

DEGRADACIÒN FOTOCATALITICA DE LA FLUORESCEINA

CESAR AUGUSTO SOTO ARENAS
GUSTAVO ADOLFO LÓPEZ FLÓREZ

TRABAJO DE GRADO

DIRECTOR

HOOVER ALBEIRO VALENCIA
QUIMICO
MAGISTER EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESCUELA DE TECNOLOGIA QUIMICA
FACULTAD DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
MARZO 2009

CONTENIDO

	pág.
OBJETIVOS.	1
INTRODUCCIÓN.	2
1. MARCO TEORICO.	5
1.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA.	5
1.1.1. Métodos para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales.	5
1.1.2. Principales contaminantes orgánicos en el agua residual.	6
1.1.3. Problemas ambientales causados por compuestos fenólicos.	6
1.2. LA FLUORESCÉINA.	8
1.3. LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN.	9
1.3.1. Fotocatálisis homogénea.	10
1.3.2. Factores que influyen en la reacción.	10
1.3.2.1. Efecto de la luz ultravioleta.	10
1.3.2.2. Efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno.	11
1.3.2.3. Efecto del Ph.	12
1.3.2.4. Efecto de la concentración de hierro.	12
1.4. ESPECTROSCOPIA VISIBLE.	13
2. PARTE EXPERIMENTAL.	14
2.1. BARRIDO ESPECTRAL DE LA FLUORESCÉINA A pH 3.	14
2.2. CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA FLUORESCÉINA.	14
2.3. VARIABLES DE ENTRADA Y TIEMPO DE REACCIÓN.	15
2.4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO.	16
2.5. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).	16

3. RESULTADOS.	17
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	19
4.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.	19
4.2. ANÁLISIS CINÉTICO.	25
4.2.1. Análisis de la reacción primaria.	25
4.2.1.1. Orden de la reacción primaria.	26
4.2.2. Análisis de la DQO.	28
4.2.2.1. Orden de la reacción de la DQO.	29
5. CONCLUSIONES.	31
BIBLIOGRAFIA.	33

LISTA DE TABLAS.

	pág.
Tabla 1. Concentración de fenoles en aguas residuales de diversas industrias.	8
Tabla 2. Resultado de la degradación de la fluoresceína.	18
Tabla 3. Resultado del análisis de DQO.	19
Tabla 4. Medias por mínimos cuadrados para el % de degradación con 95% en los intervalos de confianza.	21
Tabla 5. Análisis de varianza para el % de degradación – tipo III suma de cuadrados.	22
Tabla 6. Pruebas de rangos múltiples para el porcentaje de degradación de la fluoresceína.	23

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Reacción de preparación de la fluoresceína.	8
Figura 2. Diferentes vías de formación del radical hidroxilo según la reacción Foto-fenton.	13

LISTA DE GRÁFICOS

	pág.
Grafica 1. Barrido espectral de la fluoresceína pH 3.	15
Grafica 2. Curva de calibración de la fluoresceína.	16
Grafica 3. Efecto de la concentración de Fe.	24
Grafica 4. Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ .	25
Grafica 5. Interacción entre la concentración de Fe y de H ₂ O ₂ .	26
Grafica 6. Interacción entre la concentración de H ₂ O ₂ y Fe..	27
Grafica 7. Concentración de Fluoresceína a través del tiempo.	28
Grafica 8. Inverso de la concentración.	28
Gráfica 9. Logaritmo de la concentración.	29
Grafica 10. Disminución de la DQO a través del tiempo.	30
Grafica 11. Inverso de la DQO.	31
Gráfica 12. Logaritmo de la DQO.	32

OBJETIVOS

Objetivo General

Encontrar las condiciones óptimas para lograr la mayor degradación posible del colorante fluoresceína, utilizando el método de fotofenton.

Objetivos Específicos

Variar las concentraciones de H_2O_2 y Fe^{+2} , para obtener la mayor degradación del colorante fluoresceína, el cual se medirá por medio de fotometría.

Realizar análisis de DQO antes y después de la degradación de las aguas residuales del proceso de producción de la fluoresceína; para medir el porcentaje de mineralización final del compuesto.

Seguir mediante fotometría, la degradación primaria de la fluoresceína.

Estandarizar las mejores concentraciones de H_2O_2 y FeSO_4 para que el método pueda ser aplicado en la escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira.

INTRODUCCIÓN

El color ha tenido un gran significado en las diversas sociedades humanas desde que el hombre comenzó a teñir sus ropas y otros objetos; este fenómeno es el resultado de una compleja serie de respuestas fisiológicas a las radiaciones de longitud de onda situadas en el intervalo 400-750nm, cuando estas inciden en la retina del ojo [8].

En la naturaleza se pueden distinguir gran diversidad de colores, entre ellos los del colibrí o las plumas del pavo real, los cuales se originan por la difracción de la luz en ellos, gracias a la estructura única de las plumas, pero la mayor parte de los colores que se ven en la naturaleza se deben a la absorción de ciertas longitudes de onda de luz visible por los compuestos orgánicos, tales como los colorantes los cuales son sustancias coloreadas que se utilizan para dar color a un objeto determinado o a una tela. [8]

El vertido incontrolado de residuos industriales y municipales a ríos y lagos, está causando serios problemas a los recursos hídricos de muchas regiones [15]. La composición de las aguas residuales causa graves impactos cuando se enfrenta a las áreas naturales; un alto contenido de materia orgánica origina el agotamiento del oxígeno disuelto, que tiene un efecto inverso sobre el sistema ecológico. El nitrógeno y el fósforo también conducen a un agotamiento del oxígeno disuelto (es decir, eutrofización) [10], por esto la contaminación del agua reviste gran importancia ya que los contaminantes pueden afectar el equilibrio silvestre y por ende la salud humana.[11]

La problemática ambiental planteada a escala mundial por la presencia de altas concentraciones de contaminantes de todo tipo en aguas, [15] ha llevado a que el desarrollo industrial de los países requieran de una constante investigación dirigida hacia la implementación de una tecnología actualizada y adecuada a las

necesidades que se plantean en cada momento, tanto de carácter económico, como social y ambiental [11].

Los métodos empleados tradicionalmente para separar las sustancias orgánicas del agua son poco eficientes debido a que estos procesos transfieren los contaminantes de su fase acuosa, a otra que resulta también contaminada, por lo que el problema persiste.

Hoy en día existen diversos métodos basados en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de radicales hidroxilo (HO^\bullet) los cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes, pues es el segundo agente oxidante más fuerte después del flúor [14].

El radical hidroxilo puede ser generado por medios fotoquímicos usando como fuente la luz solar (ultravioleta, visible) o fuentes artificiales de luz ultravioleta como lámparas de mercurio o xenón [15].

En estas tecnologías llamadas “Procesos o Técnicas avanzadas de oxidación” (PAOs) ó (TAOs), los radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inofensivos al medio ambiente [11].

Los PAOs se basan en cambios fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [25].

Muchas degradaciones de los contaminantes orgánicos con los PAOs producen mineralización, formándose una variedad de compuestos inorgánicos, tales como CO_2 , H_2O , NO_3^- , haluros y fosfatos [28].

Los PAOs son especialmente útiles como pretratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para mejorar las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. [15]

En la actualidad una gran parte de la contaminación en el sistema público de agua es causada por la industria. Uno de los casos más importantes son los desechos industriales que contienen fenoles y todos sus derivados, es decir, los compuestos orgánicos aromáticos que contienen uno o varios grupos hidroxilo, por lo tanto, aunque el fenol es el compuesto que aparece más frecuentemente en los efluentes líquidos, la presencia de algunos de sus derivados como: orto, meta y p-cresol, en particular, son los que más contribuyen a la toxicidad de los efluentes [10].

El objetivo general del proyecto es encontrar las condiciones óptimas para lograr la mayor degradación posible del colorante fluoresceína, utilizando la Fotocatálisis homogénea para lograr dicho propósito.

Se somete una solución con cierta carga de fluoresceína a degradación fotocatalítica durante 3 horas bajo diferentes condiciones, las cuales son necesarias para el funcionamiento de la fotocatalisis homogénea. Las condiciones son las siguientes:

- Reacción bajo luz ultravioleta
- En presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro.
- En medio ácido.

Se hace un énfasis especial en los problemas ambientales causados por los compuestos fenólicos debido a que la fluoresceína se elabora con un derivado del fenol (Resorcinol).

1. MARCO TEORICO

1.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Actualmente son muchos los contaminantes que se encuentran en el agua, por esta razón se ha generado la necesidad de desarrollar diversas técnicas para tratar de eliminar estos contaminantes

1.1.1 Métodos para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales. Los tratamientos de los diferentes tipos de efluentes deben garantizar la eliminación o la recuperación del contaminante a fin de cumplir con los niveles máximos de contaminantes permitidos por cada gobierno en el agua residual tratada.

En general, la eliminación de contaminantes orgánicos del agua residual es el objetivo general de diversas técnicas de tratamiento del agua residual como: oxidación química, extracción líquido-líquido, adsorción, ósmosis inversa, ultra-filtración y el tratamiento biológico.

Dependiendo de los compuestos presentes en la muestra a tratar, los métodos a utilizar pueden ser destructivos, como por ejemplo, oxidación química, la incineración o la degradación, que sólo permiten la eficaz eliminación del contaminante de una forma acuosa.

Los métodos no destructivos, entre los que se encuentra extracción líquido - líquido y la absorción, permiten la recuperación del contaminante.

Por otro lado, la aplicación de uno u otro de los métodos depende de la carga de contaminantes en los efluentes, es necesario elegir el método más adecuado de acuerdo a la concentración de la muestra a ser tratada. Para altas concentraciones de contaminantes se puede utilizar la incineración o algunos

métodos de oxidación química y para bajas concentraciones de contaminantes, se puede utilizar adsorción, técnicas de membrana o algunos métodos de oxidación química.

Básicamente la elección del método depende fundamentalmente de los costos del proceso y factores como la concentración y el volumen de flujo del efluente a ser tratado, entre otros [24].

1.1.2 Principales contaminantes orgánicos en el agua residual. Durante los últimos 30 años las principales agencias de protección ambiental en el mundo centraron su preocupación en ciertas sustancias y elementos derivados de distintas clases de contaminantes. Estos compuestos son los contaminantes más encontrados en el agua residual, especialmente en las aguas generadas por las industrias.

A continuación se enuncian los principales contaminantes orgánicos en el agua residual:

Pesticida y metabolitos

Bifenilos policlorados y asociados

Compuestos alifáticos halogenados

Éteres

Aromáticos mono y policíclicos

Fenoles y cresoles

Esteres de ftalatos

Nitrosaminas y otros compuestos nitrogenados [6]

1.1.3 Problemas ambientales causados por compuestos fenólicos. En la actualidad, una gran parte de la contaminación en el sistema público de agua es

causada por la industria, un caso particular es la de los fenoles y todos sus derivados [25].

Las características nocivas de los compuestos fenólicos se encuentran en concentraciones de partes por billón, que son muy inferiores a las concentraciones tóxicas y contribuyen con un desagradable olor y sabor del agua clorada.

Los fenoles son considerados tóxicos para algunas formas de vida acuática en concentraciones superiores a 50 ppb y la ingestión de un gramo de fenol puede tener consecuencias fatales en los seres humanos. Su peligrosidad radica en el efecto que tiene sobre el sistema nervioso de los seres vivos. Además, tienen una alta demanda de oxígeno, 2,4mg de O₂ por mg de fenol. Otro efecto adicional es la capacidad de los fenoles para combinarse con el cloro en el agua potable, dando lugar a clorofenoles, compuestos que son aún más tóxicos y difíciles de eliminar [24].

A pesar de ser compuestos de alta toxicidad, los fenoles tienen una amplia gama de usos, como en la fabricación de plásticos, resinas plastificantes, desinfectantes, insecticidas, detergentes, tintes, en la industria fotográfica, en explosivos y hasta en medicamentos.

En todas estas industrias se generan efluentes contaminantes fenólicos, que son mucho más elevados que los niveles tóxicos. La tabla 1 muestra las concentraciones de fenoles en aguas residuales procedentes de diferentes industrias [24].

Tabla 1. Concentración de fenoles en aguas residuales de diversas industrias.

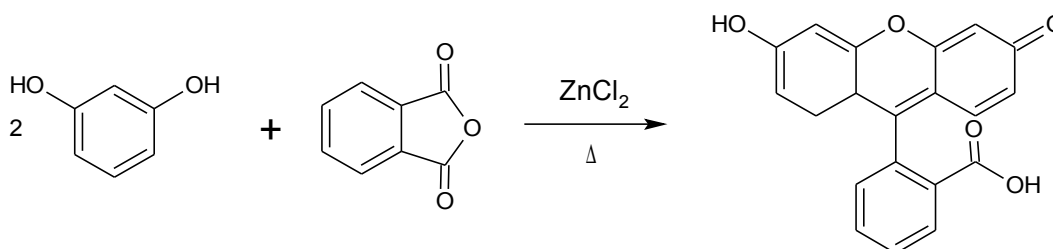
Industria	Concertación de fenol (mg/L)
Minas de carbón	1000-2000
Transformación de lignito	10000-15000
Producción de gas	4000
Grandes hornos	4000
Petroquímica	50-700
Fabricación de benceno	50
Farmacéutica	1000
Refinación de petróleo	2000-20000

1.2. La fluoresceína

La fluoresceína hidroxisustituída es uno de los primeros colorantes sintéticos derivados del xanteno, este colorante fue descubierto en 1871 por Adolf Von Bayer [20], aunque tiene poco uso como colorante, se usa mucho por su fluorescencia.

La fluoresceína se prepara por condensación de dos moléculas de resorcinol con una de anhídrido ftálico en presencia de un agente de condensación, como por ejemplo $ZnCl_2$.

Figura 1. Reacción de preparación de la fluoresceína.



La fluoresceína es insoluble en agua fría, soluble en alcohol caliente y en ácido acético. La fluoresceína, ya sea en forma de ácido o de sal, se puede descubrir en diluciones extremadamente altas (1:40000000) gracias a su intensa fluorescencia. Se utiliza para seguir la circulación del agua y determinar posibles fuentes de contaminación del agua, se ha utilizado como marcador en el caso de aviones que caen al mar. Por su marcada fluorescencia en la luz ultravioleta se usa mucho en microscopia de fluorescencia y para el cultivo de hongos, con el fin de dar colores característicos a las colonias. No se utiliza como colorante textil porque tiene muy mala solidez a la luz. [23].

A pesar de su antigüedad la fluoresceína sigue siendo uno de los fluoróforos más ampliamente utilizados en la bioquímica moderna y en la investigación médica, gracias a las excelentes propiedades espectrales.

La fluoresceína sirve como un modulador de andamios; es muy adecuado para crear diversas herramientas moleculares, incluidos los indicadores de hierro y como marcador fluorescente de biomoléculas, por esto la sensibilidad de la fluorescencia de la fluoresceína a su entorno químico ha sido explotada en el análisis de los procesos bioquímicos, en medicina (fluoresceína sódica) como herramienta de diagnóstico en el campo oftalmológico para evidenciar problemas de la córnea, como úlceras. [20].

1.3 Los procesos avanzados de oxidación.

Los PAOs son técnicas muy prometedoras, debido a que son limpias, verdes y han demostrado ser un proceso muy eficaz que conduce a una mineralización total o casi total de contaminantes orgánicos e inorgánicos tóxicos del agua. [1].

Los PAOs utilizan fotosensibilizadores, los cuales son materiales semiconductores en los cuales la absorción de la luz con energía superior a la de su banda prohibida [13] por dispersión, lleva a la generación de pares de electrón hueco. Estos, bajo la influencia del campo eléctrico se mueven en la banda de conducción

y los huecos en la banda de valencia que lleva a los procesos de reducción u oxidación [2,26].

Los fotosensibilizadores son compuestos inorgánicos [Fe^{+3} , nitratos, nitritos, TiO_2 , ZnO , CdO] u orgánicos (ácidos húmicos) que absorben la radiación UV y producen radicales hidroxilo y el anión superóxido (O_2^-), estas especies atacan los compuestos orgánicos oxidándolos muchas veces hasta su completa mineralización. [9].

Los fotosensibilizadores de interés ambiental son los que cumplen con los siguientes requisitos:

- Ser fotoactivos en la región espectral de la luz solar.
- Ser biológica y químicamente inertes.
- Ser fotoestables.
- Ser económicos [28].

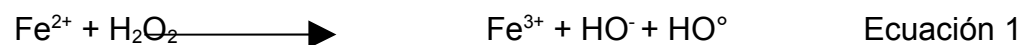
1.3.1 Fotocatálisis homogénea. La reacción de fenton se descubrió por primera vez en la oxidación del ácido tartárico en 1894 por Henry John Horseman Fenton [16,19].

El proceso fotofenton es reconocido como uno de los más usados, antiguos y poderosas reacciones de oxidación en aguas. El reactivo fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con iones tanto ferroso como férrico (Fe^{2+} , Fe^{3+}), esta combinación genera radicales hidroxilo (HO°), los cuales oxidan gran variedad de moléculas y en el mayor de los casos se obtiene una mineralización completa [3,7].

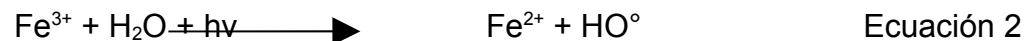
Se ha comprobado que durante el proceso de fotosensibilización, el ion férrico puede convertirse a ion ferroso, por esto, se puede utilizar tanto Fe^{2+} como Fe^{3+} en la fotocatálisis homogénea [21].

A pesar que la reacción de fenton es una potente herramienta de degradación, su desventaja radica en la necesidad de eliminar los iones hierro del agua, puesto que se puede generar otro problema ambiental [18]

1.3.2 Factores que influyen en la reacción. El mecanismo que se muestra es el más viable para la formación de radicales hidroxilo [HO°], se puede ver en la ecuación 1.



1.3.2.1 Efecto de la luz ultravioleta. En la reacción fenton los iones Fe³⁺ se van acumulando, mientras que los iones Fe²⁺ son consumidos hasta que la reacción se detiene, sin embargo el proceso se ve fuertemente incrementado por la irradiación con luz ultravioleta-visible que promueve la fotoreducción de los iones Fe³⁺ a los iones Fe²⁺, esto se denota en al ecuación 2 y así la reacción continua.

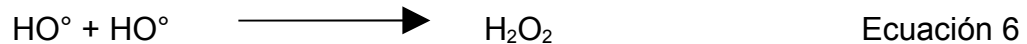
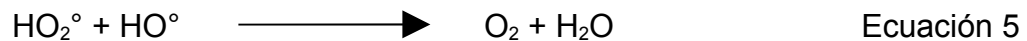


- La reacción de fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores tales como:
- La fotólisis de Fe³⁺ es una fuente adicional de HO° (Ecuación 2).
- El Fe²⁺ fotogenerado de esta forma produce radicales HO° adicionales (Ecuación 1) y continúa el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300nm hasta el visible.

- Las concentraciones de Fe^{2+} a emplearse pueden ser menores que en la reacción de fenton convencional, evitándose así la producción de iones de hierro.
- Si se usan radiaciones menores de 360nm se puede aprovechar la producción de radicales hidroxilo por fotólisis del H_2O_2 (Ecuación 3).



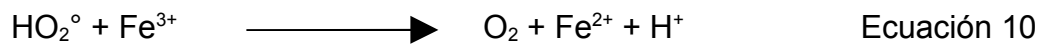
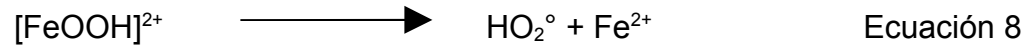
1.3.2.2 Efecto de la dosis de peróxido de hidrógeno. La función del H_2O_2 es múltiple en el proceso de foto catálisis, puesto que es capaz de generar radicales HO° (Ecuación 3), sin embargo un exceso de H_2O_2 puede resultar perjudicial, cohibiendo el proceso y produciendo la recombinación de radicales hidroxilos como se muestra en las siguientes ecuaciones:



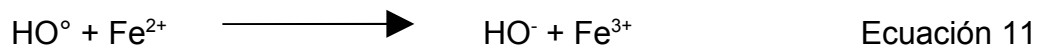
1.3.2.3 Efecto del pH. Se han realizado muchos estudios para obtener las condiciones óptimas para lograr la mayor eficiencia de la reacción y se ha llegado a la conclusión que el rango óptimo de pH para la solución a ser tratada debe estar entre 2.80 a 3.20 [12].

A pH mayor que tres la reacción es más lenta debido a que se presentan hidróxidos de hierro los cuales son insolubles, además disminuyen la concentración de Fe^{2+} en la solución y se dificulta la transmisión de radiaciones.

A pH menor que tres la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena, el cual se muestra en las siguientes ecuaciones:

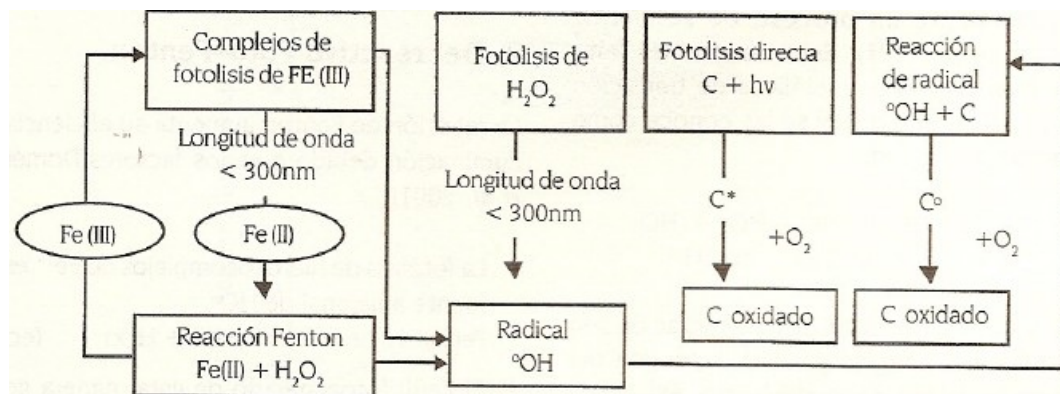


1.3.2.4 Efecto de la concentración de hierro.



Uno de los efectos negativos los cuales conlleva a la disminución de radicales HO° es el exceso de iones Fe^{2+} , ya que ocurre una reacción entre ambas especies (Ecuación 11) ocasionando que la reacción no avance.

Figura 2. Diferentes vías de formación del radical hidroxilo según la reacción Foto-fenton.



1.4 Espectroscopia visible

La espectroscopia es un método general para la ciencia que trata las distintas interacciones de la radiación con la materia.

Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopias atómica y molecular.

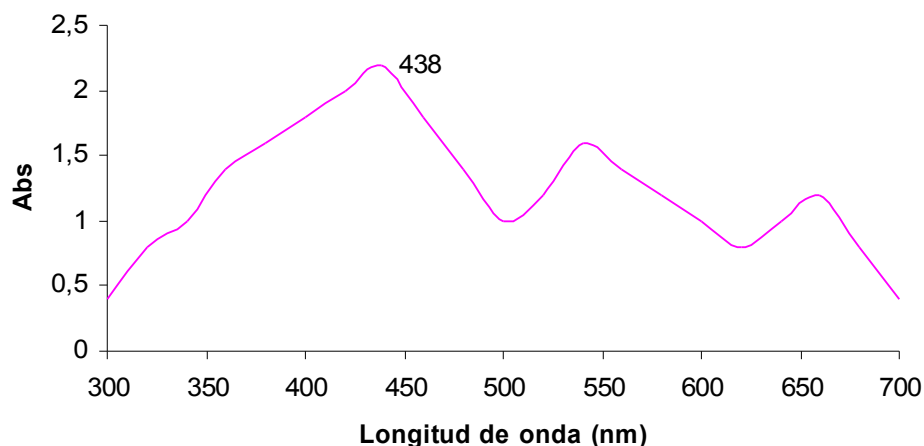
La espectrometría y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con otro tipo de dispositivo electrónico. Las medidas de absorción de la radiación ultravioleta y visible encuentran una enorme aplicación en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies tanto inorgánicas como orgánicas [27].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 BARRIDO ESPECTRAL DE LA FLUORECEINA A pH 3.

Se preparó una solución de fluoresceína con una concentración de 100ppm, se le ajustó el pH a 3, utilizando para ello ácido sulfúrico concentrado, y con ella se realizó un barrido espectral en el espectrofotómetro Shimadzu UV 1700, en el cual se pudo observar que a una longitud de onda de 438nm se presenta el mayor pico de absorción tal como se ve en la gráfica 1.

Grafica 1. Barrido espectral de la fluoresceína pH 3.

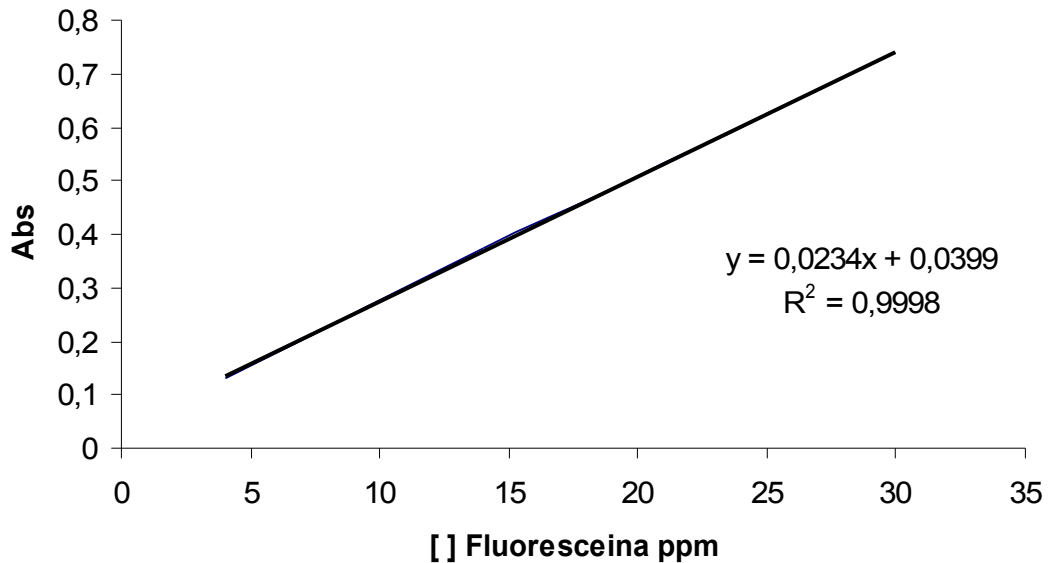


2.2 CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA FLUORESCÉINA

Se tomó este valor de 438nm para medir las absorbancias en la realización de la curva de calibración, con la cual se cuantificó la concentración de fluoresceína a medida que iba avanzando el proceso.

Para realizar esta curva de calibración se hicieron diluciones para que las medidas de absorbancia estuvieran en el rango lineal desde 0.2 hasta 0.8; según la Ley de Beer. La máxima concentración fue de 30 ppm y la mínima fue de 4 ppm. Como se muestra en la gráfica 2.

Grafica 2. Curva de calibración de la fluoresceína.



2.3 VARIABLES DE ENTRADA Y TIEMPO DE REACCIÓN.

Se realizaron nueve ensayos por triplicado en los cuales se varió la concentración de peróxido de hidrógeno en 1g/L, 1.5g/L y 2g/L. tomando como referencia estos valores basándose en textos bibliográficos donde ya se ha trabajado con el método. Las concentraciones del catalizador sulfato de hierro (II) se varió en 0.1mg/L, 0.2mg/L y 0.3mg/L, tomándose el valor máximo de 0.3mg/L, como la máxima cantidad de hierro que permite la legislación colombiana en aguas para el consumo humano, citada en la resolución 2115 de junio de 2007 del Ministerio de La Protección Social [4]

Cada uno de estos nueve ensayos se realizó partiendo de una concentración inicial de 100ppm de fluoresceína y se llevaron a cabo en el reactor fotocatalítico de la Escuela de Tecnología Química de la Universidad Tecnológica de Pereira, el cual cuenta con tres lámparas de luz negra.

La reacción se llevó a cabo durante tres horas, durante las cuales se hizo un seguimiento del porcentaje de degradación, midiendo la absorbancia de muestras que fueron tomadas cada veinte minutos.

2.4 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO.

Mediante un análisis de varianzas múltiple, utilizando para ello el software Statgraphics Centurium, se obtuvo cual es la combinación de variables que optimizan el proceso, es decir, las concentraciones de peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (II), con las cuales se obtiene un mayor porcentaje de degradación.

2.5 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).

Teniendo la combinación de variables que optimizan el proceso, se hizo un ensayo posterior, con el cual se tomaron cuatro muestras, una antes de someter la muestra al proceso de degradación y tres más, una a cada hora, hasta completar las tres horas de reacción, estas muestras se tomaron con el fin de hacer el análisis de DQO, el cual se hizo por duplicado. Siguiendo los parámetros establecidos por el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la UTP [22].

Para eliminar el peróxido de hidrógeno presente en las muestras, y para que éste no interfiriera en el análisis de la DQO, se utilizó el método de la catalasa, el cual consiste en ir agregando gotas de la enzima catalasa para que ésta reaccione con el peróxido de hidrógeno hasta su total eliminación, lo cual se corroboró midiendo con tirillas de test de peróxido de Merc.

3. RESULTADOS

En la tabla 2 se muestra los resultados del porcentaje de degradación de la fluoresceína en los nueve ensayos realizados con sus respectivas réplicas, a través del tiempo.

Tabla 2. Resultado de la degradación de la fluoresceína

TIEMPO (min)	% DE DEGRADACIÓN								
	Fe+2= 0,1 mg/L H2O2 = 1 g/L	Fe+2= 0,1 mg/L H2O2 = 1,5 g/L	Fe+2= 0,1 mg/L H2O2 = 2 g/L	Fe+2= 0,2 mg/L H2O2 = 1 g/L	Fe+2= 0,2 mg/L H2O2 = 1,5 g/L	Fe+2= 0,2 mg/L H2O2 = 2 g/L	Fe+2= 0,3 mg/L H2O2 = 1 g/L	Fe+2= 0,3 mg/L H2O2 = 1,5 g/L	Fe+2= 0,3 mg/L H2O2 = 2 g/L
20	27,92	22,4	22,8	38,1	27,1	22,6	50,0	29,0	20,9
	22,87	20,2	12,4	25,4	13,6	15,8	23,6	31,1	14,0
	25,63	11,9	14,6	33,7	22,0	15,4	66,5	30,9	18,4
40	35,85	28,7	18,8	69,6	62,6	50,8	69,8	56,2	26,4
	42,62	36,4	14,4	56,6	20,3	42,7	49,7	40,8	22,4
	39,10	30,6	18,6	63,4	56,5	38,0	73,9	61,7	25,3
60	36,86	48,5	24,5	74,8	66,6	67,6	73,3	67,3	30,0
	47,43	41,3	22,1	67,8	37,8	57,2	65,4	41,9	28,1
	40,89	43,1	22,1	70,3	66,1	58,7	77,7	65,0	29,5
80	47,24	58,4	33,5	78,0	71,1	66,1	76,4	68,3	40,9
	48,53	51,5	29,0	70,6	40,9	58,5	67,9	48,8	37,4
	48,05	54,2	28,4	73,2	66,5	64,5	81,1	67,8	39,1
100	55,50	63,8	41,9	80,9	73,2	67,3	79,3	71,4	49,8
	58,39	59,3	26,5	73,7	51,9	61,9	71,4	53,3	46,6
	56,53	61,0	30,9	75,8	69,6	66,4	83,6	71,3	48,3
120	62,71	69,8	38,1	82,8	74,8	69,1	81,6	74,1	58,5
	61,80	65,1	29,4	76,3	57,3	64,2	74,4	59,3	54,3
	62,17	65,8	35,2	78,0	72,0	69,6	86,0	74,1	57,3
140	66,60	73,8	41,4	84,6	75,8	70,6	83,7	78,0	63,4
	67,90	69,1	33,8	78,2	60,7	67,3	77,3	62,6	60,1
	67,20	69,3	37,7	80,2	74,1	72,7	87,8	78,0	62,6
160	71,65	76,7	45,2	86,0	77,3	72,6	84,9	81,6	69,3
	73,23	73,2	37,0	80,9	62,7	70,9	79,7	68,3	65,9
	72,89	73,6	40,3	82,0	76,1	76,5	88,7	81,6	66,9
180	75,64	79,4	42,1	87,2	78,6	73,8	85,9	84,5	74,5
	77,03	76,4	47,8	83,0	65,5	72,6	82,0	72,3	71,7
	76,82	77,0	39,3	83,3	77,9	79,0	90,4	84,5	72,7

La tabla 3 muestra los mililitros consumidos de sulfato ferroso amónico en la titulación del dicromato de potasio en exceso para determinar la DQO, siguiendo el procedimiento utilizado por el laboratorio de aguas y alimentos de la UTP.

Tabla 3. Resultado del análisis de DQO

[] H ₂ O ₂ = 1g/L				
[] Fe + ² = 0.2mg/L				
Tiempo (min)	Volumen de FAS consumido (mL)		DQO (mgO ₂ /L)	% Disminución
	A	B		
0	1,5	1,6	1097	0
60	2,2	2,2	833	24,07
120	2,4	2,4	752	31,45
180	2,7	2,7	630	42,57

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Análisis estadístico.

Se hizo un análisis de varianzas multifactorial, para el porcentaje de degradación de la fluoresceína. Además se realizaron varias pruebas y gráficas para determinar que factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el porcentaje de degradación. También se evaluó la significancia de las interacciones entre los factores, Las pruebas-F en la tabla ANOVA permitieron identificar los factores significativos y para cada factor significativo, las Pruebas de Rangos Múltiples dicen cuales medias son significativamente diferentes de otras. El Gráfico de Medias y la Gráfica de Interacciones ayudan a interpretar los efectos significativos de cada una de las variables.

En la siguiente tabla se muestra un resumen estadístico del proceso, donde se tiene en cuenta cada una de las variables del proceso por separado y además muestra cada una de las combinaciones que se forma entre ellas.

Tabla 4. Medias por mínimos cuadrados para el % de degradación con 95% en los intervalos de confianza.

Nivel	Cuenta	Media	Error Estándar	Límite Inferior	Límite Superior
Media global	27	74,4641			
[] Fe mg/L					
0,1	9	65,7082	1,41762	62,7299	68,6865
0,2	9	77,8692	1,41762	74,8909	80,8475
0,3	9	79,8149	1,41762	76,8366	82,7932
[] H₂O₂ g/L					
1	9	82,3483	1,41762	79,37	85,3266
1,5	9	77,3314	1,41762	74,3531	80,3098
2	9	63,7126	1,41762	60,7342	66,6909
[] Fe mg/L por [] H₂O₂ g/L					
0,1,1	3	76,4957	2,45539	71,3371	81,6543
0,1,1,5	3	77,587	2,45539	72,4284	82,7456
0,1,2	3	43,042	2,45539	37,8834	48,2006
0,2,1	3	84,4663	2,45539	79,3077	89,6249
0,2,1,5	3	73,9887	2,45539	68,8301	79,1473
0,2,2	3	75,1527	2,45539	69,9941	80,3113
0,3,1	3	86,083	2,45539	80,9244	91,2416
0,3,1,5	3	80,4187	2,45539	75,2601	85,5773
0,3,2	3	72,943	2,45539	67,7844	78,1016

Statgraphics centurión 15.0.2.

La tabla 5 es la tabla ANOVA del proceso, la cual descompone la variabilidad del porcentaje de degradación en contribuciones debidas a varios factores. La contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Los factores que poseen un valor -P inferior a 0.05 se consideran como los más importantes a la hora de obtener el máximo porcentaje de decoloración, Estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el porcentaje de

degradación con un 95,0% de nivel de confianza, como ambos factores están por debajo de ese valor, se concluye que cada uno de ellos tiene una altísima influencia en el proceso; es decir, que tanto la concentración de peróxido como la de Fe, afectan los resultados del proceso.

Tabla 5. Análisis de varianza para el % de degradación – tipo III suma de cuadrados

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Razón F	Valor p
Efectos principales					
A:[] Fe mg/L	1052,02	2	526,01	29,08	0,00001
B:[] H2O2 g/L	1673,81	2	836,903	46,27	0,00001
Interacciones					
AB	1098,4	4	274,6	15,18	0,00001
Residuos	325,562	18	18,0868		
Total (corregido)	4149,79	26			

Statgraphics centurión 15.0.2.

En la tabla 6 se aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El procedimiento utilizado fue el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

En ella se muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los pares indica que estos pares no muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza

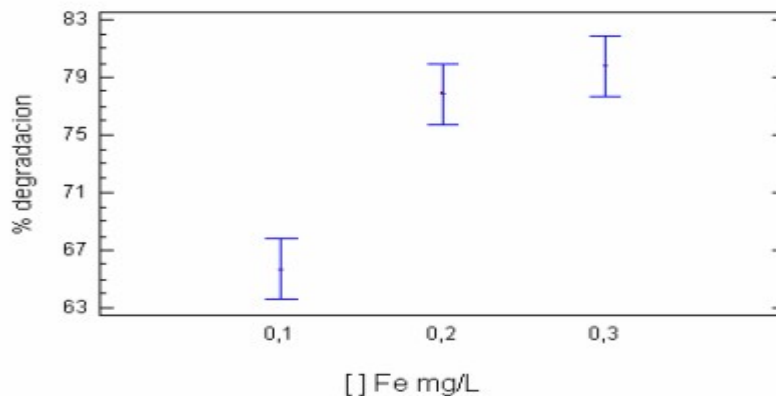
Tabla 6. Pruebas de rangos múltiples para el porcentaje de degradación de la fluoresceína.

[] Fe	Casos	Media LS	Sigma LS	Contrast e	S ig.	Diferenci a	+/- Límites
0,1	9	65,7082	1,41762	0,1 - 0,2	*	-12,161	4,212
0,2	9	77,8692	1,41762	0,1 - 0,3	*	-14,1067	4,212
0,3	9	79,8149	1,41762	0,2 - 0,3		-1,94567	4,212

Statgraphics centurión 15.0.2.

En la Grafica 3 se puede observar que para la concentración de 0.1mg/L de Fe, los valores obtenidos de degradación están entre 64% y 68%, para 0.2mg/L Fe se obtienen valores entre 76% y 80% y para 0.3mg/L de Fe, se logra una degradación entre 77% y 81%, de lo cual se puede observar que con valores de 0.2mg/L y 0.3mg/L de Fe, se obtienen prácticamente los mismos resultados, por lo cual es apropiado trabajar con la concentración de 0.2mg/L puesto que se consume menos reactivo.

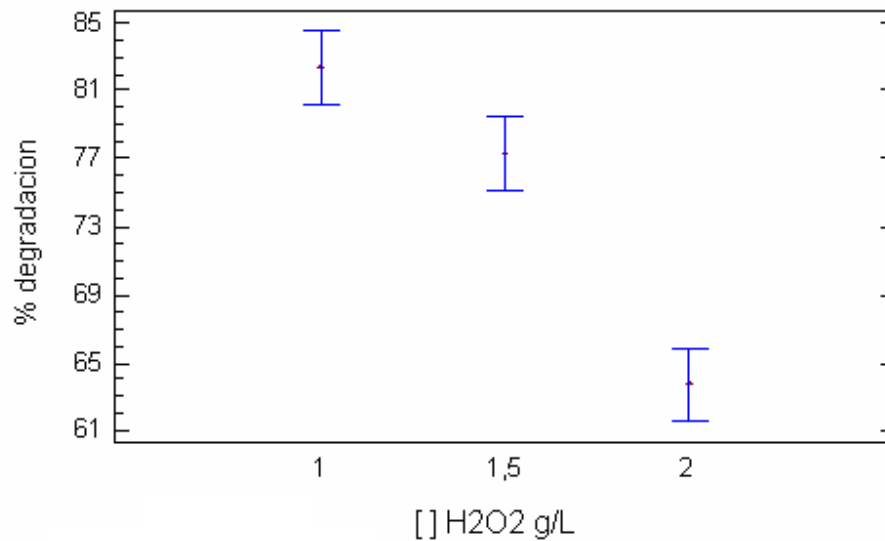
Grafica 3. Efecto de la concentración de Fe



Statgraphics centurión 15.0.2.

En la Grafica 4 se muestra la influencia del peróxido de hidrógeno en el porcentaje de degradación, se puede ver claramente que a diferencia del comportamiento del catalizador de Fe; en el peróxido en las tres concentraciones utilizadas si hay una mayor diferencia entre una y otra, notándose claramente que a mayor concentración de éste, se nota una disminución considerable en porcentaje de degradación, esto se debe a que a mayores concentraciones de peróxido de hidrógeno ocurren reacciones competitivas con un efecto inhibitorio que hacen que la reacción se frene y por lo tanto no avance [1].

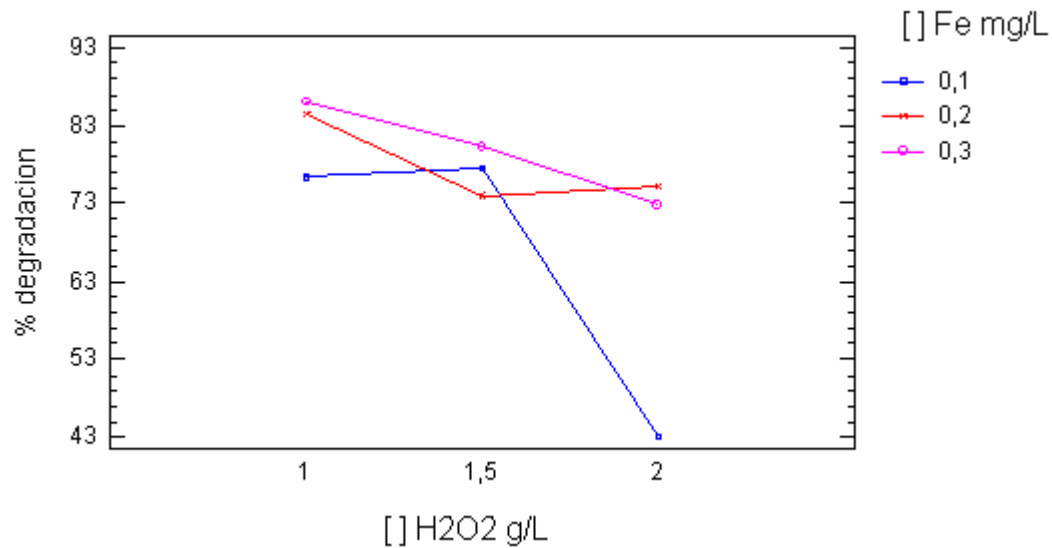
Grafica 4. Efecto de la concentración de H_2O_2



Statgraphics centurión 15.0.2.

En la Grafica 5 se observan las interacciones que existen entre las concentraciones de Fe y H₂O₂, se ve claramente que la concentración de 0.3mg/L de Fe, es la que más favorece el proceso de degradación en prácticamente casi todas las concentraciones de H₂O₂ utilizadas, obteniéndose un nivel superlativo con 1g/L de H₂O₂, sólo se tiene una pequeña disminución hacia una concentración de 2g/L de H₂O₂, en donde la concentración de 0.2mg/L de Fe la supera por un pequeño margen, pero como ya se explicó lo que se ve en la figura 2, en donde se observa que esta concentración de peróxido, es la que menos favorece el proceso, entonces no es un factor que influya en la reacción.

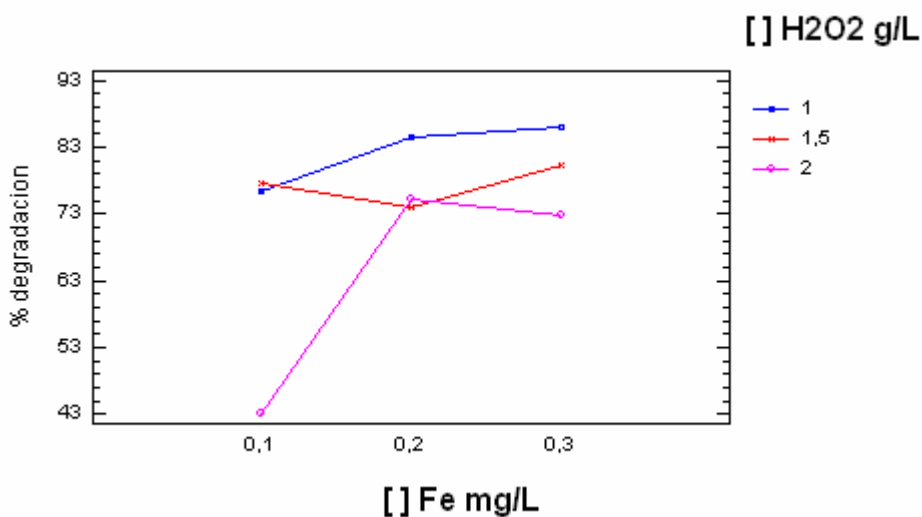
Grafica 5. Interacción entre la concentración de Fe y de H₂O₂



Statgraphics centurión 15.0.2.

En la Grafica 6 se observa claramente que la concentración de 1g/L de H₂O₂, es con la cual se obtienen los mejores resultados, además también se puede ver que la diferencia del resultado de la degradación entre 0.2 y 0.3mg/L de Fe no son muy significativas, así que para efectos de economía, el método se puede implementar con la concentración de 0.2mg/L, puesto que es la menor de las dos concentraciones y se consumirá menos reactivo. Con ello se puede escoger la pareja de 0.1g/L de H₂O₂ y 0.2mg/L de Fe, como la pareja que puede optimizar mejor el proceso.

Grafica 6. Interacción entre la concentración de H₂O₂ y Fe



Statgraphics centurión 15.0.2.

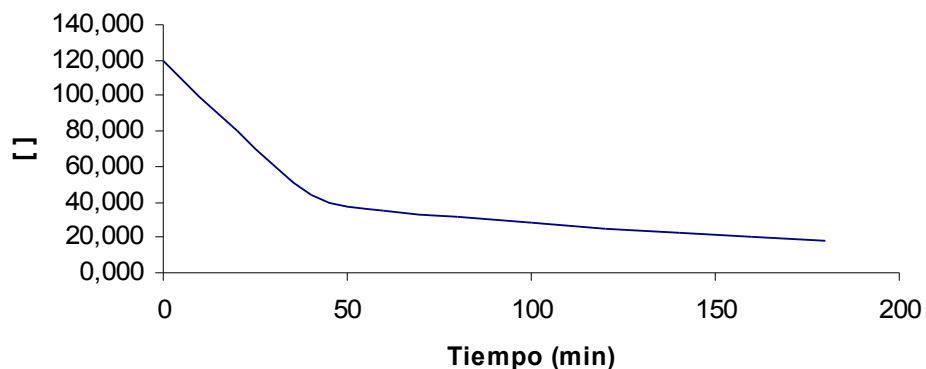
4.2 ANÁLISIS CINÉTICO

4.2.1 ANÁLISIS DE LA REACCIÓN PRIMARIA. Como ya se encontró estadísticamente la combinación con la cual se obtiene un mayor porcentaje de degradación, la cual es la de 1 g/L de H_2O_2 y 0.2 mg/L de Fe, entonces ahora se procederá a realizar un análisis cinético a dicha reacción.

En la siguiente gráfica se muestra como disminuye la concentración de la fluoresceína a medida que la reacción avanza en el tiempo.

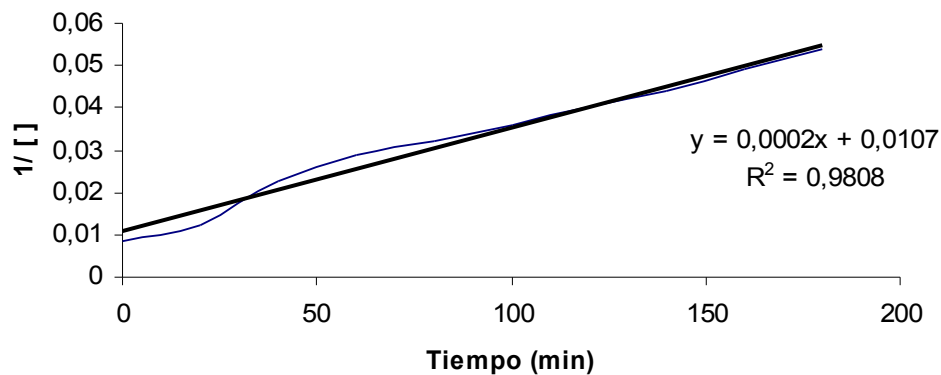
De la gráfica se deduce que en los primeros cincuenta minutos de la reacción se presenta un descenso fuerte en la concentración, y después de los cincuenta minutos la reacción comienza a frenarse, debido tal vez a la disminución de la concentración de los reactivos que se van consumiendo.

Grafica 7. Concentración de Fluoresceína a través del tiempo.



4.2.1.1 Orden de la reacción primaria. Para obtener el orden de la reacción , se utilizó el método gráfico o de tanteo, se pudo deducir que la reacción es de orden dos, porque la grafica del inverso de la concentración contra el tiempo fue la que dio mejor línea recta como se muestra en la siguiente gráfica.

Gráfica 8. Inverso de la concentración.

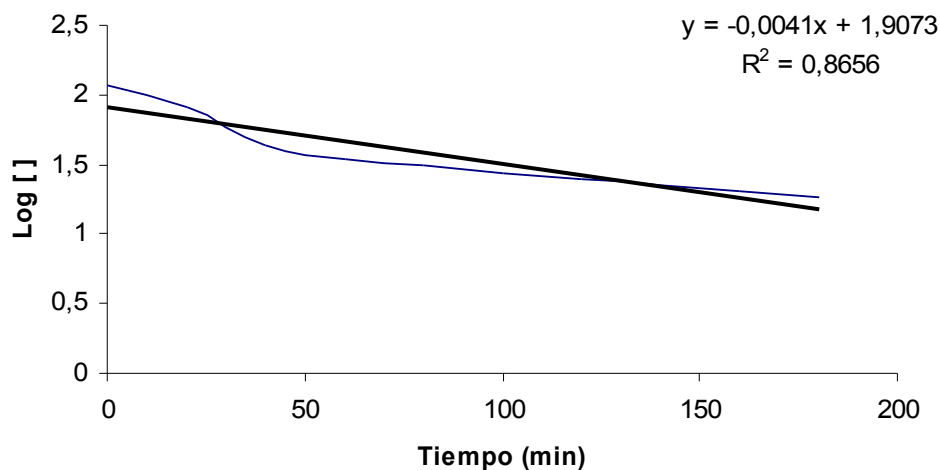


De la ecuación de la gráfica se tiene que 0.0002 es la constante de equilibrio de la reacción, X es el tiempo, Y es el inverso de la concentración a cualquier tiempo y el intercepto es el inverso de la concentración inicial. Esta ecuación es muy útil; con ella se puede calcular cuanto tiempo se tarda en reducir cualquier concentración inicial hasta una concentración final deseada.

$$[]^{-1} = 0.0002 t + 0.0107$$

Para corroborar el orden dos de la reacción, se mostrará la curva del logaritmo de la concentración contra tiempo, con lo cual se puede ver claramente que la reacción no es de orden uno, puesto que la gráfica nos da un R^2 de 0.8656, el cual es menor al R^2 de la gráfica 8 inverso de la concentración.

Gráfica 9. Logaritmo de la concentración.

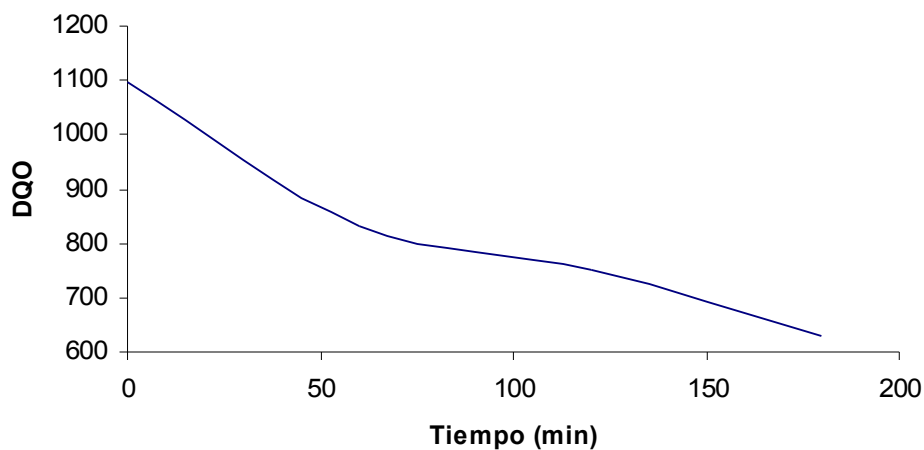


4.2.2 ANÁLISIS DE LA DQO. Con las condiciones óptimas de operación se

realizó el análisis de DQO.

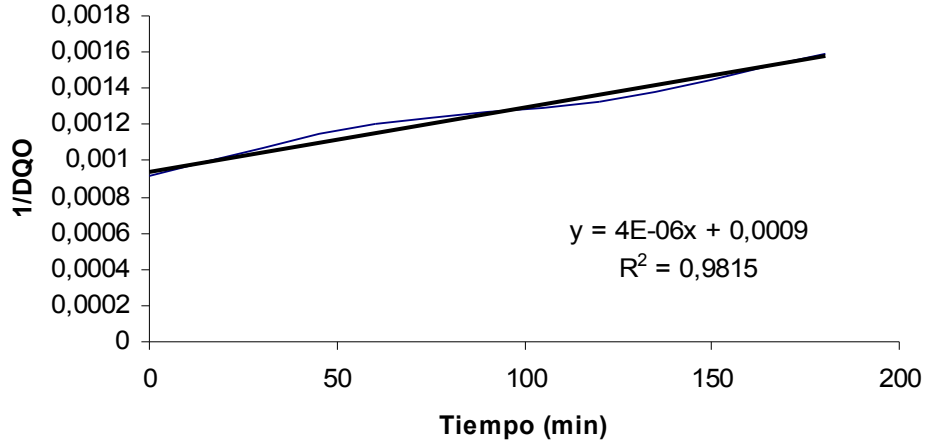
En la gráfica 10 se observa como disminuye la DQO a través del tiempo, se puede observar que en los primeros 50 minutos se presenta una mayor disminución y a partir de allí se hace un poco más lento este descenso, algo también observado en la reacción primaria, esto tal vez debido al agotamiento de los reactivos presentes en la reacción.

Grafica 10. Disminución de la DQO a través del tiempo



4.2.2.1 Orden de la Reacción de la DQO. El orden de la reacción de la DQO, también se calculó por el método del tanteo al igual que el de la reacción primaria, proporcionando el mismo resultado de orden dos, con un R^2 de 0.9815

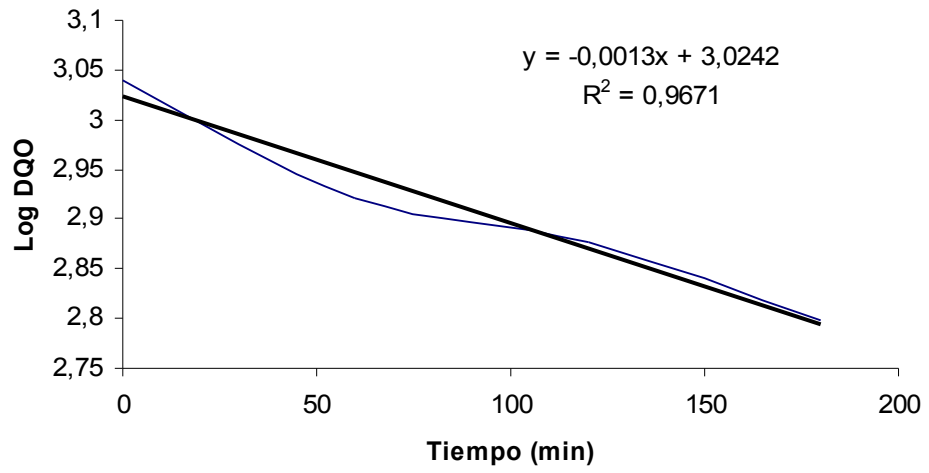
Grafica 11. Inverso de la DQO



De la ecuación de la gráfica se tiene que $4E-06$ es la constante de equilibrio de la reacción, X es el tiempo, Y es el inverso de la DQO a cualquier tiempo y el intercepto es el inverso de la DQO inicial.

Para corroborar que el orden de la DQO es dos se mostrará la gráfica del logaritmo de la DQO contra el tiempo, allí se nota que el R^2 de esta grafica es menor que el R^2 de la gráfica del inverso de la concentración; por tanto el orden de la DQO se confirma el segundo orden de la reacción.

Gráfica 12. Logaritmo de la DQO



5. CONCLUSIONES

Con el desarrollo de este proyecto se encontró que la fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton), es un tratamiento viable para el tratamiento de aguas contaminadas con el colorante fluoresceína, provenientes de la práctica de preparación de colorantes de la materia Química Orgánica II de la escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira.

En este proceso de fotocatalisis, se observó que al aumentar la concentración de H_2O_2 , disminuye el porcentaje de degradación, obteniéndose una concentración óptima de operación en 1g/L de H_2O_2 , la cual fue la menor concentración con que se trabajó.

Con el efecto del catalizador $FeSO_4$, se observó que al aumentar la concentración, aumenta el porcentaje de degradación, pero se notó que al aumentar la concentración de 0.2mg/L a 0.3mg/L no hay una diferencia muy significativa, así que se adoptó la concentración de 0.2mg/L de $FeSO_4$ como la óptima de operación, puesto que se tiene un gasto menor de reactivo.

Con las dos variables óptimas de operación, 1g/L de H_2O_2 y 0.2mg/L de $FeSO_4$, se obtuvo un porcentaje de degradación del 84.467% a las tres horas de iniciada la reacción, y una disminución del 42.57% en la DQO, se observa que la disminución de la DQO, es prácticamente la mitad a la disminución de la reacción primaria, estos dos resultados son muy buenos ya que en tan sólo tres horas se logra una gran disminución en la concentración de fluoresceína y de su DQO.

Se realizó un estudio cinético a la reacción primaria de degradación, y a la DQO. Se obtuvo gráficamente que el orden de la reacción primaria de degradación es dos, puesto que se obtuvo un R^2 de 0.9808 en la gráfica del inverso de la concentración contra el tiempo; mientras que el R^2 de la grafica del logaritmo de la concentración contra el tiempo fue 0.8656, lo cual muestra claramente que la

reacción primaria de degradación es de orden dos, puesto que el R^2 es mayor en la grafica del inverso de la concentración contra el tiempo. El orden de la reacción es muy importante porque con la ecuación encontrada se puede calcular cuanto tiempo se tarda en reducir cualquier concentración inicial hasta una concentración final deseada, la ecuación encontrada es la siguiente

$$[]^{-1} = 0.0002 t + 0.0107$$

Para la DQO, también se realizó un análisis gráfico a la cinética de la reacción. Se obtuvo gráficamente que la reacción es de orden dos, puesto que el R^2 de la gráfica del inverso de la DQO contra el tiempo fue de 0.9815, mientras que el R^2 que se obtuvo para la gráfica del logaritmo de la DQO contra el tiempo fue de 0.9671, lo cual muestra claramente que la DQO también es de orden dos, puesto que el R^2 de la gráfica del inverso de la DQO contra el tiempo es mayor que el R^2 de la gráfica del logaritmo de la DQO contra el tiempo. Este orden de reacción es muy importante, porque con la ecuación encontrada se puede calcular cuanto tiempo se tarda en reducir cualquier cantidad de DQO inicial hasta una cantidad de DQO final deseada. 9

Por todos los resultados obtenidos se puede concluir que la fotocatalisis homogénea es un muy buen método para tratar aguas contaminadas con la fluoresceína, además es un método muy sencillo de aplicar y muy económico, puesto que la cantidad de reactivos utilizados son mínimos y las concentraciones utilizadas son muy pequeñas.

BIBIOGRAFIA

- [1] BANDARA, J. RANASINGHE, R.A. The effect of MgO coating on photocatalytic activity of SnO₂ for the degradation of chlorophenol and textile colorants, the correlation between the photocatalytic activity and the negative shift of flatband potential of SnO₂. Applied Catalysis A: General, No 319 de 2007, 58–63 p.
- [2] CABRERA JIMÉNEZ, Juan A. CUESTA SANTIANES, M^a José. PÉREZ MARTÍNEZ, Marta. Detoxificación solar. CIEMAT, Madrid Noviembre de 2006.
- [3] CHEN, Jianxin. ZHU, Lizhong. Catalytic degradation of Orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water. CHEMOSPHERE, No 65 de 2006, 1249–1255 p.
- [4] COLOMBIA. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución número 2115 (22, junio, 2007). Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Bogotá D.C.: El Ministerio, 2007. 23 p.
- [5] DOMÉNECH X, Jardim. LITTER, M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G (2001), 3-25 p.
- [6] DUQUE QUINTERO, Carmenza. JARAMILLO, Luisa. Desarrollo del método foto catalítico para el tratamiento de sustancias poco biodegradables en aguas residuales. Universidad Tecnológica de Pereira, Tesis, 1999.

- [7] FENG, Jiyun. HU, Xijun. YUE, Po Lock. Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst; Water Research, No 40 de 2006, 641 – 646 p.
- [8] FESSENDEN, Ralph J. FESSENDEN, Joans. Química orgánica, México, Grupo Editorial Iberoamericana, 1983, 931-936 p.
- [9] FRANCO, Alexánder. ORTIZ, Natalia et al. Fotocatálisis de Hg^{2+} y Cr^{6+} en aguas residuales. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia No 24, diciembre de 2001, 8-9 p.
- [10] GARCÍA MONTAÑO, Julia. Combination of advanced oxidation processes and biological treatment for commercial reactive azo dyes removal. Universidad Autónoma de Barcelona, Tesis, junio de 2007, 3-261 p.
- [11] GIL PAVAS, Edison. Fotocatálisis: Una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. Revista Universidad EAFIT, No 127 de 2002, 61 p.
- [12] GIL PAVAS, Edison. QUINTERO OLAYA, Luisa. RINCÓN URIBE, Mónica. RIVERA AGUDELO, Diana. Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺. Revista Universidad EAFIT, Vol 43 No 146, de 2007, 80 p.
- [13] GORDILLO DELGADO, F. MENDOZA ALVAREZ, J.G. ZELAYA ANGEL, O. Películas delgadas de dióxido de titanio para aplicaciones descontaminantes vía fotocatálisis. Revista de investigaciones Universidad del Quindío, No 16 de 2006, 27 p.

- [14]HERRMANN, Jean M. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea. Solar Safe Water, No ICA4 – CT – 2002, 153 p.
- [15]HINCAPIÉ PÉREZ, Margarita. MARÍN SEPÚLVEDA, J Miguel. La fotocátalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, No 1 de 2002. 84 p.
- [16]*HINCAPIÉ PÉREZ, Margarita. MARÍN SEPÚLVEDA, J Miguel. Reacciones de fenton y foto-fenton en la descontaminación de aguas residuales. Revista Ingenierías Universidad de Medellín.
- [17]INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Normas Colombianas para la presentación de trabajos de investigación. Sexta actualización. Santafe de Bogotá D.C.: ICONTEC, 2008. 93 p.
- [18]JEONG, Joonseon. YOON, Jeyong. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. Water Research, No 39 de 2005, 2893–2900 p.
- [19]LAM, Frank L. HU, Xijun. A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range. Catalysis Communications, No 8 de 2007, 2125–2129 p.
- [20]LAVIS, Luke D. RUTKOSKI, Thomas J. RAINES, Ronald T. Tuning the pK_a of fluorescein to optimize binding assays. Analytical Chemistry, Vol 79 No 17 de 2007, 6775 p.
- [21]PEÑUELA, Gustavo. Detoxificación solar de aguas mediante la fotocátalisis o fotosensibilización. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia No 19 de 1999, 24 p.

- [22] Procedimiento para determinación de DQO. Laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la UTP. Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira 2007.
- [23] RAYMOND E, Kirk. Enciclopedia de Tecnología Química, con la colaboración de 1230 especialistas. Mexico, Uteha, 1961, 454-549 p.
- [24] RODRÍGUEZ, Miguel. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. Universidad de Barcelona, Tesis, Abril de 2003, 3-294 p.
- [25] RUBIANO H, Claudia M. LAGUNA C, William A. ZAPATA S, Carmen E. MARIN S, Juan M. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Revista Gestión y Ambiente Vol 8, No 1 de 2005, 105 p.
- [26] SÁNCHEZ M, Enrique. PERALTA M, Doris. GUTIÉRREZ C, Miguel A. GONZÁLEZ G, Rodrigo. Estudio de la degradación fotocatalítica de la 2,4-DNA utilizando catalizadores de TiO_2 a diferentes catalizadores de síntesis. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec**.
- [27] SKOOG, Douglas. HOLLER, F James. NIEMAN, Timothy. Principios de análisis instrumental. McGraw Hill, Quinta edición 2001
- [28] V.K, Gupta et al. Photochemical degradation of the hazardous dye safranin-T using TiO_2 catalyst. Journal of colloid and interface science, No 309 de 2007, 464–469 p.