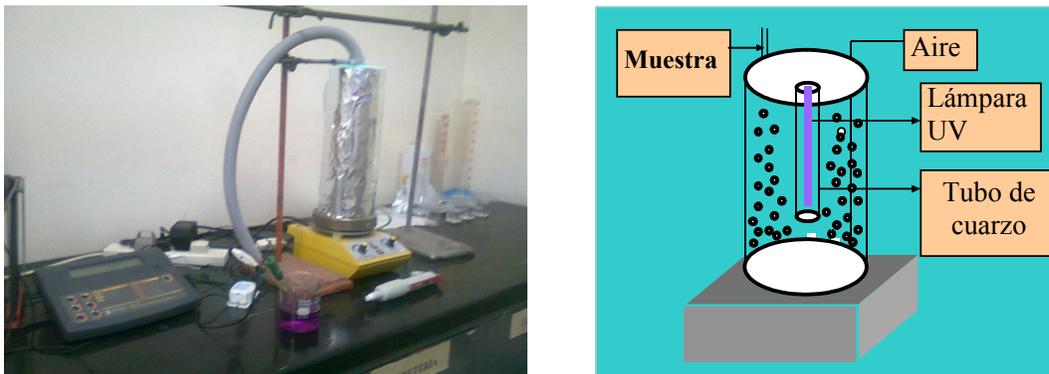
El Orange II es un colorante sintético (fenilazonaftólico) ampliamente usado en la industria textil. Su fórmula molecular es  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$  y se lo ha utilizado como contaminante modelo para el modelado del reactor debido a que es potencialmente carcinogénico y no biodegradable. La estructura del Orange II se indica en la Figura 1.



**Figura 1:** Estructura molecular del Orange II.

## PARTE EXPERIMENTAL

*Reactor:* Las mediciones se realizaron en un reactor de laboratorio discontinuo de 3 L, (Figura 2) con burbujeo de aire y agitación magnética que, desde el punto de vista fluidodinámico, permite considerarlo mezcla perfecta. El reactor, de geometría cilíndrica posee un diámetro exterior de 12 cm y altura 20 cm.



**Figura 2:** Fotografía y esquema del reactor de laboratorio.

La lámpara UV, de vapor de mercurio de baja presión, se protegió con una funda de cuarzo y se ubicó a lo largo del eje del reactor. La descarga en la lámpara proporciona luz casi monocromática de 254 nm. La potencia nominal era de 6W y su intensidad luminosa resultó de  $7,65 \cdot 10^{-7}$  Einstein/s, determinada por actinometría con ferrioxalato (Braun, Maurette y Oliveros, 1986).

### *Materiales*

Las soluciones del colorante se prepararon a partir de Orange II grado analítico (Merck) y agua deionizada (18 M $\Omega$ /cm).

El fotocatalizador empleado fue una muestra en polvo de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) P25, gentilmente suministrada por Evonik Degussa, con una superficie específica de 50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. El TiO<sub>2</sub> P25 posee una estructura cristalina formada por 80% de anatasa y 20% de rutilo. Esta estructura cristalina resulta importante para la eficiencia fotocatalítica. La anatasa presenta, por lo general, mejor rendimiento fotocatalítico (Linsebigler et al., 1995), debido a que presenta más baja capacidad para adsorber oxígeno y más alto grado de hidroxilación (número de grupos hidroxilos en la superficie) (Mills et al., 2002). Aunque la anatasa en teoría es más eficiente, se ha comprobado experimentalmente la importancia de que las nanopartículas posean un cierto porcentaje de rutilo, como es el caso de Degussa P25 (Hurum et al., 2003).

### *Métodos*

#### *1) Determinación de Orange II*

En todos los experimentos se utilizó una solución de concentración inicial de 20 mg/L preparada a partir de una solución madre de 200 mg/L de Orange II.

Se prepararon diferentes suspensiones de TiO<sub>2</sub> P25 con agua desionizada y se sonicaron durante 20 min de manera que se obtuvieron concentraciones de 1000, 1500 y 2000 mg /L de TiO<sub>2</sub>.

En una experiencia típica, primero se preparó la suspensión de TiO<sub>2</sub> tal como se describió previamente. Luego se tomó un volumen apropiado de solución madre para obtener una concentración inicial de colorante de 20 mg/L. Se agregó agua para completar el volumen del reactor y se ajustó el pH a 7 con solución 0.1 N de hidróxido de sodio (grado analítico). Luego, se ubicó una lámpara UV protegida por una funda de cuarzo dentro del reactor y se lo recubrió externamente con papel de aluminio. Se conectó un burbujeador durante 60 min en oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción sustrato-superficie. Una vez alcanzado este equilibrio, se midió la concentración de Orange II en la solución. Dicho valor se toma como concentración inicial para el modelado, con variaciones porcentuales respecto de la masa de colorante introducida de alrededor de 10%.

Las concentraciones del colorante se determinaron con un espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu UV2401 PC por medio de una técnica colorimétrica, teniendo en cuenta el máximo a 484 nm correspondiente al enlace azo. Los espectros se registraron en el rango entre 200 y 700 nm. Previamente, se construyó una curva de calibración a partir de soluciones de concentraciones conocidas de Orange II. Tomando el máximo a 484 nm, dado que según la bibliografía (Mu et al., 2004) este representa la absorción del enlace azo que se pretende destruir, se ha obtenido una recta de calibración con un coeficiente  $R^2 = 0.9996$  como se observa en la Figura 3.

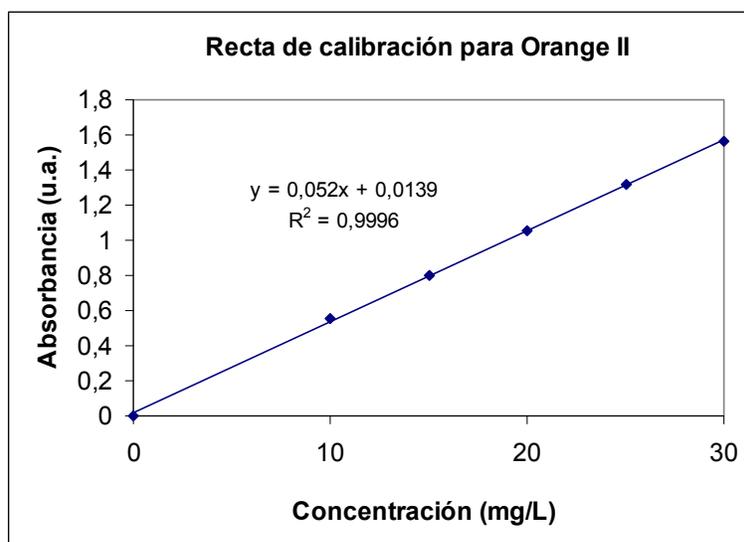


Figura 3: Recta de calibración de Orange II

Se tomaron y analizaron muestras del reactor a intervalos regulares de 20 min, durante la irradiación, hasta 360 min. Cada muestra se filtró a través de una membrana (MiniSart) de tamaño de poro 0.2  $\mu$ m para remover TiO<sub>2</sub> antes de su análisis.

## 2) Actinometría

La actinometría permite conocer el flujo fotónico incidente sobre un sistema de determinada geometría y en un dominio espectral definido, normalmente UV y visible. Esta medida resulta fácil de hacer si la luz incidente es monocromática, como es el caso de este trabajo. Las medidas actinométricas pueden ser absolutas -realizadas mediante equipos denominados radiómetros-. Sin embargo, el método más utilizado es, como en este caso, la actinometría química. Esta técnica se basa en la utilización de una sustancia de referencia, el actinómetro químico, cuyo rendimiento cuántico es bien conocido (Braun et al., 1986). En este trabajo se ha empleado como actinómetro químico el ferrioxalato de potasio. Dicho compuesto sufre una reacción química inducida por la luz cuyo rendimiento cuántico se encuentra tabulado, como se indica más adelante en este trabajo. De esta manera, la determinación de la conversión de los productos de la reacción produce una medida del total de fotones absorbidos por el actinómetro.

### *Reactivos para actinometría:*

La solución de ferrioxalato de potasio -actinómetro de Parker- (Braun, Maurette, Oliveros, 1986) se preparó, justo antes de su utilización, a partir de tres volúmenes de una solución acuosa 1.5M de oxalato de potasio ( $K_2C_2O_4$ ) y un volumen de una solución acuosa 1M de cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) en oscuridad, bajo una lámpara rojo rubí. El actinómetro se preparó de acuerdo con la siguiente reacción de síntesis:



El ferrioxalato precipitó, se recristalizó varias veces y se filtró para obtener los cristales. Luego el sólido fue secado en estufa de vacío Heraeus a 45°C durante 24 hs en oscuridad.

Primero se construyó una recta de calibración. Para ello, en un matraz de 25 mL se añadieron 2,5 mL de solución 1000 mg/L de 1,10-fenantrolina y 6,25 mL de solución buffer acético/acetato de sodio, midiendo la absorbancia a 510 nm de soluciones de concentración conocida de  $Fe^{2+}$ , como se presenta en la Figura 4.

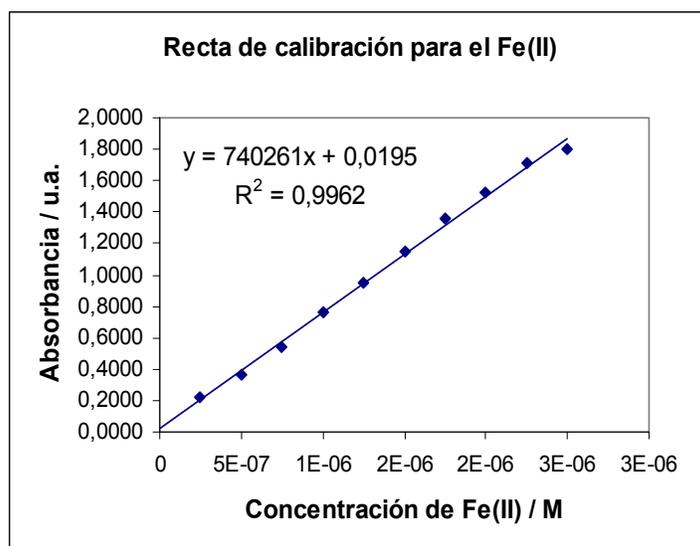


Figura 4: Recta de calibración para el Fe<sup>2+</sup>.

Luego, se preparó una solución  $6 \cdot 10^{-3}$  M de ferrioxalato de potasio que se ubicó en el reactor de laboratorio y se irradió con la lámpara UV de 6W. Se dejó un tiempo de 10 min para que la lámpara llegue al equilibrio térmico. Se tomaron muestras de 3 mL cada 3 min hasta 20min. Para evitar que la reacción continuara por acción de la luz ambiente se tomaron las siguientes precauciones: las muestras se colocaron en matraces de color ámbar y se realizó la medición a la brevedad. Cada muestra se colocó dentro de un matraz de 50 mL conteniendo 2 mL de solución acuosa de 1,10-fenantrolina de 1000 mg/L y 1mL de solución buffer de acético/acetato. También se preparó un blanco en un matraz de 50 mL conteniendo 2 mL de solución acuosa de 1,10-fenantrolina de 1000 mg/L y 1mL de solución buffer de acético/acetato y el actinómetro sin irradiar, a fin de usar como referencia para medir la absorbancia de la muestra irradiada.

La reacción fotoquímica global de una solución de ferrioxalato indica que cada mol de fotones incidentes convierte un mol de iones férricos en un mol de iones ferrosos, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Los iones Fe<sup>2+</sup> forman un complejo de color naranja con la 1,10-fenantrolina, cuya absorbancia a 510 nm se ha determinado espectrofotométricamente. Este método de dosaje es muy sensible: el valor del coeficiente de absortividad molar es de 11100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. (Braun, Maurette, Oliveros, 1986, p.69).

El hierro (II) reacciona con la 1,10 fenantrolina de la siguiente manera:



El complejo rojo naranja formado obedece la ley de Beer y a un pH ácido (2,9 -3,4), regulado con un buffer acético/acetato, asegura un rápido desarrollo de color. El complejo tiene un máximo de absorbancia a 510 nm.

El rendimiento cuántico  $\Phi$  de producción de iones ferrosos ha sido medido con precisión por actinometría absoluta a diferentes longitudes de onda y se encuentra tabulado (Braun, Maurette y Oliveros, 1986, p.70). Se ha tomado un valor  $\Phi$  de 1,25. El número de moles de Fe(II) se calcula por medio de la ecuación (4):

$$n_{Fe-fenantrolina} = \frac{Abs_{510nm} * V_3(mL) * V_1(mL)}{\epsilon_{510nm} * 10^3 * V_2(mL)} \quad (4)$$

donde:  $Abs_{510nm}$ : máximo de la absorbancia a 510 nm

$V_3$ : volumen del matraz (50 mL)

$V_1$ : volumen del reactor (3L)

$\epsilon_{510nm}$ : absortividad molar a 510 nm

$V_2$ : volumen de muestra extraído del reactor (3 mL)

## RESULTADOS

### 1) Orange II

Se han realizado ensayos de degradación de Orange II en el reactor de laboratorio, empleando el método espectrofotométrico descrito anteriormente.

Los resultados experimentales de concentración en función del tiempo para distintas concentraciones de  $TiO_2$ , se presentan en la Figura 5.

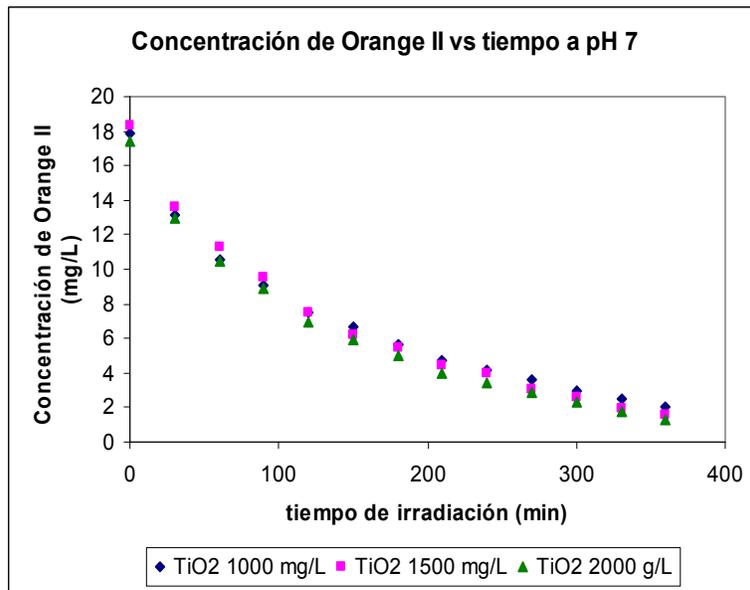


Figura 5: Concentración de Orange II vs. tiempo para diferentes concentraciones de  $TiO_2$

La ecuación cinética propuesta es:

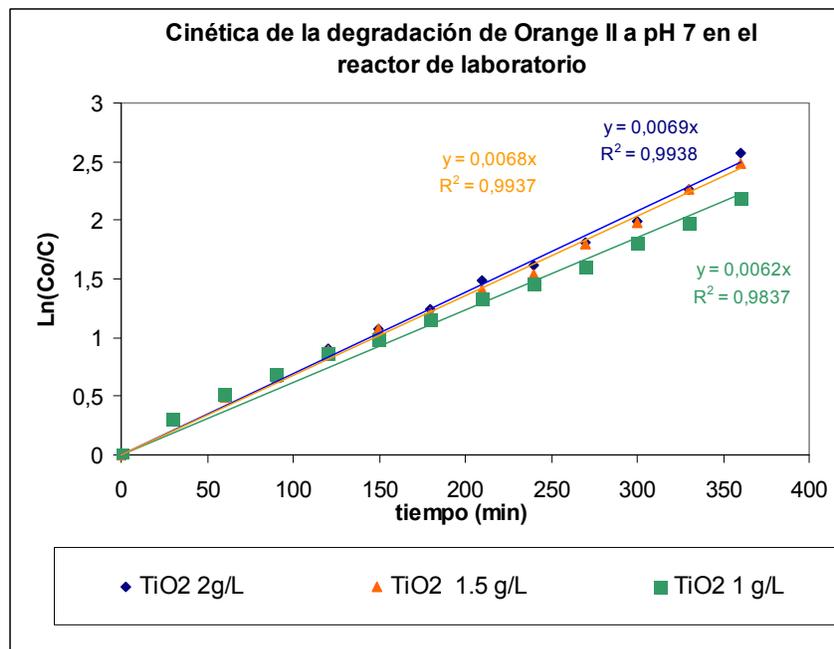
$$\frac{dC}{dt} = -k.C \quad (5)$$

Si se separan variables y se integra resultan las ecuaciones (6) y (7):

$$\int_{C_o}^C \frac{dC}{C} = -\int_0^t k.t \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k.t \quad (7)$$

En la Figura 6 se han graficado los valores de  $\ln(C_o/C)$  en función del tiempo para la degradación de Orange II para las concentraciones de  $TiO_2$  estudiadas de 1000, 1500 y 2000 mg/L.



**Figura 6:**  $\ln(C_o/C)$  en función del tiempo para distintas concentraciones de  $TiO_2$  a pH 7.

Se han obtenido rectas, lo cual permite afirmar que el orden observado de reacción es 1.

Además, para cada tiempo de irradiación se calculó la conversión ( $\chi$ ) como:

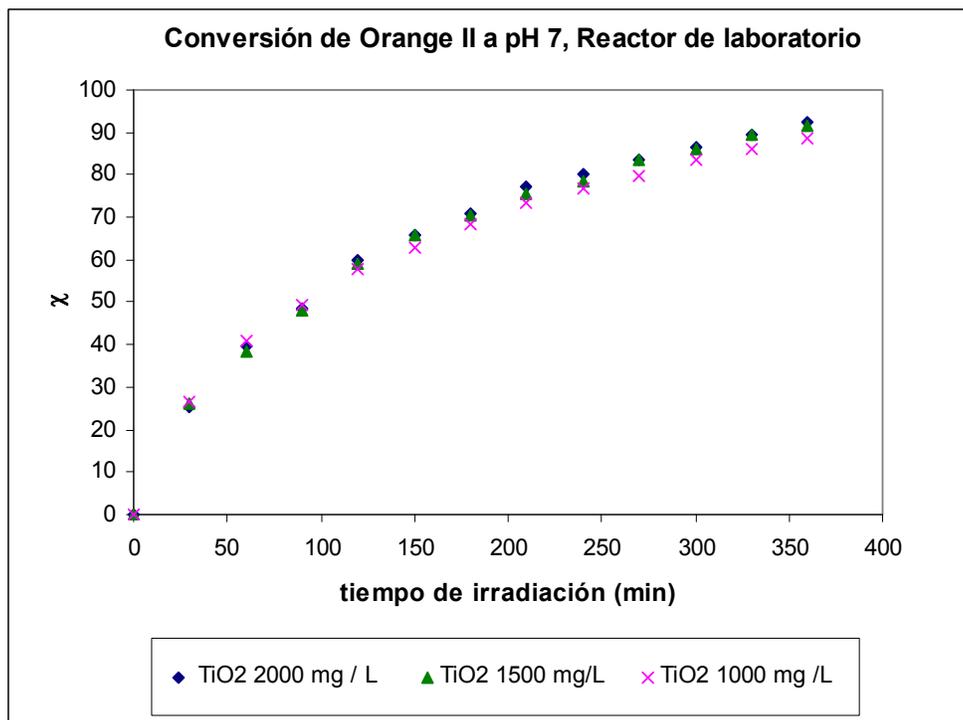
$$\chi = 100 * \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \quad (8)$$

$C_0$ : concentración inicial de Orange II.

$C_t$ : concentración de Orange II en el tiempo  $t$ .

En la oxidación fotocatalítica del Orange II se logra mineralizar el compuesto convirtiéndose a especies tales como:  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  (Lachheb et al., 2002) (Djaneye-Boundjou, G et al, 2012).

En la Figura 7 se graficó la conversión en función del tiempo a pH 7.



**Figura 7:** Conversión ( $\chi$ ) vs. tiempo de irradiación para distintas concentraciones de  $TiO_2$  a pH 7.

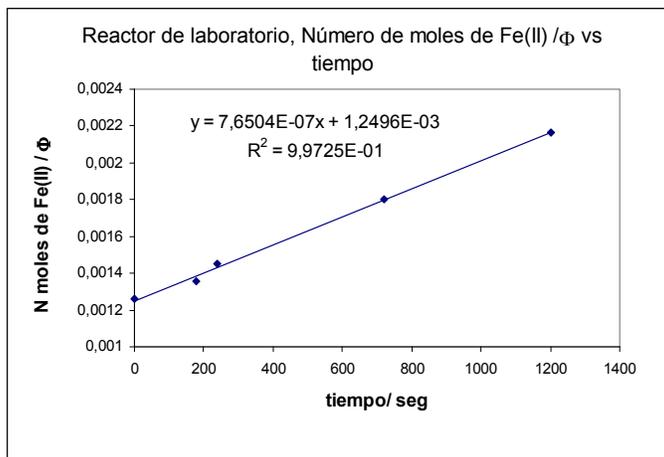
## 2) Actinometría

La potencia radiante  $I_0$  se define mediante la ecuación:

$$I_0 = \frac{n_{Fe-fenantrolina}}{\Phi * t} \quad (9)$$

Se ha graficado el cociente entre el número de moles de Fe(II) y el valor de  $\Phi$ , en función del tiempo de irradiación (Figura 8).

A partir de la pendiente de la recta de la Figura 8 se obtiene la intensidad de radiación de esta lámpara, que es de  $7,65 \cdot 10^{-7}$  Einstein/s, con una incertidumbre estimada de +/- 3%.



**Figura 8:** Número de moles de Fe(II)/  $\Phi$  en función del tiempo de irradiación para el reactor de laboratorio.

## DISCUSION

Existe una característica particular de los reactores fotocatalíticos que los distingue de los reactores convencionales debido a que, al ser todas las reacciones fotoquímicas activadas por la radiación, el conocimiento de la distribución espacial de ésta es indispensable, tanto para la obtención de expresiones cinéticas en reactores de laboratorio, como para el modelado y aplicaciones de reactores fotocatalíticos en otras escalas (piloto, planta).

En este artículo se presentan los resultados de las mediciones previas de las cuales se obtienen los datos experimentales que permitirán validar posteriormente el modelo. Se puso a punto la determinación espectrofotométrica del colorante modelo, Orange II. Se obtuvo una recta de calibración muy satisfactoria con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,9996$ . En los ensayos con el colorante se obtuvieron conversiones de 89%, 91,6% y 92,4%, al cabo de 360 min, para concentraciones de  $\text{TiO}_2$  de 1000, 1500 y 2000 mg/L, respectivamente. La cinética observada es de orden 1.

Por otra parte, para la medición actinométrica se construyó la curva de calibración de  $\text{Fe}^{2+}$  con un buen coeficiente de correlación ( $R^2 = 0,996$ ). La linealidad obtenida en la determinación actinométrica, con un coeficiente  $R^2$  de 0,997, permite inferir que la técnica fue exitosa; se obtuvo una intensidad de radiación de la lámpara de  $7,65 \cdot 10^{-7}$  Einstein/s.

Los resultados obtenidos en esta etapa del trabajo permitirán validar el modelo del reactor actualmente en desarrollo. Como resultados del modelo se espera obtener, entre otros, los siguientes criterios de diseño: 1) la intensidad de la radiación requerida por unidad de masa de contaminante removida por unidad de tiempo, para distintas concentraciones de fotocatalizador y 2) el tiempo de conversión para distintas geometrías.

*Agradecimientos.* Quisiéramos agradecer el subsidio UBACyT 20020100100406 por el apoyo financiero.

## REFERENCIAS

- Blesa, M., Ed. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogénea, Texto Colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, (2001) Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas.
- Braun, A.; Maurette, M. T y Oliveros, E., 1986. Technologie photochimique. Presses Politechniques romandes. ISBN 2-88074-095-9.
- Cassano, A. E., Alfano, O. M., 2000. Reaction Engineering Of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactor *Catalysis Today* 58, Issues 2-3, pp. 167-197.
- Djaneye-Boundjou, G., Amouzou, E., Kodom, T., Tchakala, I., Anodi, K., Bawa, L. M. , 2012. Photocatalytic Degradation Of Orange II Using Mesoporous TiO<sub>2</sub> (P25) And Fenton Reactive (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *International Journal of Environmental Science, Management and Engineering Research*. Vol. 1, pp. 91-96.
- Herrmann, J. M, 1999. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals And Applications To The Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today*, 1, pp. 115-129.
- Hoffmann, M. R, Martin, S.T., Choi, W. y Bahnemann, D. W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, pp. 69-96.
- <http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/prioritysubstances.pdf>
- <http://infoleg.mecon.gov.ar/infolegInternet/anexos/10000-14999/12830/texact.htm>
- <http://www.acumar.gov.ar/NormativaDB/ACUMAR/Resoluciones/res2007001.pdf>
- <http://www.derecho.uba.ar/academica/derecho-abierto/archivos/Ley-24051-Residuos-Peligrosos.pdf>
- <http://www.epw.senate.gov/water.pdf>
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. y Thurnauer, M. C. , 2003. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR. *J. Phys. Chem. B*, 107, pp. 4545-4549.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. y Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, pp. 402-417.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.-M. ,2002. Photocatalytic Degradation Of Orange II Using Mesoporous TiO<sub>2</sub> (P25) And Fenton Reactive (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, pp. 75-90.
- Li, G., Lv, L., Fan, H., Ma, J., Li, Y., Wan, Y. Y Zao, X. S., 2010. Effect of the agglomeration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. *Journal of Colloid & Interface Science*, 348, pp. 342-347.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q and Yates, Jr. J. T., 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.*, 95, pp. 735-758.
- Li Puma, G., Khor, J. N. y Brucato, A., 2004. Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticidas. *Environ. Sci. Technol.*, 38, pp. 3737-3745.
- Litter, M.I., 1999. Heterogeneous Photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, pp.89-114.
- Mills, A.; Lee S. K. J., 2002. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial application. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 152, pp. 233-247.
- Mu, Y., Yu, H., Zheng, J.-C., Zhang, S.-J., 2004. TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of Orange II with the presence of Mn<sup>2+</sup> in solution. *J. of Photochem. & Photobiol. A: Chem.*, 163, 311-316.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Jiménez, J. y Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, pp. 219-256.
- Salaices, M., Serrano, B. Y de Lasa, H. I., 2002. Experimental evaluation of photon absorption in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *Chemical Engineering Journal*, 90, pp. 219-229.
- Satuf, M. L., Pierrestegui, M. J., Rossini, L., Brandi, R. y Alfano, O. M., 2011. Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation. *Catalysis Today*, 161, pp. 121-126.
- Yaremko, Z. M., Tkachenko, N. H., Bellmann, C. Y Pich, A., 2006. Redispersion of TiO<sub>2</sub> particles in aqueous solutions. *Journal of Colloid & Interface Science*, 296, pp. 565-571