Artículo de Revisión

Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO_2 Y Fe^{3+} para aguas coloreadas

Luis Fernando Garcés Giraldo[1] / Alejandra Rodríguez Restrepo[2]

[1] Ingeniero Sanitario. Especialista en Cuencas Hidrográficas. Especialista en Ingeniería Ambiental. Magíster en Ingeniería Ambiental. Decano Facultad de Ingenierías, Corporación Universitaria Lasallista. / [2] Estudiante Ingeniería Ambiental, Corporación Universitaria Lasallista

Correspondencia: Luis Fernando Garcés Giraldo. e-mail: lugarces@lasallista.edu.co

Línea de investigación: Tratamiento de Aguas. Semillero de investigación en Gestión y Medio Ambiente SIGMA

Evaluation of photodegradation sensibilized with TiO_2 and Fe^{3+} for colored water

Resumen

La necesidad de preservar el ambiente, ha llevado a la búsqueda de métodos eficientes para eliminar compuestos químicos contaminantes generados por diferentes actividades del hombre. La contaminación del agua reviste gran importancia, pues los contaminantes pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos, presas y depósitos subterráneos, afectando la vida silvestre y la salud del hombre. Las fuentes más importantes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas son las aguas residuales domésticas e industriales. Las tecnologías fotocatalíticas son consideradas muy prometedoras para ser aplicadas en la solución de problemas de contaminación de agua. Dichas tecnologías resultan muy atractivas para su implementación en nuestro país, porque el uso de la energía solar reduce en forma significativa el costo. Los reactores fotocatalíticos son de manejo muy simple, utilizan la energía solar y la radiación de lámparas de luz ultravioleta y son fácilmente adaptables para diversas aplicaciones.

Palabras clave: Aguas residuales coloreadas. Fotocatálisis. Fotodegradación. Dióxido de titanio. Foto-fenton.

Abstract

The necessity of keeping the environment in a good shape, has taken us to look for efficient methods to eliminate chemical compounds, produced by several human activities, which contaminate it. Water pollution is very important, because contaminants can accumulate and be transported by brooks, rives, lakes, dams and underground water sources, affecting life forms around them and the health of humans. The most important contamination sources of ground level and underground water sources are waste waters from domestic and industrial origins. Photocatalytical technologies are very promising t be applied in our country, because the use of sun energy reduces, in a very high measure, the cost. Photocatalytical reactors are easy to use, use sun energy and the radiation of ultraviolet lamps. Besides, they are very easy to be adapted for a great variety of aplications.

Key Words: Wasted colored water. Photocatalysis. Photodegradation. Titanium dioxide. Photo-fenton.

Introducción

La fotodegradación sensibilizada consiste en la destrucción de contaminantes mediante radiación solar ultravioleta ó lámparas de luz y catalizadores, para formar radicales hidroxilo que oxidarán los contaminantes químicos. Dicha oxidación se lleva a cabo en la partícula catalizadora o semiconductora, ya sea el dióxido de titanio o el reactivo fenton[1].

A lo largo de la historia, se han aplicado innumerablemente los procesos de oxidación avanzada al tratamiento de aguas coloreadas, ya que el color es una de las sustancias más difíciles de degradar por métodos convencionales de tratamiento y una de las más comunes en las aguas residuales industriales. Los estudios reportados acerca de este tema, dan a conocer casos en los que se trabajan el TiO_2 y el Fe^{3+} y se combinan con diversos tipos de luz (radiación solar, lámparas de luz ultravioleta, etc.), con el fin de lograr una máxima degradación de color.

El reactivo fenton y dióxido de titanio en los procesos de oxidación avanzada

Existen numerosos procesos utilizados en la actualidad para la degradación de sustancias presentes en el agua. Algunos de ellos son los recientemente aplicados procesos de oxidación avanzada, los cuales se constituirán, en un futuro próximo, en uno de los recursos tecnológicos más utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes industriales. Estos procesos implican la formación de radicales hidroxilo (OH), altamente reactivos, que actúan como iniciadores de la oxidación. Entre estos procesos, los de mayor auge son la fotólisis y la fotocatálisis[1-9].

La fotodegradación sensibilizada se ha usado para degradar y/o mineralizar una variedad de compuestos orgánicos, siendo algunos de ellos de gran uso doméstico, industrial o agrícola[5-10].

La investigación en tecnologías como la oxidación fotocatalítica, alternativa a procesos de oxidación tradicionales (ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito), está plenamente justificada para estos fines. Los sistemas de oxidación avanzada, en los que se combina la energía radiante ultravioleta y un oxidante, como aire, en presencia de semiconductores estables, como el dióxido de titanio o el reactivo fenton, se presentan como una alternativa sencilla y económica para la mineralización completa de compuestos orgánicos, para la adecuación de efluentes industriales a su vertido y posterior tratamiento de redes de saneamiento[5,11].

El reactivo fenton o fotofenton (Fe^{3+})

Uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo consiste en la adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno; esta adición es conocida como reactivo Fenton, y tiene como resultado uno de los agentes oxidantes mas potentes a pH ácidos (pH 3 – 5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica por medio de las siguientes reacciones [1,3,5,9,12,13].

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^o + OH^-$ **Reacción 1**

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2H^o + OH^+$ **Reacción 2**

Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. En concreto, los radicales hidroxilo reaccionan con compuestos orgánicos, generando radicales orgánicos (C-centrados) que aceleran el grado de oxidación. Aunque el reactivo Fenton es un potente e indiscriminado agente oxidante, existen especies resistentes al mismo como los alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano, cloroformo,...), n-parafínas y ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, oxálico, acético, malónico) [8,9].

Recientemente se ha descubierto como la radiación UV/visible acelera las reacciones Fenton (H_2O_2/Fe^{3+}, Fe^{2+}), favoreciéndose así el grado de degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, debido a la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales a pH mayor de 3, lo cual hace necesaria su separación, mediante un proceso adicional de tipo coagulación, sedimentación o filtración. Además, algunos intermedios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la formación de complejos [1,8,9].

En las reacciones de fenton tradicional el Fe^{2+} actúa como catalizador en la descomposición del H_2O_2 dando lugar a la formación de radicales OH (reacción 1) en esta reacción los iones Fe^{3+} se van acumulando a medida que los Fe^{2+} se consumen y la reacción finalmente se detiene. En este proceso se intenta solucionar este problema mediante la regeneración fotoquímica de los iones Fe^{2+} reduciendo el ión férrico según la (reacción 3) [1,5,12,14].

$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^o + H^+$ **Reacción 3**

El dióxido de titanio (TiO_2)

La Fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. En el caso de la Fotocatálisis heterogénea, existen referencias de aplicaciones con múltiples semiconductores como Al_2O_3. ZnO, Fe_20_3 y TiO_2. Sin embargo, el más ampliamente utilizado es el dióxido de titanio, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo [1,5,9,10,12,15-17].

Al irradiar TiO_2, en forma de anatasa a una longitud de onda inferior a 400 nm, se genera un exceso de electrones (e-) en la banda de conducción y huecos positivos (h+) en la banda de valencia [1, 3,5,18,19,20]:

$$TiO_2 + hv \rightarrow Ti0_2\ (e^- + h^+) \qquad \textbf{Reacción 4}$$

En la superficie del $Ti0_2$, los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida como con grupos OH- para formar radicales hidroxilo (OH):

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^o + H^+ \qquad \textbf{Reacción 5}$$
$$h^+ + OH^- \rightarrow HO^o \qquad \textbf{Reacción 6}$$

Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxigeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno:

$$e^- + H_2 \rightarrow O_2^o \qquad \textbf{Reacción 7}$$
$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad \textbf{Reacción 8}$$

Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos así:

$$O_2^o + 2H_2O \rightarrow 2HO^o + 2OH^- + O_2 \qquad \textbf{Reacción 9}$$
$$H_2O_2 + O_2^{-o} \rightarrow OH^- + HO^o \qquad \textbf{Reacción 10}$$
$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + HO^o \qquad \textbf{Reacción 11}$$

El radical hidroxilo (HO) generado provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría iniciar la eficiencia de su degradación oxidativa:

$$TiO_2(h^+)+(RX)\ ads. \rightarrow TiO_2+(XR^{+o})\ ads \qquad \textbf{Reacción 12}$$

Antecedentes en el uso del fotofenton y el dióxido de titanio en el tratamiento de aguas

Uno de los procesos actuales en cuanto al tratamiento del agua, es la destoxificación fotocatalítica con radiación solar, es una tecnología que lleva menos de tres décadas de investigación al nivel industrial con muy buenos avances, en países como Estados Unidos, Canadá, Japón y España. Dicha tecnología, utiliza sustancias que ayudan en las diferentes reacciones que ocurren. Tales sustancias son, entre otras, el reactivo fenton y el dióxido de titanio. Estos compuestos han sido utilizados a lo largo del tiempo en distintos procesos, manifestando, cada uno de ellos, características diferentes que lo hacen especial y diferente comparativamente con otros[5,21].

Uno de los casos donde se evidencia el uso del dióxido de titanio (TiO_2) se encuentra en una de las industrias más contaminantes en el Japón: la industria textil, en la que se utilizan procesos biológicos para el tratamiento de las aguas residuales, presentando dificultades en la remoción de algunos químicos, ya que las aguas residuales presentan altos contenidos de carbono orgánico total (COT) y colorantes. Se han realizado ensayos usando procesos físicos y químicos para reducir estas altas cantidades de COT y de colorantes. Para ello se está utilizando la fotocatálisis en presencia de TiO_2 que degradan gran cantidad de colorantes químicos, con una eficiente separación y reutilización del TiO_2[5, 22].

Igualmente, en Hong Kong, la industria textil ha tratado sus aguas residuales mediante el tratamiento IDEA: (Intermittently Decant Extended Aeration) que se muestra en la Figura 1, consiste en el uso de la fotocatálisis con TiO_2 después de un tratamiento biológico, obteniéndose agua de muy buena calidad que permite reutilizarse, 'ya que se obtienen muy buenas remociones de COT y Color [5,22].

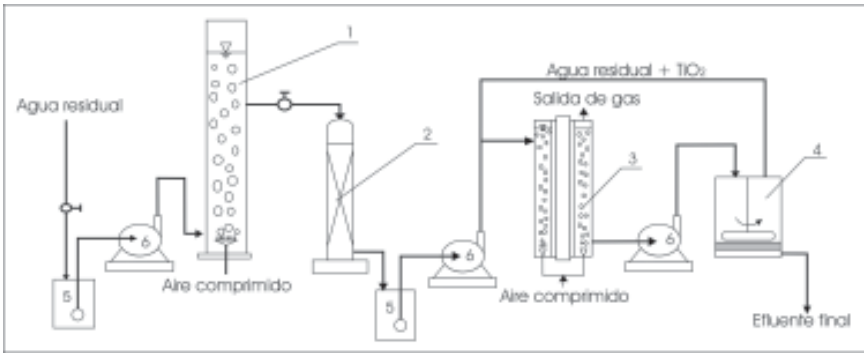

Figura 1. Tratamiento IDEA[22]

El tratamiento IDEA consiste de los siguientes procesos: (1) reactor biológico, (2) columna de filtración, (3) reactor fotocatalítico, (4) filtro de membrana (5) tanque de almacenamiento y (6) bombas. El sistema es muy efectivo para mejorar la calidad de las aguas residuales provenientes de la industria textil, con una reducción en el COT de más del 90% para un tiempo entre 10 y 20 horas de radiación[5,22].

Con este sistema IDEA fueron tratadas mezclas de los colorantes: rojo cibacrón FB, amarillo disperso C-4R y naranja T4RL; a estas mezclas de colorantes se les adicionó TiO_2 en unas concentraciones que variaron entre 1.5 a 4 g/L. Los resultados de estos experimentos arrojaron que la oxidación fotocatalítica usada como complemento con el reactor biológico, puede tratar efluentes provenientes de la industria textil, ya que el color de esta mezcla desapareció totalmente, mientras que la remoción de la DQO fue del 90%[5].

Continuando con la industria textil, el tratamiento de aguas residuales por procesos avanzados de oxidación con reactivos de Fenton (Fe-II / H_2O_2) y (Fe-III / H_2O_2) en presencia y ausencia de luz ultravioleta fue investigado usando el colorante Rojo HE-7B, el cual se encuentra en las aguas residuales de la industria textil. Los mayores porcentajes de remoción fueron a los 20 minutos de irradiación UV con un pH = 3 y una relación molar H_2O_2/Fe(II) de 20:1, alcanzándose una remoción completa de color y 79% del COT [5,23].

Por otro lado, se estudiaron los procesos enzimáticos, de ozonización y fotocatalítico con TiO_2 para la degradación de un colorante antraquiniónico como es el C.I. Azul reactivo 19. El proceso de ozonización condujo a una completa decoloración en un muy corto tiempo de reacción. Sin embargo, no se observó la mineralización efectiva del colorante. El proceso enzimático promovió rápidamente la pérdida del color, aunque el grado máximo de decoloración fue del 30%, que es insignificante con relación al obtenido por otros procesos. Por último, el mejor resultado fue alcanzado por el proceso de fotocatálisis, con el uso del dióxido de titanio como fotocatalizador, lográndose una decoloración total y mineralización del colorante con tiempos de reacción alrededor de los 60 minutos[24].

Para el caso del reactivo fenton, se realizó la fotodegradación con luz solar de cinco colorantes: C.I. Rojo Reactivo 2, C.I. Azul Reactivo 4, C.I. Negro Reactivo 8, C.I. Rojo Básico 13 y C.I. Amarillo Básico 2; esta fue estudiada con luz solar y Fe(III). La eficiencia de la fotodegradación solar fue generalmente más baja que la fotodegradación con luz ultravioleta, excepto para el C.I Rojo Básico13 y el C.I. Amarillo Básico 2. Hubo completa decoloración de los colorantes C.I Azul Reactivo 4, C.I Negro Reactivo 8 y C.I Amarillo Básico 2, después de 2 horas de radiación, mientras que para los colorantes C.I Rojo Reactivo 2 y C.I Rojo Básico 13 no se manifestó ninguna decoloración después de este mismo tiempo[5].

La irradiación solar del colorante, Sulforodamina-B, que es utilizado en la industria textil, en combinación con el TiO_2, durante 14 horas, alcanzó remociones de DQO del 72.4%. El pH fue ajustado a 4, con HCI. El colorante fue estudiado en soluciones acuosas de TiO_2, y como co-catalizador el platino, obteniéndose excelentes resultados en la remoción de color, esta combinación de catalizadores es buena para ser utilizada en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Se investigó también la degradación del «Sulforodamina B», con la preparación de una solución con una concentración del colorante de $2x10^{-5}$ M, y un pH de 4.2, y se utilizó el focatalizador TiO_2 a una concentración de 1 g/L. La irradiación se llevó a cabo con una lámpara UV a 100 W Hg. Se obtuvo una degradación del color del 95% en 4 minutos [5,25,26].

Se combinaron dos procesos de oxidación avanzada, para la degradación del colorante «naftol azul-negro»: la ozonólisis, y la fotocatálisis con TiO_2. Como resultado se obtuvo que la ozonólisis es efectiva como iniciador en la degradación de este colorante, mientras que la fotocatálisis con $Ti0_2$ es efectiva para alcanzar la mineralización. Esta combinación dio como resultado que en las primeras 4 horas de tratamiento, el colorante se mineralizó en un 50%, y alcanzó un 80% en 12 horas [5].

La oxidación fotocatalítica con TiO_2, a un pH de 7.0, del colorante «Negro ácido 1) a una concentración de 0.01 g/dm^3 en agua, degradó el colorante en un 97.5% en 30 minutos y alcanzó el 100% en una hora. En los experimentos se utilizó una fuente de luz VT-400 [5].

Igualmente con TiO_2 como fotocatalizador, se estudiaron soluciones acuosas con el colorante

«Naranja ácido 7», el cual fue irradiado con luz solar, las concentraciones de TiO_2 variaron entre 1 a 10 g/L (Cuatro ensayos con 1, 3, 5 y 10 g/L de TiO_2). Los experimentos se hicieron en una región con baja irradiación solar a un pH entre 7.7-8.1, se comprobó que la concentración del TiO_2 influyó en la mineralización del colorante. La remoción de color fue completa. Los resultados mostraron que la oxidación fotocatalítica puede ser ampliamente utilizada para la degradación de las aguas residuales que generan las industrias textiles[26].

Otro caso para el cual se utilizó el dióxido de titanio fue en el estudio de la foto y biodegradación para cuatro colorantes comerciales amarillo reactivo KD-3G. rojo reactivo 15, rojo reactivo 24 y azul catiónico X-GRL, y un indicador: el naranja de metilo, usando el TiO_2 irradiado con lámparas de mercurio. La remoción de color en la solución preparada en el laboratorio y en las aguas residuales con estos colorantes, alcanzó porcentajes por encima del 90% entre 20-30 minutos de tratamiento fotocatalítico. La DBO se incrementó, mientras que la DQO y el COT disminuyeron, por lo tanto la relación DBO/DQO se incrementó hasta el valor de 0.75. Los resultados indican que la fotocatálisis mejoró el porcentaje de compuestos biodegradables presentes en las aguas residuales. Los resultados experimentales demostraron que la combinación de la fotocatálisis con los tratamientos biológicos convencionales solucionaron el problema de la contaminación de las aguas residuales con colorantes no biodegradables[5].

El colorante «Rojo Congo», utilizado para colorear el algodón en la industria textil, se utilizó a una concentración de 25 mg/L y se le aplicó una concentración de 0.55 g/L de TiO_2, observándose que, en un tiempo de 400 minutos, el color desapareció en un 43%. Luego, el agua tratada fue sometida a un ensayo biológico para determinar la toxicidad del colorante investigado. Este ensayo biológico se llevó a cabo con la especie «Daphnia magna». Se encontró que con el agua no tratada conteniendo el colorante rojo congo, después de 120 horas de contacto de esta especie con el agua, el 100% de estos morían. Mientras que en este mismo tiempo, la muestra tratada por fotocatálisis, el 100% de esta especie sobrevivía. Este estudio muestra que la destrucción fotocatalítica del rojo congo, disminuye la toxicidad de las aguas residuales[5,15].

La fotodegradación del colorante aminobencénico «naranja ácido 52» fue estudiada por tres procesos de oxidación avanzada: UV/H_2O_2, UV/TiO_2 y VIS/TiO_2, siendo los dos primeros los más eficientes para la degradación de este colorante[5].

En los laboratorios de análisis de agua, uno de los parámetros más comúnmente realizados es la determinación de residuos de detergentes mediante la metodología de determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM). Este método colorimétrico genera alrededor de 100 ml de residuos por muestra con un contenido razonablemente alto de azul de metileno. Un método para tratar estas aguas residuales es la fotodegradadón sensibilizada con Fe(lll) o fotofenton, usando luz solar. En el ITMA (Instituto Técnico Mexicano del Agua), se probaron varias concentraciones de Fe(lll) (20, 40 y 100 mg/L) para determinar su efecto sobre la velocidad de la reacción de degradación, manteniendo la concentración de peróxido de hidrógeno constante (5% en peso); estas mezclas fueron irradiadas con luz solar durante 60 minutos, alrededor del medio día, y se tomaron muestras cada 10 minutos. Se observó que a una concentración de 40 mg/L de Fe (III) y 5% de peróxido de hidrógeno el azul de metileno desaparece completamente en 60 minutos, mientras que la degradación del color para el ensayo con 20 mg/L de Fe (III) y el 5% de peróxido de hidrógeno, fue del 80% en este mismo tiempo[5,27].

Adicionalmente, y comparando los dos fotocatalizadores estudiados, el ITMA realizó una investigación sobre el colorante «Naranja ácido 24», para lo cual se preparó un agua sintética con este colorante a una concentración de 200 ppm. Dos procesos avanzados de oxidación fueron probados: Fotocatálisis heterogénea y fotocatálisis homogénea o Fotofenton. En el primer caso, a 10 litros de agua con colorante a una concentración de 200 ppm se agregó dióxido de titanio y se recirculó durante 6 horas. En el segundo caso, a la disolución de colorante se agregó Fe(lll) y peróxido de hidrógeno, se recirculó igualmente por seis horas. Los resultados obtenidos muestran que bajo las mismas condiciones de irradiación, el sistema empleado en la fotocatálisis heterogénea resultó menos efectivo en la disminución de la concentración de colorante que el proceso Fotofenton. Mientras que para el proceso en fase homogénea se consiguió una disminución del 91% del color, en el proceso de fotocatálisis heterogénea solo disminuyó alrededor del 20% del color[28].

Conclusión

Los procesos de oxidación avanzada se constituyen en uno de los recursos tecnológicos más importantes en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes, como es el caso de los colorantes. Estos procesos implican la formación de radicales hidroxilo, altamente reactivos al presentar un elevado potencial de oxidación, actuando como iniciadores del proceso de oxidación.

La utilización de la fotocatálisis para el tratamiento de aguas residuales con colorantes utilizando los fotosensibilizadores TiO_2 ó Fenton, queda demostrada para un gran número de colorantes. Para las condiciones de irradiación solar de nuestro país los procesos de fotodegradación son promisorios e importantes para degradar y mineralizar colorantes provenientes de las industrias, donde en su proceso productivo se generan esta clase de aguas residuales. El uso de uno u otro fotosensibilizador está relacionado con las características de las aguas para las que se les va a realizar un tratamiento con fotocatálisis.

Referencias

1. GARCÉS G., Luis F., y otros. La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En: revista Lasallista de investigación. Corporación Universitaria Lasallista. Vol. 1. No. 1 (jun. 2004); p. 83-92.

2. HINCAPÍE PÉREZ, Margarita y SEPÚLVEDA MARÍN, Juan M. La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. En revista ingenierías. Universidad de Medellín. Medellín. No 602; (dic. 2002); p. 83–91.

3. MALATO RODRÍGUEZ, Sixto et al. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. Madrid : Ciemat, 2001; 189 p.

4. GIL PAVAS, Edison et al. Foto-oxidacion del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. En: revista universidad EAFIT. Medellín. Vol. 39, No. 131; (jul.– sep. 2003); p 60-74.

5. GARCES GIRALDO, Luis F. Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, agosto 2003; 208 p. Tesis de maestría. Universidad de Antioquía. Facultad de ingeniería.

6. PORRAS, Paula et al. Tratamiento de los desechos líquidos de la facultad de ingeniería por medio de Fotocatálisis. En : Revista facultad de ingeniería. Universidad de Antioquía. Medellín. No. 21 (dic. 2000); p.11-18.

7. FRANCO C., Alexander y ORTIZ, Natalia. Manejo y tratamiento de los residuos líquidos de la facultad de ingeniería. En: revista facultad de ingenierías. Universidad de Antioquía. Medellín, departamento de Ingeniería química. 2000. 226 p.

8. LIU, G., et al. Photooxidation pathway of sulforhodamine-B.dependence on the adsorption mode on TiO_2 exposed to visible light radiation. En: Environmental science & technology. Vol. 34 (2000); p. 3982-3990.

9. GÓMEZ, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No. 371; (sep. 2000); p. 211-216.

10. PEÑUELA M., Gustavo A. Fotólisis y fotodegradación sensibilizada con Fe3+ y TiO_2 de pesticidas en aguas industriales. Universidad de Barcelona. Departamento de Química Analítica. 149 p. Diciembre de 1998.

11. VIDAL, A. et al. Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes cianurados. En : ingeniería química. Madrid. No 375 (ene. 2001); p.161-165.

12. VIDAL, A. et al. Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de afluentes: aplicaciones al tratamiento de aguas de lavado conteniendo plaguicidas. En: ingeniería química. Madrid. No 386 (enero 2002); p106-111.

13. HINCAPIÉ P., Margarita y MARIN S., Juan M. Reacciones de fenton y foto-fento en la Descontaminación de aguas residuales. En: Revista Ingenierías. Universidad de Medellín. Medellín. No 14 (ene. – jun. 2003); p. 53-63.

14. MARIN S., Juan M. Fotodegradación sensibilizada con TiO_2 y Fe 3+ de los pesticidas malation y metomil en aguas. Medellín, 2002, 96 p. Trabajo de grado. (Maestría en ingeniería ambiental).Universidad de Antioquía. Facultad de Ingeniería.

15. BUMPUS, Jhon. Et al. Remediation of water contaminated with an azo dye: an udergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. En: Journal of Chemistry Education. Vol 76. No. 12, December, 1999.

16. PEÑUELA M., Gustavo. Destoxificación solar de aguas mediante Fotocatálisis o fotosensibilización. En Revista facultad de ingeniería. Universidad de Antioquía. Medellín. No 19 (dic. 1999).

17. LAZLO, Joseph. Regeneration of azo-die. Satured sellulosic anion exchange resin by burkholdeara cepacia anaerobic dye reduction. En: Environmental science & technology. No. 34; (ene. 2000); p. 167-172.

18. LI, X.Z. y LI, F.B. Study of Au/Au^{3+}-Tio_2 photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wasterwater treatment. En: Environmental science & technology. No. 35 (2001); p. 2381-2387.

19. BEKBOLET, M. And BALCIOGLU, I. Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO_2 dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion. En: Water Science & Technology. Vol. 34. No. 9. p. 73-80. 1996.

20. FRANCO, A. et al. Fotocatálisis de Hg2+ y Cr6+ en aguas residuales. En: Revista Facultad de Ingeniería. U de A. No. 24. p 7-13, Diciembre, 2001.

21. MALATO, S., et al. Low contrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentrating solar collector. En: Water Science & Technology. IAWQ. Vol. 35. No. 4. p 157-164. 1997.

22. LI and Y., X.Z. y Zhao., G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. En: Water Science & Technology. IAWQ. Vol. 39. No. 10-11. p 249-255, 1999.

23. HALMANN, Martín M. Photodegradation of water pollutants. CRC Press. New York. 2000.

24. PERALT Z., Patricio, et al. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation enzymatic and photochemical processes. En: Chemosphere. Vol. 38. No. 4. p 835-852, 1999.

25. ZHAO, Wei, et al. Photodegradation of Sulforhodanine-B dye in platinized titania dispersions under visible light irradiation: Influence of Platinum as a functional co-catalyst. En: The Journal of physical chemistry. Vol. 16. No. 16, p 5022-5028. Mayo, 2002.

26. GULYAS, h. et al. Experiences with solar application of photocatalytic oxidation for dye removal from a model textile industry wastewater. En: Water Plution VI. Modelling, Mearuring and Prediction. Editorial C.A. Brebbia. p 153-165, 2001.

27. PÉREZ, L., y otros. Degradación de desechos de laboratorio mediante fotocatálisis solar. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. México, 2001.

28. BANDALA, E., y otros. Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatálisis solar. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. México, 2001.