

INFLUENCIA DEL pH EN PROCESOS FOTO-FENTON UTILIZANDO Fe-PILCs COMO CATALIZADOR

pH INFLUENCE IN PHOTO-FENTON PROCESSES USING Fe-PILCs AS CATALYST

Carolina Noya, Andrea De León, Marta Sergio y Juan Bussi

Universidad de la República, Facultad de Química, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies,
Gral. Flores 2124, CP 11800 Montevideo - Uruguay
(e-mail: adeleon@fq.edu.uy)

Recibido: 21/12/2010 - Evaluado: 07/02/2011 - Aceptado: 07/03/2011

RESUMEN

En este trabajo se reporta la actividad catalítica de una arcilla pilareada con hierro (Fe-PILC) en la degradación de naranja de metilo mediante la técnica foto-Fenton heterogénea. Se prepararon Fe-PILCs a partir de una arcilla natural empleando diferentes temperaturas de calcinación: 350°C y 500°C. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por análisis termogravimétrico y adsorción de nitrógeno, no observándose diferencias significativas de sus parámetros texturales (área específica y volumen de poros). Se estudió la influencia del pH del medio en el proceso catalítico y se verificó que la remoción de naranja de metilo fue efectiva a pH 3 pero no a pH 6. Este comportamiento puede explicarse por cambios en la polaridad de la molécula del colorante que afectan su adsorción sobre la arcilla. A pH 3 se estudió además la influencia de diferentes factores sobre el proceso catalítico.

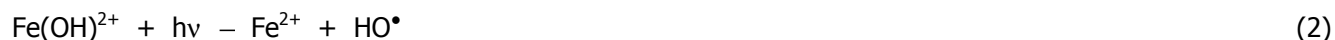
ABSTRACT

Catalytic activity of an iron pillared clay (Fe-PILCs) in the heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange is reported. Fe-PILCs were prepared from a natural clay using different calcination temperatures: 350°C y 500°C. The resulting solids were characterized by thermogravimetric analysis and nitrogen adsorption. No significant differences were observed for textural parameters (specific surface area and pore volume). The influence of the medium's pH on the catalytic process was studied and it was observed that the removal of methyl orange was successful at pH 3 but not at pH 6. This fact can be explained by changes in the polarity of the dye molecule that affects the dye adsorption on the clay. At pH 3, the influence of different parameters involved in the catalytic process was studied.

Palabras clave: foto-Fenton heterogéneo; arcillas pilareadas con hierro; catalizador; naranja de metilo
Keywords: heterogeneous photo-Fenton; iron pillared clays; catalyst; methyl orange

INTRODUCCIÓN

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) permiten la mineralización completa de la materia orgánica y en particular de compuestos persistentes, como pesticidas o colorantes que no pueden ser removidos por procesos convencionales. Los POAs operan a temperatura ambiente y presión atmosférica con generación de radicales, principalmente HO•, cuyo alto poder oxidante permite la progresiva degradación de la materia orgánica. Entre los POAs se encuentra el proceso foto-Fenton en el que la generación de radicales HO• tiene lugar a partir de la descomposición de H₂O₂ catalizada por una sal de hierro en presencia de luz UV, de acuerdo a las reacciones indicadas en las ecuaciones 1 y 2 (Pignatello et al., 1999; Pérez et al., 2002; Bossmann et al., 1998).



Al igual que en otros procesos catalíticos, en los procesos foto-Fenton se ha planteado la alternativa de utilizar el catalizador inmovilizado sobre sólidos, lo que facilita su recuperación y reutilización. Es así que han surgido los procesos foto-Fenton heterogéneos en los que se ha estudiado el uso de distintos materiales sólidos como soporte de compuestos de hierro: arcillas sintéticas como la Laponita (Feng et al., 2003), materiales porosos como resinas y zeolitas, y óxidos de hierro como la hematita entre otros (Liou et al., 2005; Noorjahan et al., 2005; Ramirez et al., 2007).

Las arcillas son abundantes en la naturaleza y de bajo costo, lo que sumado a sus propiedades fisicoquímicas, tanto en estado natural como modificado, ha favorecido su uso en diferentes aplicaciones. Entre los tratamientos utilizados para su modificación se destaca el pilareado que fue introducido por Brindley y Sempels (1977) y Lahav et al. (1978), y se basa en el intercambio de los cationes del espacio interlamilar de la arcilla por polioxocaciones metálicas voluminosas y su posterior tratamiento térmico. Este tratamiento conduce a materiales microporosos de elevada área específica conocidos como arcillas pilareadas (PILCs), en las que los óxidos formados actúan como pilares entre las láminas.

Se ha reportado el uso de arcillas pilareadas con oxocaciones de hierro (Fe-PILCs) como catalizadores en procesos foto-Fenton aplicados a la mineralización en solución acuosa de colorantes azo, Orange II (Feng et al., 2006; Li et al., 2006) y Acid Black 1 (Sum et al., 2005), y a la remoción de fenol (Timofeeva et al., 2005; Iurascu et al., 2009).

En trabajos anteriores se reportó la preparación de Fe-PILCs a partir de una arcilla natural usando dos fracciones de distinto tamaño de partícula y se evaluó la actividad catalítica de los sólidos en la decoloración de soluciones acuosas de azul de metileno (AM). Los resultados mostraron que los catalizadores presentan actividad en la remoción y degradación del colorante en distintas condiciones experimentales. Se verificó que los mayores porcentajes de degradación se corresponden con la mayor capacidad de la Fe-PILC para adsorber el colorante y la escasa influencia del pH sobre la velocidad del proceso a pH entre 3 y 6 (De León et al., 2007; 2008).

Con el propósito de profundizar en el conocimiento acerca del comportamiento de las Fe-PILCs en procesos foto-Fenton, se ha considerado necesario extender el estudio a la degradación de otros compuestos, resultando de particular interés los que presentan diferencias apreciables de polaridad en el rango de pH estudiado. En tal sentido resulta adecuado estudiar la degradación de naranja de metilo (NM) debido al débil carácter ácido-base, con un pK_a de 3,7 cuya estructura en función del pH se muestra en la Figura 1.

La Figura 2 muestra el espectro de absorción UV-Visible del colorante en solución acuosa en función del pH según Oakes y Gratton (1998). Se observa un pico ancho de absorción alrededor de los 465 nm que es típico de los azobencenos sustituidos. La ubicación de este pico es independiente del pH en el rango de 5 a 11, pero a

medida que aumenta la acidez del medio el compuesto se protona como se muestra en la Figura 1, y el pico se corre a longitudes de onda mayores.

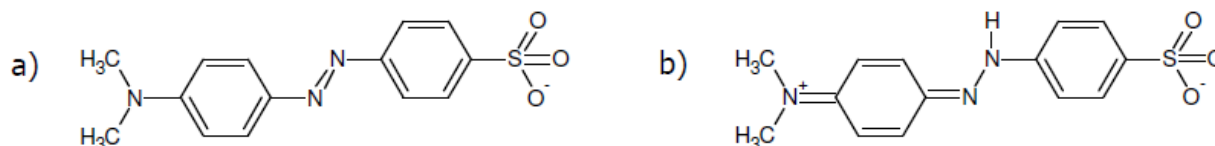


Fig. 1: Estructura del naranja de metilo. a) pH básico b) pH ácido.

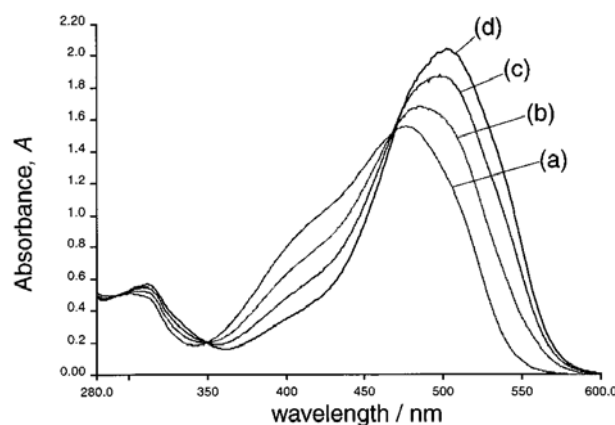


Fig. 2: Espectro de absorción de naranja de metilo (a) pH=9,6 (b) pH=3,6 (c) pH=3 (d) pH=1,9 (Oakes y Gratton, 1998) - Reproducido con permiso de The Royal Society of Chemistry.

En este trabajo se reporta el estudio de la degradación de NM en soluciones acuosas de distinto pH, mediante la técnica foto-Fenton utilizando como catalizador Fe-PILCs preparadas a partir de una arcilla natural.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de Fe-PILCs

Para la preparación de los catalizadores se utilizó una arcilla montmorillonítica extraída del yacimiento de Bañado de Medina, Uruguay, y que se caracteriza por su color rojizo. La arcilla fue secada en estufa, molida en mortero y se seleccionó por tamizado la fracción con tamaño de partícula comprendido entre 250 μm y 450 μm .

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo mediante el intercambio iónico de la arcilla con una solución acuosa 0,04 M del complejo de hierro $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ preparado según el procedimiento descrito por Yamanaka et al. (1984). El intercambio iónico se efectuó agregando la solución del agente pilareante a una suspensión de arcilla en agua destilada al 10% (w/w) termostatazada a 35°C, hasta lograr una relación de 5,4 mmol Fe/g arcilla. La suspensión obtenida se dejó envejecer a temperatura ambiente 16 h bajo agitación y luego 72 h en reposo. La arcilla intercambiada se separó por filtración, se lavó repetidamente con agua desionizada y se secó en estufa a 60°C.

Muestras de la arcilla intercambiada se calcinaron durante 2 h a 350°C y a 500°C, temperaturas seleccionadas a partir de los resultados del análisis termogravimétrico, para obtener los catalizadores C-350 y C-500, AVANCES EN CIENCIAS E INGENIERÍA (ISSN: 0718-8706)

respectivamente. Se utilizó un horno Carbolite CTF-12/65/550, atmósfera de aire y una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Caracterización de Fe-PILCs

El análisis termogravimétrico (ATG) de la arcilla y de la arcilla intercambiada con el complejo de hierro se realizó en un equipo Shimadzu TGA-50, usando cápsula de Pt, atmósfera de aire con flujo de 50 mL/min y calentamiento desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de 5°C/min.

Para la arcilla y los catalizadores C-350 y C-500 se determinaron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) en un equipo volumétrico de adsorción de gases, Quantachrome Autosorb-1, opción microporos. Las muestras fueron previamente desgaseadas a vacío a 250°C hasta una presión residual menor a 10^{-4} mbar. A partir de los datos de adsorción se determinó el área específica utilizando el modelo BET (S_{BET}) (Gregg y Sing, 1982). El volumen específico total de poros (V_{Total}) se calculó a partir de la adsorción a 0,954 de P/P_0 , convertida en volumen de líquido tomando para la densidad del nitrógeno adsorbido el valor de 0,808 g/cm³. El volumen específico de microporos ($V_{\mu p}$) se determinó usando el modelo Dubinin-Radushkevich (Rouquerol et al., 1999).

Reactor fotocatalítico

Se utilizó un reactor batch constituido por un tubo de vidrio borosilicato provisto en el extremo inferior de un tapón de vidrio sinterizado, a través del cual se insufla aire comprimido que permite mantener en suspensión el catalizador. El flujo de 500 mL/min se controló con un medidor-controlador de flujo másico, Omega FMA 1412. La radiación se suministró a través de cuatro tubos Phillips TLD 18 W (máximo del espectro en 360nm) distribuidos simétricamente alrededor del reactor. La temperatura de reacción se ajustó a 19°C +/-1°C mediante un refrigerante en U ubicado en el centro del reactor.

Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de las Fe-PILCs en procesos foto-Fenton se evaluó a partir de la remoción de NM en solución acuosa a pH 3 y a pH 6, como se indica:

- Foto-Fenton pH 3: solución 0,2 mM en NM y 10 mM en H₂O₂, 0,4 g de catalizador, radiación UV, a pH=3.
- Foto-Fenton pH 6: solución 0,2 mM en NM y 10 mM en H₂O₂, 0,4 g de catalizador y radiación UV, a pH=6.

Se realizaron ensayos complementarios para evaluar la contribución de diferentes procesos a la remoción del NM en solución, como se indica a continuación:

- Fenton pH 3: solución 0,2 mM en NM y 10 mM en H₂O₂, 0,4 g de catalizador, a pH=3.
- NM/UV/pH=3 y NM/UV/pH=6: solución 0,2 mM de NM, radiación UV, a pH=3 y pH=6 respectivamente, para evaluar la contribución de la fotólisis directa del colorante.
- NM/catalizador/pH=3: solución 0,2 mM de NM, 0,4 g de catalizador, a pH=3, para evaluar la contribución de la adsorción del colorante sobre el catalizador.
- NM/H₂O₂/UV/pH=3: solución 0,2 mM en NM y 10 mM en H₂O₂, radiación UV, a pH= 3, en ausencia de catalizador.

El NM en solución se cuantificó a partir de medidas de absorbancia en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-1201V. Las medidas se realizaron a 489 nm para medios a pH 3 y a 464 nm para medios a pH 6, por ser éstas las longitudes de onda en que se observan los máximos de absorción a dichos pH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se presenta el resultado del análisis termogravimétrico para la arcilla natural. Se observa una pérdida de masa importante entre temperatura ambiente y 130°C, debida a la pérdida de agua débilmente

ligada a la estructura que representa un 7,9% de la masa inicial. En la derivada (DTG) se observa además un pico entre 390°C y 500°C que puede ser atribuido a la transformación de compuestos de Fe(III) (Hatakeyama y Liu, 1998) presentes en la arcilla natural. El pico en el entorno de los 700°C corresponde a la deshidroxilación del mineral montmorillonítico.

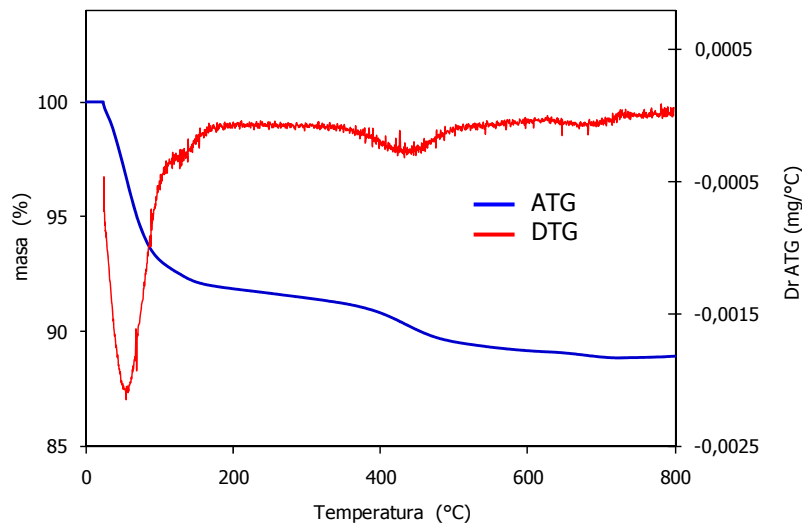


Fig. 3: Termograma para la arcilla natural.

En la Figura 4 se presenta el resultado del análisis termogravimétrico para la arcilla intercambiada con el complejo de hierro. La pérdida de masa entre temperatura ambiente y 120°C, debida a la pérdida de agua débilmente ligada a la estructura, representa un 5,9% de la masa inicial. A temperaturas superiores la derivada presenta un pico en el rango comprendido entre 220°C y 270°C. Este pico no está presente en el termograma de la arcilla natural y se adjudica a la descomposición del complejo de hierro incorporado en el intercambio que da lugar a la formación del correspondiente óxido, conformando los pilares entre las láminas de arcilla. El pico entre 360°C y 500°C se corresponde con el observado en el termograma de la arcilla natural.

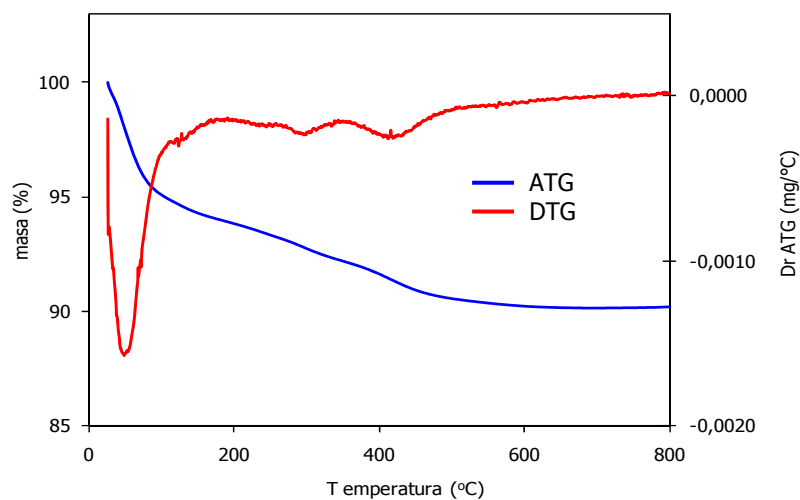


Fig. 4: Termograma para la arcilla intercambiada

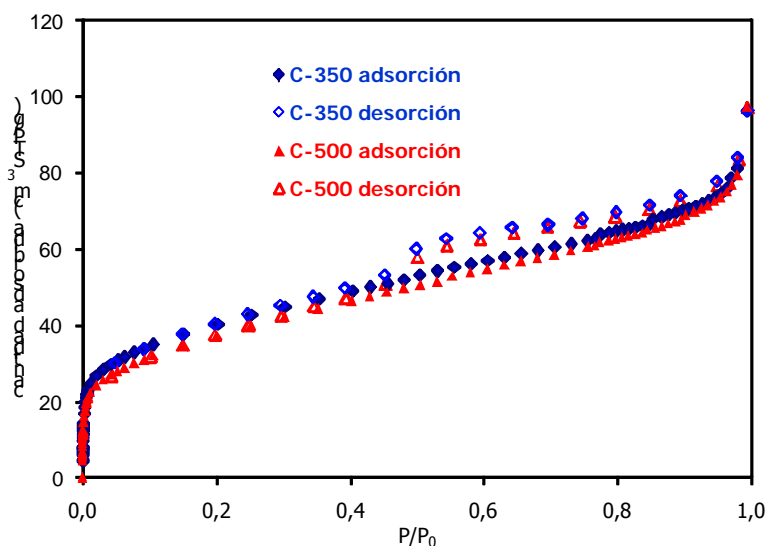


Fig. 5: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores.

En función de estos resultados se seleccionaron las temperaturas de calcinación: 350°C, temperatura a la cual se han formado los pilares de hierro y 500°C, temperatura a la cual se ha producido la transformación de las especies de hierro presentes en la estructura de la arcilla natural.

En la Figura 5 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para C-350 y C-500. En ambos casos la isoterma puede ser clasificada como Tipo IV, con un escaso ciclo de histéresis.

Para los catalizadores C-350 y C-500 se observa una importante adsorción a bajas presiones relativas, característico de sólidos microporosos. El crecimiento gradual de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias indicativo de adsorción en mesoporos, se adjudica a la adsorción en el espacio entre las partículas laminares del sólido, lo que estaría de acuerdo con el pequeño ciclo de histéresis de ramas paralelas, tipo H4 que cierra a presión relativa cercana a 0,4 (Rouquerol et al., 1999).

En la Tabla 1 se resumen los parámetros texturales determinados a partir de los datos de adsorción de nitrógeno para la arcilla y los catalizadores. Se observa que el pilareado provoca un incremento significativo de los mismos, área BET y volumen de microporos resultan 4,5 veces mayores, en tanto el volumen total de poros duplica al de la arcilla de partida. No se observan diferencias significativas entre los valores obtenidos para C-350 y para C-500. Para ambos catalizadores el volumen específico de microporos representa aproximadamente el 50% del volumen específico total de poros, confirmando que la arcilla ha sido pilareada.

Tabla 1: Parámetros estructurales de la arcilla y los catalizadores.

Parámetro	Catalizador		
	Arcilla	C-350	C-500
S _{BET} (m ² /g)	29	139	130
V _{μp} (cm ³ /g)	0,011	0,059	0,054
V _{Total} (cm ³ /g)	0,050	0,115	0,114

En las Figuras 6 y 7 se presentan los resultados de los ensayos catalíticos para los catalizadores C-350 y C-500 respectivamente.

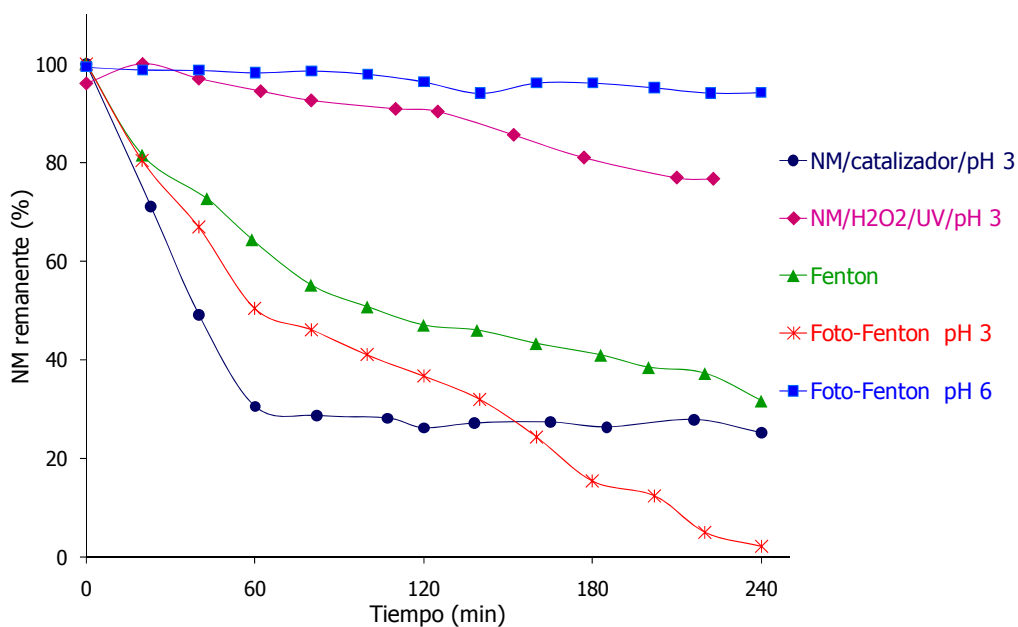


Fig. 6: Remoción de naranja de metilo en solución acuosa con el catalizador C-350 en diferentes condiciones de ensayo.

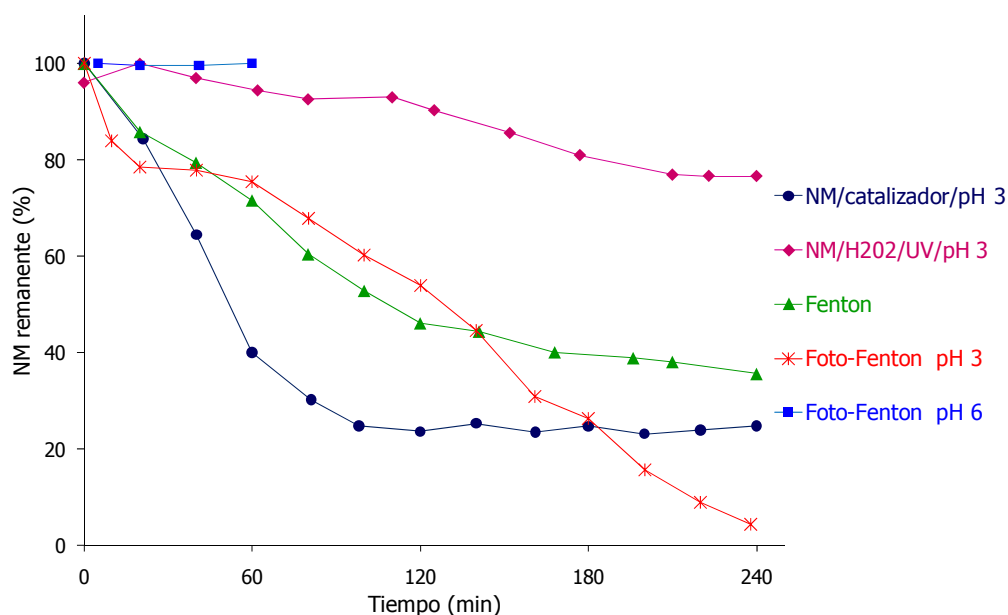


Fig. 7: Remoción de naranja de metilo en solución acuosa con el catalizador C-500 en diferentes condiciones de ensayo.

La fotólisis directa del colorante fue evaluada a la longitud de onda de las lámparas utilizadas para la irradiación (máximo de emisión en 360 nm) mediante los ensayos NM/UV/pH=3 y NM/UV/pH=6. A ambos valores de pH y hasta 240 min de irradiación, la concentración de NM en solución permaneció prácticamente incambiada. De esta forma se descarta que la radiación absorbida por el NM a dicha longitud de onda (Figura 2) provoque procesos fotoquímicos que conduzcan a la descomposición del colorante.

Los resultados de los ensayos de adsorción (NM/catalizador/pH=3) muestran para los catalizadores C-350 y C-500 una disminución importante de la concentración de NM en solución, alcanzándose el equilibrio de adsorción a los 60 min y 100 min respectivamente. Para ambos catalizadores la cantidad de NM que permanece en solución al alcanzar el equilibrio representa aproximadamente el 25% de la concentración inicial. Estos resultados sugieren una similar capacidad de adsorción de ambos catalizadores para el NM, lo cual estaría en concordancia con los similares valores de sus parámetros texturales (Tabla 1).

El ensayo foto-Fenton a pH 6 para el catalizador C-350 muestra que la cantidad de NM en solución no cambia en 4 h. El ensayo en iguales condiciones para el catalizador C-500 se suspendió luego de transcurrida 1 h dado que no se verificó remoción del colorante en ese tiempo. En tanto la remoción de NM del medio de reacción puede tener lugar como consecuencia de la adsorción y/o de la degradación catalítica del colorante sobre la superficie del catalizador, los resultados de estos ensayos indican que ninguno de los dos fenómenos tuvo lugar a pH 6.

Los ensayos Fenton a pH 3 muestran que la remoción de NM a las 4 h alcanza valores cercanos a los del ensayo de adsorción. Sin embargo a tiempos intermedios se observa una menor velocidad de remoción del colorante respecto a la alcanzada en los ensayos de adsorción. Ello puede atribuirse a la competencia del H_2O_2 por los sitios activos del sólido, lo que disminuye la velocidad de adsorción del colorante. Los resultados no permiten concluir sobre la contribución de los mecanismos típicos del proceso Fenton a la remoción de NM en el tiempo de ensayo, que de existir permitirían alcanzar niveles de remoción superiores a los logrados únicamente por adsorción.

Los ensayos foto-Fenton a pH 3 muestran a tiempos cortos una velocidad de remoción menor a la lograda en la adsorción (NM/catalizador/pH=3), que como se ha mencionado puede explicarse por la competencia del H_2O_2 por los sitios activos del catalizador. Sin embargo en este caso a tiempos mayores la remoción del colorante sobrepasa los valores del equilibrio de adsorción y llega a ser prácticamente total al término de 4 h. Ello deja en evidencia la existencia de mecanismos de reacción mediante los que el colorante adsorbido se degrada debido a la presencia de radicales HO^\bullet formados a partir del H_2O_2 en presencia del hierro inmovilizado (Feng et al., 2003; De León et al., 2007). Al igual que en los procesos Fenton homogéneos, la luz contribuye al aumento de la velocidad de degradación del colorante, participando en la fotorreducción de complejos de Fe^{3+} con formación directa de radicales HO^\bullet .

La mayor eficiencia del proceso foto-Fenton heterogéneo (catalizador, H_2O_2 y radiación UV) a pH 3 también se aprecia si se compara estos resultados con los obtenidos en el ensayo realizado en ausencia de catalizador (NM/ H_2O_2 /UV/pH=3), que conduce a una remoción del colorante de tan sólo un 25% en las 4 h de reacción.

Los resultados evidencian que la remoción de NM en solución acuosa en condiciones foto-Fenton heterogéneo está fuertemente afectada por el pH del medio. Esto difiere de lo reportado para la degradación de azul de metileno en condiciones foto-Fenton, en la que no se observan diferencias significativas en experiencias realizadas a valores de pH entre 3 y 6 (De León et al., 2008). El NM tiene un $pK_a = 3,7$ que provoca un cambio de polaridad de la molécula en el rango de pH estudiado. A pH ácido la especie predominante presenta carga positiva (Figura 1) lo que explicaría su adsorción sobre las láminas negativamente cargadas de las Fe-PILCs y su degradación fotocatalítica. En cambio a pH 6 sólo presenta carga negativa por lo que no se adsorbe sobre la superficie de las Fe-PILCs y la catálisis no es efectiva en su degradación. A diferencia del NM, para el azul de metileno con carga positiva (Figura 8) e independiente del pH en el rango de trabajo estudiado, no se observó influencia de este parámetro en la adsorción y actividad catalítica de las Fe-PILCs en condiciones foto-Fenton.

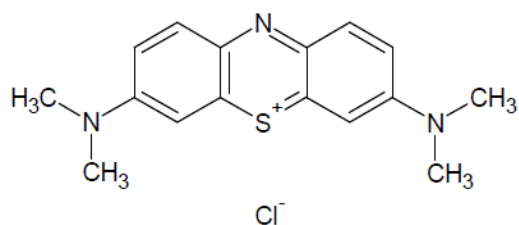


Fig. 8: Estructura del azul de metileno.

A efectos de una mejor visualización del efecto de la temperatura de calcinación empleada en la síntesis de los catalizadores, en la Figura 9 se muestran los resultados de ensayos de adsorción (NM/catalizador/pH=3) y foto-Fenton a pH 3 realizados con cada uno. Se observa que la velocidad inicial de adsorción es mayor para el catalizador C-350 pero que rápidamente se aproxima a la velocidad lograda por el C-500. Se diferencian además en el tiempo en que se alcanza el equilibrio de adsorción como se mencionó anteriormente.

En el ensayo foto-Fenton a pH 3, tanto con el catalizador C-350 como con el C-500, al cabo de 4 h se logra la remoción prácticamente total del NM en solución. Sin embargo en un amplio intervalo de tiempo (entre 20 min y 200 min) se observa un mejor desempeño del catalizador C-350, lo cual es atribuido a una menor competencia del H₂O₂ por los sitios activos del catalizador, que fue observado también en la degradación del azul de metileno (De León et al., 2008). Estos resultados muestran que la mayor temperatura de calcinación empleada en la preparación de C-500, si bien no altera significativamente las propiedades estructurales ni la capacidad de adsorción de NM, conllevaría cambios a nivel superficial que alteran la afinidad relativa del H₂O₂ respecto al NM por los sitios activos del catalizador. Esto ocasiona una disminución en la velocidad de remoción del NM mediante el proceso foto-Fenton aunque no impide su remoción prácticamente total.

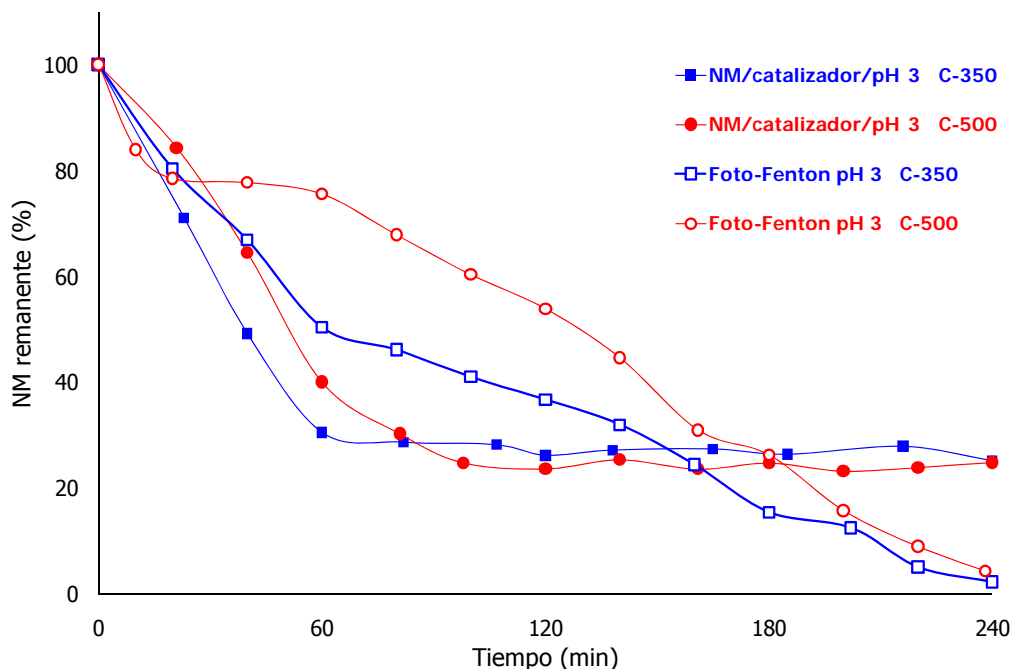


Fig. 9: Remoción de naranja de metilo en solución acuosa con los catalizadores C-350 y C-500 a pH 3.

CONCLUSIONES

Los catalizadores Fe-PILCs preparados a partir de una arcilla montmorillonítica natural mostraron actividad catalítica en la remoción y degradación del colorante naranja de metilo en solución acuosa en condiciones de reacción tipo foto-Fenton.

La temperatura de calcinación no produjo cambios significativos en los parámetros texturales de los catalizadores obtenidos pero sí en la velocidad de remoción y degradación de NM a pH 3.

La actividad depende fuertemente del pH del medio debido al equilibrio ácido-base que altera la polaridad del naranja de metilo así como la cantidad adsorbida sobre la superficie del catalizador. A pH 6, la adsorción del colorante es prácticamente nula, así como su degradación por mecanismos foto-Fenton. Sin embargo, en iguales condiciones pero a pH 3, su remoción es prácticamente total con ambos catalizadores.

REFERENCIAS

- Bossmann, S.H.; Oliveros, O.; Gob, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.P.; Payawan, L.; Straub, M.; Worner, M.; Braun, A.M. (1998); *New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Radicals*. Journal of Physical Chemistry: 102, 5542-5550.
- Brindley, G.M.; Sempels, R.E. (1977); *Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites*. Clay Minerals: 12, 229-237.
- De León, M.A.; Bussi, J.; Sergio, M.G. (2007); *Mineral montmorillonítico modificado con Fe y estudio de su actividad en procesos foto-Fenton*. Proceedings del XV Congreso Argentino de Catálisis y 4º Congreso de Catálisis del MERCOSUR, La Plata. ID-074.
- De León, M.A.; Castiglioni, J.; Bussi, J.; Sergio, M.G. (2008); *Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process*. Catalysis Today: 133-135, 600-605.
- Feng J.; Hu, X.; Yue, P.L.; Zhu, H.Y.; Lu G.Q. (2003); *A Novel Laponite Clay-based Fe Nanocomposite and Its Photo-catalytic Activity in Photo-assisted Degradation of Orange II*. Chemical Engineering Science: 58, 679-685.
- Feng, J.; Hu, X.; Yue, P.L. (2006); *Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst*. Water Research: 40, 641-646.
- Gregg S.J.; Sing, K.S.W. (1982); *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2ª ed. London, Academic Press, pp. 49.
- Hatakeyama, T.; Liu, Z. (1998); *Handbook of thermal analysis*. England, John Wiley & Sons Chichester, pp. 251-256.
- Iurascu, B.; Siminiceanu, I.; Vione, D.; Vicente, M.A.; Gil, A. (2009); *Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite*. Water Research: 43, 1313-1322.
- Lahav, N.; Shani, V.; Shabtai, J. (1978); *Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite*. Clays and Clay Minerals: 26, 107-115.
- Li, Y.; Lu, Y.; Zhu, X. (2006); *Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron*. Journal of Hazardous Materials: 132, 196-201.
- Liou, R.M.; Chen, S.H.; Hung, M.Y.; Hsu C.S.; Lai, J.Y. (2005); *Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of in aqueous solution*. Chemosphere: 59, 117-125.

Noorjahan, M.; Kumari, V.D.; Subrahmanian, M.; Panda, L. (2005); *Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental: 57, 291-298.

Oakes, J.; Gratton, P. (1998); *Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and a substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution*, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions: 2(12), 2563-2568. <http://dx.doi.org/10.1039/a807272h>

Pérez, M.; Torrades, F.; García-Hortal, J.A.; Doménech, X.; Peral, Y. (2002); *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. Applied Catalysis B: Environmental: 36, 63-74.

Pignatello, J.J.; Liu, D.; Huston, P. (1999); *Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction*. Environmental Science & Technology: 33, 1832-1839.

Ramirez, J.H.; Maldonado-Hodar, F.J.; Perez-Cadenas, A.F.; Moreno-Castilla, C.; Costa, C.A.; Madeira, L.M. (2007); *Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts*. Applied Catalysts B: Environmental: 75, 312-323.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. (1999); *Adsorption by Powders & Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*. London, Academic Press, pp. 110, 204, 375.

Sum, O.S.N.; Feng, J.; Hu, X.; Yue, P.L. (2005); *Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst*. Topics in Catalysis: 33, 233-242.

Timofeeva, M.N.; Khankhasaeva, S.T.; Badmaeva, S.V.; Chuvilin, A.L.; Burgina, E.B.; Ayupov, A.B.; Pachenko, V.N.; Kulikova, A.V. (2005); *Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron containing clays*. Applied Catalysis B: Environmental: 59(3-4), 243-248.

Yamanaka, S.; Doi, T.; Sako, S.; Hattori, M. (1984); *High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite*. Materials Research Bulletin: 19, 161-168.

