

HIDRODESMETALIZACIÓN DE LA FTALOCIANINA TETRASULFÓNICA ÁCIDA DE NÍQUEL (II) EN MEDIO ACUOSO EMPLEANDO LOS CATALIZADORES DE NiMo/Al₂O₃ Y CoMo/Al₂O₃ BAJO RADIACIÓN MICROONDAS

Lorean MADRIZ^{1*}, Hermes CARRERO², José Ramón DOMÍNGUEZ³ y Ronald VARGAS⁴

¹ Laboratorio de Análisis Orgánico y Catálisis. Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar, Apartado Postal 89000, Caracas 1080 A, Venezuela

² Laboratorio de Electroanálisis. Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar, Apartado Postal 89000, Caracas 1080 A, Venezuela

³ Laboratorio de Espectroscopía Atómica. Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar, Apartado Postal 89000, Caracas 1080 A, Venezuela

⁴ Laboratorio de Electroquímica. Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar, Apartado Postal 89000, Caracas 1080 A, Venezuela

*Autor responsable: lmadriz@usb.ve

(Recibido noviembre 2012, aceptado mayo 2013)

Palabras clave: colorantes, ftalocianina, microondas, catalizadores

RESUMEN

Se realizó la hidrodsmetalización de una ftalocianina soluble en agua perteneciente a la familia de colorantes empleados en las industrias textiles, ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II), utilizando radiación microondas en presencia de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃. Los resultados obtenidos fueron de 98 y 97 % para cada catalizador respectivamente, en un tiempo de tratamiento de 10 minutos, logrando retener una cantidad del metal en el catalizador y también la conversión de la ftalocianina a N,N-dimetil octanamina, compuesto con propiedades surfactantes y antisépticas.

Key words: dyes, phthalocyanine, microwave, catalysts

ABSTRACT

Hydrodemetallization of water soluble phthalocyanine belonging to the family of dyes used in the textile industry, nickel (II) phthalocyanine tetrasulfonic acid, was performed using microwave radiation in the presence of NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts. The results were 98 and 97 % for each catalyst, respectively, by a treatment time of 10 minutes, achieving the retention of an amount of metal in the catalyst and also the conversion of the phthalocyanine to N, N-dimethyl octanamine, which has surfactant and antiseptic properties.

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas la remoción del color en los desechos de industrias textiles ha interesado a los investigadores debido a que los colorantes empleados presentan cierta toxicidad y algunos han resultado ser cancerígenos (Osugi *et al.* 2005, Rauf *et al.* 2009). Estos colorantes constituyen una gran parte de los procesos cotidianos, el teñido de ropa y sus accesorios, muebles, zapatos, etc. (Rauf *et al.* 2009). Entre ellos se encuentran las ftalocianinas, especialmente las metálicas, las cuales presentan una estructura compleja resistente a la biodegradación (Reemtsma *et al.* 2001, Rajeshwar *et al.* 2008), y son macromoléculas con estabilidad térmica, conductividad eléctrica, fotoconductividad y actividad catalítica elevadas (Kalsoom *et al.* 2012). Las ftalocianinas, además de ser empleadas como colorantes textiles, tienen aplicaciones potenciales en muchas otras áreas, tales como en las tintas de impresión, catálisis, dispositivos de visualización, almacenamiento de datos, sensores químicos, celdas solares, la terapia fotodinámica del cáncer, dispositivos orgánicos emisores de luz y en nanofotónica (Kalsoom *et al.* 2012).

Entre los procedimientos reportados para remover los colorantes de los efluentes se encuentran la adsorción sobre carbón activado, la ultrafiltración, la ósmosis inversa, la ozonación, la biodegradación, la fotocatalisis, la fotoelectrocatalisis, y otros procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) como el proceso Fenton. En todos ellos la generación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) lleva a las moléculas por un mecanismo de reacciones consecutivas hasta lograr su mineralización completa ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ácidos minerales}$) (Reemtsma *et al.* 2001, Osugi *et al.* 2005, 2006, Rajeshwar *et al.* 2008, Kalsoom *et al.* 2012). Otro proceso reportado es el empleo de radiación de alta energía (radiación gamma y haz de electrones), la cual induce la degradación del colorante intensificando el efecto mediante los productos generados de la radiólisis del agua (H_2 , H_2O_2 , H^+ , OH^- , e^- hidratado, OH^\bullet y H^\bullet) (Rauf *et al.* 2009). Todos los métodos mencionados involucran rutas tanto de oxidación como de reducción y pueden requerir de tiempos relativamente largos para llevarse a cabo ($t_{1/2}$ entre 15 y 30 minutos), además algunos de ellos requieren de costos de operación elevados (Reemtsma *et al.* 2001, Osugi *et al.* 2005, 2006, Rajeshwar *et al.* 2008, Rauf *et al.* 2009, Kalsoom *et al.* 2012). Adicionalmente a la dificultad de remover el color de los efluentes contaminados, éstos también pueden presentar una cantidad de metales que podrían sobrepasar los límites permitidos de acuerdo con las regulaciones ambientales, por lo cual es importante

aplicar el tratamiento adecuado para la remoción del metal (Osugi *et al.* 2005).

Todas estas limitaciones tanto técnicas como económicas han llevado a los investigadores a proponer rutas alternativas para lograr resultados eficientes bajo condiciones menos demandantes, no sólo con la finalidad de descontaminar los efluentes industriales sino también con el objetivo de convertir los compuestos que afectan los cuerpos acuáticos en material útil para otras aplicaciones. En investigaciones previas (Madriz *et al.* 2013), se llevó a cabo la hidrodismetalización de una ftalocianina en microemulsión mediante el hidrotatamiento catalítico bajo radiación microondas, obteniendo buenos resultados. Este procedimiento no había sido aplicado para el tratamiento de ftalocianinas, pero haciendo analogía con otros compuestos corrinoides como las porfirinas, las cuales han sido ampliamente evaluadas en hidrotatamiento catalítico de petróleo, se podría permitir la hidrogenación inicial de la sal tetrasódica de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II). De esta manera se formarían especies precursoras que posteriormente sufrirían reacciones de división del anillo depositando el metal en la superficie del catalizador (Rana *et al.* 2005), disminuyendo así su concentración en el medio. El proceso de hidrodismetalización está basado en la reducción del compuesto, actuando directamente sobre el metal, lo cual genera un depósito metálico en el catalizador y la ruptura de la molécula en compuestos más sencillos. En el caso de la ftalocianina con mayor valor agregado, ya que pueden ser precursores para la obtención de surfactantes o presentar actividad antibacteriana (Weuthen *et al.* 2003, Krasutsky *et al.* 2006).

A raíz de las investigaciones llevadas a cabo en este campo, en el presente trabajo se consideró un sistema acuoso constituido por un colorante modelo de la industria textil, la sal tetrasódica de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II), para evaluar el procedimiento de hidrotatamiento catalítico en su desmetalización, con el propósito de disminuir su concentración en el sistema y aprovecharla para su conversión en un producto de interés, como la N,N-dimetil octanamina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

De la casa Sigma se utilizó la sal tetrasódica de ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{NiO}_{12}\text{S}_4\text{Na}_4$, $\geq 99\%$) y de la casa Merck hidróxido de potasio (KOH, $> 99\%$). Las solucio-

nes patrón para los análisis de absorción atómica se obtuvieron de la casa SPEX Standard (999 mg/mL de Ni en 2% de HNO₃). Todas las otras sustancias químicas fueron de grado reactivo. Las soluciones se prepararon en agua destilada y desmineralizada, filtrándolas a través de un sistema desmineralizador de agua Milli-Q Reagent Water System, con una resistencia superior a 15 MW.cm.

Equipos

Para caracterizar los catalizadores se utilizó un equipo de adsorción – desorción de nitrógeno, Quantachrome Nova 2000, un microscopio electrónico de barrido, Philips modelo 505 y un difractor de rayos X, Bruker AXS D8 con radiación Cu K α ; $\lambda=0,15406\text{nm}$; con lo cual se determinó el área superficial específica, la morfología y los patrones de difracción respectivamente. Estos últimos se obtuvieron a partir de las tarjetas JCPDS de números: Ni₂O₃ (JCPDS N° 14-0481), CoO (JCPDS N° 75-0418 y JCPDS N° 75-0419), MoO₃ (JCPDS N° 75-0912 y JCPDS N° 80-0347), Mo₉O₂₆ (JCPDS N° 84-1466), NiMoO₄ (JCPDS N° 45-0142), Mo₄O₁₁ (JCPDS N° 73-1538 y JCPDS N° 84-0687), Co₃O₄ (JCPDS N° 9-418), θ - Al₂O₃ (JCPDS N° 35-0121), γ - Al₂O₃ (JCPDS N° 10-425), κ - Al₂O₃ (JCPDS N° 04-0878), α - Al₂O₃ (JCPDS N° 10-173), Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS N° 23-764), CoMoO₄ (JCPDS N° 73-1331), NiO (JCPDS N° 44-1159) y NiAl₂O₄ (JCPDS N° 10-339).

Se empleó un horno microondas CEM modelo MDS-81D para llevar a cabo la hidrodsmetalización de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II), bajo las siguientes condiciones de irradiación: 5 minutos a 30 % de potencia y luego 5 minutos a 50 % de potencia. La solución resultante se analizó mediante un espectrofotómetro UV Vis Agilent 8453E para evaluar la desaparición del compuesto, y el catalizador se analizó mediante espectroscopía de absorción atómica en llama para determinar el metal (Ni) depositado, con un equipo Perkin Elmer 2380 y una lámpara de cátodo hueco de níquel con longitud de onda 232 nm y corriente entre 25 y 40 mA, empleando una mezcla de gases aire-acetileno. Los productos de la reacción se analizaron con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890 Series II Plus, acoplado a un detector selectivo de masas Hewlett Packard 5973.

Sección experimental

Los parámetros a estudiar en esta investigación son la remoción del color (que implica la disminución de la concentración) y la remoción del metal (desmetalización). Esto podría convertir el compuesto

de partida en productos útiles para otras aplicaciones o disminuiría su toxicidad. El primer parámetro se analizó mediante espectroscopía UV visible (Reemtsma *et al.* 2001, Osugi *et al.* 2005, 2006, Rajeshwar *et al.* 2008, Rauf *et al.* 2009, Kalsoom *et al.* 2012) y el segundo mediante espectroscopía de absorción atómica (Rana *et al.* 2005, 2006, Ramírez *et al.* 2005, Krasutsky *et al.* 2006, Leyva *et al.* 2009); determinando finalmente el producto mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Para llevar a cabo el proceso se sintetizaron los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ mediante el método de precipitación homogénea, colocando en una solución las sales de los compuestos de interés y haciéndolos precipitar simultáneamente mediante el control del pH (Droguett 1983, Rana *et al.* 2006, Madriz *et al.* 2013). Los catalizadores estuvieron constituidos por óxidos mixtos de níquel, molibdeno, aluminio y cobalto según el caso, su caracterización se realizó mediante fisisorción de gases por isoterma de B.E.T, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Se prepararon muestras de 0.04 mg/mL de ftalocianina en 0.004 mg/mL de NaOH en presencia de 50 mg/mL de NiMo/Al₂O₃ ó 50 mg/mL de CoMo/Al₂O₃, y se irradiaron con un microondas bajo las condiciones mencionadas anteriormente. Después del tratamiento las muestras se separaron mediante centrifugación en: i) fase líquida, la cual se analizó directamente por espectrofotometría UV visible para determinar la desaparición de la ftalocianina y por ende su desmetalización, y ii) fase sólida, la cual se analizó mediante espectroscopía de absorción atómica en llama para determinar el níquel presente en el catalizador.

Para detectar los cambios ocurridos durante la reacción de hidrodsmetalización de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II), se estudió la banda Q observada en los espectros UV visible, ya que en esta se aprecia la remoción del color (Osugi *et al.* 2005) y otras variaciones en la molécula debidas a la presencia de metal, que ocasiona un desplazamiento hacia menores longitudes de onda debido a la menor densidad de carga, un ligando axial, los solventes, las sustituciones periféricas y no periféricas, agregación y extensión de la conjugación (Mingos 2010).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **figura 1** se puede observar una representación esquemática de la hidrodsmetalización de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) bajo

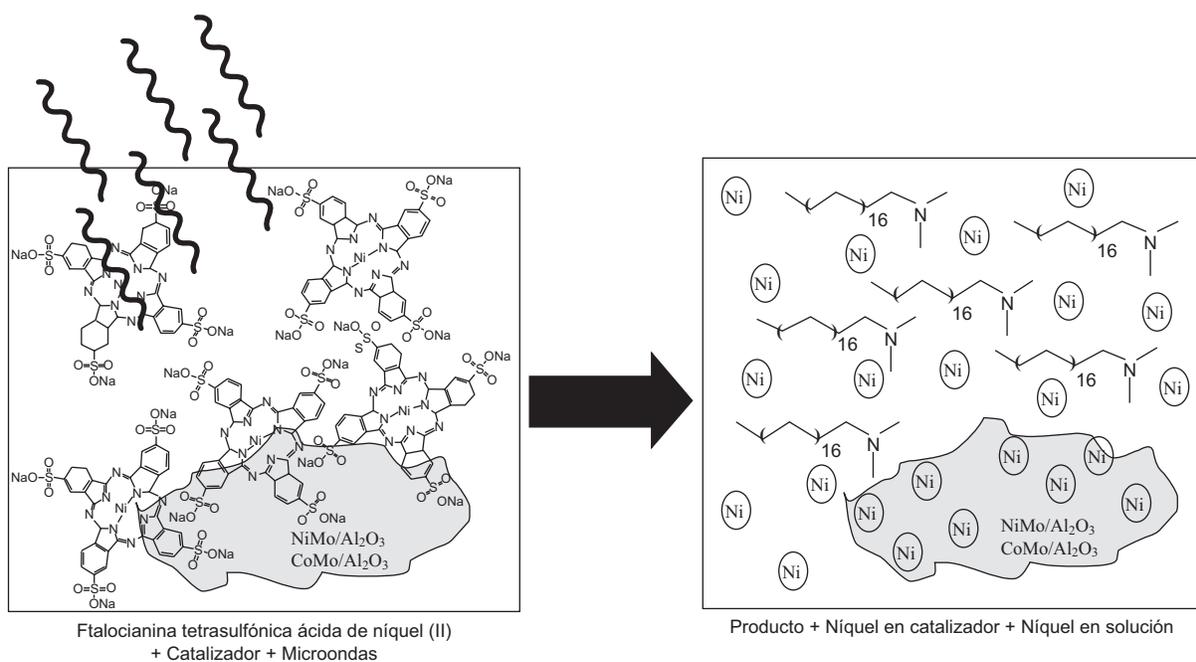


Fig. 1. Diagrama esquemático de la hidrodemetalización de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) en solución acuosa bajo radiación microondas.

radiación microondas, ilustrándose la disminución de la concentración de ftalocianina, la deposición de níquel en el catalizador y la formación del producto de reacción. Este procedimiento se llevó a cabo empleando los catalizadores sintetizados de NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃, los cuales fueron caracterizados por fisisorción de gases mediante la isoterma de BET, obteniéndose un área superficial específica de 177 m²/g para NiMo/Al₂O₃ y 239 m²/g para CoMo/Al₂O₃; mediante microscopía electrónica de barrido como se observa en las **figuras 2a** y **2b** y por difracción de rayos X, cuyos patrones se muestran en las **figuras 2c** y **2d**.

El método empleado para sintetizar los catalizadores (Droguett 1983, Rana *et al.* 2006), permitió obtener una mezcla de diversos óxidos mixtos de níquel, cobalto y molibdeno así como varios tipos de alúmina, los cuales proporcionan actividad al catalizador, contribuyendo a la formación de los sitios activos adecuados para efectuar las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis (Spanos *et al.* 1995, Kirurski *et al.* 1998, Solís *et al.* 2006). En los patrones de difracción de rayos X se observaron los óxidos promotores y activos en proporciones relativamente altas, como es el caso del MoO₃, y no se apreció una cantidad significativa de especies químicas consideradas inactivas como las espinelas de níquel (Kirurski *et al.* 1998, Fuster *et al.* 2003, Almanza *et al.* 2004, Leonardo *et al.* 2011).

El estudio de hidrodemetalización se realizó en presencia de KOH para desempeñar el papel de promotor (Kulkarni *et al.* 2003, Eriksson *et al.* 2004), favoreciendo también la similitud de un ambiente básico que comúnmente se encuentra en efluentes industriales, ya que la fijación del color se lleva a cabo en condiciones alcalinas para favorecer el enlace covalente entre el grupo reactivo y el grupo hidroxilo o amino presente en la celulosa o fibra de lana (Reemtsma *et al.* 2001, Osugi *et al.* 2005, 2006, Rajeshwar *et al.* 2008, Rauf *et al.* 2009, Kalsoom *et al.* 2012).

En la **figura 3** se observan los espectros UV visible obtenidos para la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) en solución acuosa bajo radiación microondas y en presencia y ausencia del catalizador. El proceso de desmetalización induce la disminución de la señal de absorbancia en 334 nm, y en 623 y 657 nm (poco definidas) debida al grupo metaloftalocianina; y en 290 nm relacionada a los sitios aromáticos de la molécula, con las cuales se estimó estequiométricamente la desmetalización de níquel a través de la disminución de la concentración inicial del compuesto, y por consiguiente se observó su decoloración.

En la **figura 4** se observan los porcentajes de hidrodemetalización total (%HDM) de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) (determinado mediante espectroscopía ultravioleta visible), el porcentaje de níquel depositado en los catalizadores sintetizados (hallado a través de espectroscopía de absorción atómi-

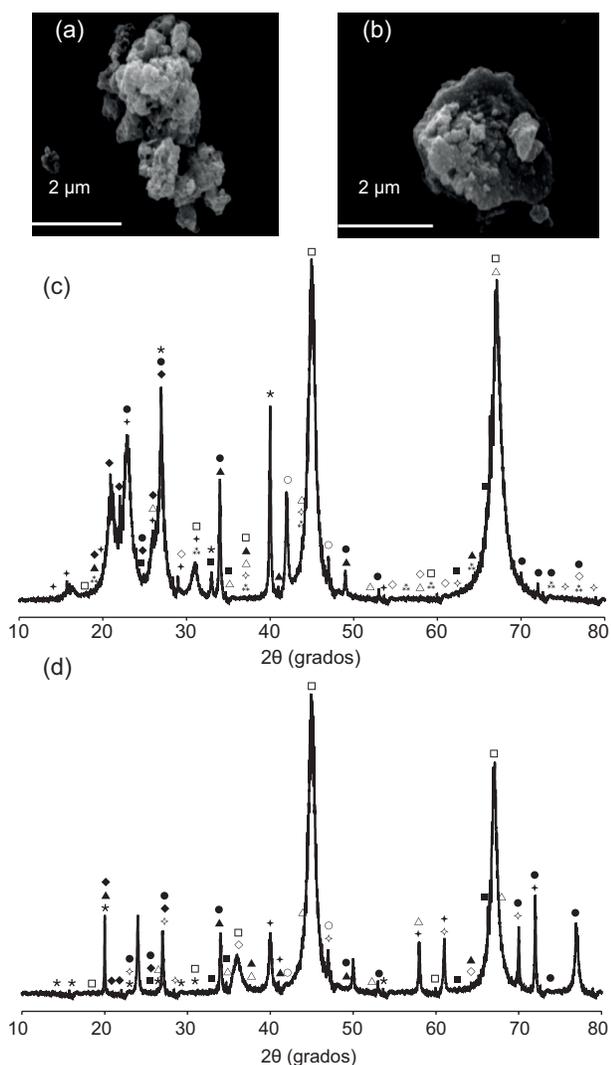


Fig. 2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los catalizadores sintetizados: (a) NiMo/Al₂O₃ y (b) CoMo/Al₂O₃ y patrones de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados: (c) NiMo/Al₂O₃ y (d) CoMo/Al₂O₃; (Cu Kα; λ=0,15406nm), (★) Ni₂O₃ (JCPDS N° 14-0481), (●) CoO (JCPDS N° 75-0418 y JCPDS N° 75-0419), (●) MoO₃ (JCPDS N° 75-0912 y JCPDS N° 80-0347), (○) Mo₉O₂₆ (JCPDS N° 84-1466), (◇) NiMoO₄ (JCPDS N° 45-0142), (◆) Mo₄O₁₁ (JCPDS N° 73-1538 y JCPDS N° 84-0687), (◇) Co₃O₄ (JCPDS N° 9-418), (■) θ-Al₂O₃ (JCPDS N° 35-0121), (□) γ-Al₂O₃ (JCPDS N° 10-425), (▲) κ-Al₂O₃ (JCPDS N° 04-0878), (△) α-Al₂O₃ (JCPDS N° 10-173), (◆) Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS N° 23-764), (◊) CoMoO₄ (JCPDS N° 73-1331), (◇) NiO (JCPDS N° 44-1159), (★) NiAl₂O₄ (JCPDS N° 10-339).

ca) y el porcentaje de níquel remanente en la solución (por diferencia de las dos primeras). Los porcentajes de hidrodismetización total vía microondas son considerablemente altos para el uso de ambos catalizadores (98 (±2) % para NiMo/Al₂O₃ y 97 (±4) % para CoMo/Al₂O₃) en comparación con el valor obtenido

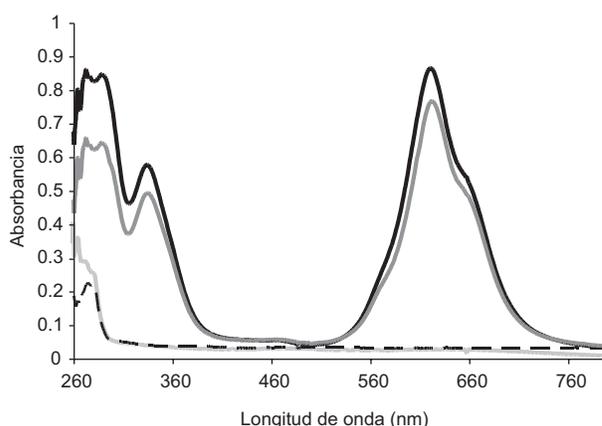


Fig. 3. Espectro UV visible de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) en solución acuosa bajo radiación microondas; empleado para determinar la desmetalización total. (—) Sin tratamiento, (---) sin catalizador, (-.-) con el catalizador de NiMo/Al₂O₃ y (-.-) con el catalizador de CoMo/Al₂O₃.

para la reacción sin catalizador (14.1(±0.3) %), lo cual comprueba las ventajas que posee el método de hidropcesamiento catalítico para la efectividad de las reacciones de desmetalización que llevan a cabo la decoloración del compuesto corriñoide (Ramírez *et al.* 2005, Rana *et al.* 2005, 2006, Krasutsky *et al.* 2006, Leyva *et al.* 2009). Adicionalmente, una cantidad representativa del metal de la ftalocianina quedó depositado en el catalizador, siendo mayor en el caso del CoMo/Al₂O₃ (64(±8) %) que en el del NiMo/Al₂O₃ (30(±9)%) con lo cual se estaría disminuyendo la cantidad de níquel presente en los efluentes y así se reduciría el problema ambiental, aportando ventajas al método por encima de los procedimientos conocidos.

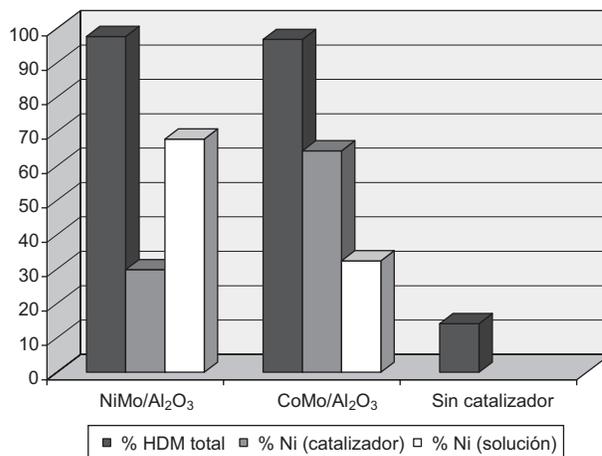


Fig. 4. Representación de los porcentajes de desmetalización de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) en solución acuosa bajo radiación microondas, empleando los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃.

Con el fin de determinar los subproductos de la reacción, las muestras resultantes de la irradiación con microondas se trataron por cromatografía de adsorción en columna y luego se analizaron mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. El producto obtenido para el tratamiento con ambos catalizadores fue N,N-dimetil - 1 - octanamina, la cual es una amina grasa terciaria empleada para producir antisépticos y agentes activadores de superficie (Weuthen *et al.* 2003, Krasutsky *et al.* 2006). Este compuesto resulta de la ruptura de las cadenas de la ftalocianina como consecuencia del tratamiento aplicado.

Finalmente, la **figura 4** permite comparar los porcentajes de hidrodesmetalización de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) para los dos catalizadores empleados, estudios que indican la factibilidad de aplicar el procedimiento de hidrotratamiento catalítico bajo radiación microondas, a muestras de efluentes industriales contaminados con colorantes, tanto para disminuir la concentración del compuesto en los cuerpos acuáticos como para aprovecharlos a través de su conversión a surfactantes o antisépticos. Este proceso es una innovación para el tratamiento de estos sistemas, pues los métodos hasta ahora reportados requieren condiciones más demandantes (Osugi *et al.* 2005, 2006, Reemtsma *et al.* 2001, Rajeshwar *et al.* 2008, Horikoshi *et al.* 2009).

CONCLUSIONES

Se realizó el estudio de hidrodesmetalización de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de níquel (II) en solución acuosa, empleando los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ bajo radiación microondas. Los dos catalizadores presentaron actividad a la reacción de desmetalización, arrojando resultados elevados y permitiendo la formación de un producto de gran utilidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela por el apoyo en los análisis realizados.

REFERENCIAS

Almanza A. y Valencia J. S. (2004). Influencia de algunas variables del proceso sol-gel en las propiedades

- texturales y estructurales de un soporte de NiAl₂O₄. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 613-619.
- Droguett S. E. (1983). Elementos de catálisis heterogénea. Secretaría General de los Estados Americanos. Washington, EUA. 116 pp.
- Eriksson S., Nylén U., Rojas S. y Boutonnet M. (2004). Preparation of catalyst from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. Appl. Catal. A-Gen. 265, 207-219.
- Fuster V., Castro F. J. y Urretavizcaya, G. (2003). Síntesis de espinela de níquel (NiAl₂O₃) por molienda mecánica. Memorias. Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia. Bariloche, Argentina. 17 al 21 de noviembre, 2003. 812-815.
- Horikoshi S., Sakai F., Kajitani M., Abe M. y Serpone N. (2009). Microwave frequency effects on the photoactivity of TiO₂: Dielectric properties and the degradation of 4-chlorophenol, bisphenol A and methylene blue. Chem. Phys. Lett. 470, 304-307.
- Kalsoom U., Ashraf S. S., Meetani M. A., Rauf M. A. y Bhatti H. N. (2012). Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. Chem. Eng. J. 200-202, 373-379.
- Kirurski J., Obadović D. Ž., Kapor A., Kiš E. y Marinković-Nedučin R. (1998). Structural and textural changes of hydrodesulfurization catalysts in conditions of accelerating aging. Facta Universitatis. Series: Physics, Chemistry and Technology 1, 135-142.
- Krasutsky P. A., Avilov D., Sergeeva T., Krasutskyy D. A. y Kolomitsyna O. (2006). Triterpene quaternary salts as biologically active surfactants. United States Patent N° 7410958.
- Kulkarni A. S. y Jayaram R. V. (2003). Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds on perovskites prepared by microwave irradiation. Appl. Catal. A-Gen. 252, 225-230.
- Leonardo Y., Alvarez R., Ocanto F. y Linares C. F. (2011). Síntesis y caracterización de CoMo y NiMo/Celeste Ultramarino y su uso en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 31, 161-167.
- Leyva C., Rana M. S., Trejo F. y Ancheyta J. (2009). NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing. Catal. Today. 141, 168-175.
- Madriz L., Carrero H., Vargas R., Domínguez J. R. y Fernández L. (2013). Catalytic hydrotreatment in reverse microemulsions under microwave irradiation. Fuel 112, 338-346.
- Mingos D. M. P. (2010). Functional Phthalocyanine Molecular Materials. Springer. Germany, 325 pp.
- Osugi M. E., Umbuzeiro G. A., Anderson M. A. y Zanoni M. V. B. (2005). Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry

- and photoelectrochemistry. *Electrochim. Acta.* 50, 5261-5269.
- Osugi M. E., Umbuzeiro G. A., De Castro F. J. V., Zaroni M. V. B. (2006). Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. *J. Hazard. Mater.* 137, 871-877.
- Rajeshwar K., Osugi M.E., Chanmanee W., Chenthamarakshan C.R., Zaroni M.V.B, Kajitvichyanukul P. y Krishnan-Ayer, R. (2008). Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J. Photoch. Photobio. C.* 9, 171-192.
- Ramírez J., Rayo P., Gutiérrez-Alejandro A., Ancheyta J. y Rana, M. S. (2005) Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ binary oxides effect of the incorporation method of Ti. *Catal. Today.* 109, 54-60.
- Rana M. S., Ancheyta J., Maity S. K. y Rayo P. (2005). Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfuration catalysts: An effect of TiO₂ incorporation in Al₂O₃. *Catal. Today.* 109, 61-68.
- Rana M. S., Ancheyta J., Maity S. K. y Rayo P. (2006). Efecto del soporte y el diámetro de poro en la hidrodemetalización de crudo Maya. *Rev. Mex. Ing. Quim.* 5, 227-235.
- Rauf M. A. y Ashraf S. S. (2009). Radiation induced degradation of dyes – An overview. *J. Hazard. Mater.* 166, 6-16.
- Reemtsma T. y Jakobs J. (2001). Concerted chemical and microbial degradation of sulfophthalocyanine dyes by white-rot fungi. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4655-4659.
- Solís D., López Agudo A., Ramírez J., y Klimova T. (2006). Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites. *Catal. Today.* 116, 469-477.
- Spanos N., y Lycourghiotis A. (1995). Codeposition of Mo^(VI) and Ni²⁺ ions on the γ -alumina surface: mechanistic model. *J. Colloid. Interf. Sci.* 171, 306-318.
- Weuthen M., Kischkel D. y Elsner M. (2003). Solid detergents. United States Patent N° 20030022809.