

Tratamiento de residuos de laboratorio vía fotocatalisis heterogénea con TiO₂

Treatment of laboratory wastes by heterogeneous photocatalysis with TiO₂

Carlos F. Granda-Ramírez¹, Gina M. Hincapié-Mejía²,
y Stephanía Lopera-Uribe³

Recibido: 28 de septiembre de 2017
Aceptado: 02 de abril de 2018

Cómo citar / How to cite

C. F. Granda-Ramírez, G. M. Hincapié-Mejía, y S. Lopera-Uribe, Tratamiento de residuos de laboratorio vía fotocatalisis heterogénea con TiO₂. *TecnoLógicas*, vol. 21, no. 42, pp. 187-197, 2018.

© Copyright 2015 por
autores y Tecno Lógicas
Este trabajo está licenciado bajo una
Licencia Internacional Creative
Commons Atribución (CC BY)



-
- ¹ PhD en Ingeniería, Ingeniero Químico, Grupo de investigación Ambiente, Hábitat y Sostenibilidad, Facultad de Arquitectura e Ingeniería, Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, IUCMA, Medellín-Colombia, carlos.granda@colmayor.edu.co
 - ² PhD en Ingeniería, MSc en Ingeniería, Ingeniera Química, Grupo de investigación Ambiente, Hábitat y Sostenibilidad, Facultad de Arquitectura e Ingeniería, Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, IUCMA, Medellín-Colombia, gina.hincapie@colmayor.edu.co
 - ³ Estudiante de Ingeniería Ambiental, Facultad de Arquitectura e Ingeniería, Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, IUCMA, Medellín-Colombia, estelope94@gmail.com

Resumen

La contaminación ambiental causada por la generación de desechos peligrosos es un problema creciente y globalizado. Los residuos peligrosos, una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. En diversos laboratorios universitarios se trabaja con distintas sustancias químicas y se efectúan una serie de operaciones que conllevan a la generación de residuos que, en la mayoría de los casos, son peligrosos para la salud y el ambiente; dentro de estos residuos están los generados en los procedimientos de la coloración de Gram.

En este trabajo, se presenta una alternativa para el tratamiento de los residuos de la tinción de Gram vía Fotocátalisis Heterogénea (FH). Se utilizó TiO₂ P-25 de la casa comercial Evonik® y como fuente de radiación una lámpara germicida; además, se usaron como técnicas de análisis la espectroscopia UV – Vis acompañada de mediciones de DQO.

Dada la naturaleza de estos residuos, se determinó tratarlos en concentraciones menores a las reales (diluidas al 10 %), con dosificaciones de TiO₂ según la literatura en procesos con colorantes; alcanzando en 2 horas una degradación alrededor del 70 % y una reducción de la DQO del 40 %, mostrando la viabilidad de la posible implementación de este proceso en su eliminación.

Palabras clave

Coloración de Gram, Fotocátalisis Heterogénea, Residuos peligrosos, Dióxido de titanio.

Abstract

Environmental pollution caused by hazardous waste is a growing and globalized problem. Such waste, once emitted, can remain in the environment for hundreds of years. Chemical substances are handled and several operations are carried out in different university laboratories, which generates waste that in most cases is dangerous to human health and the environment. Some of these residues include those produced during Gram staining procedures.

This paper presents an alternative for treating residues of Gram staining by Heterogeneous Photocatalysis (HP). Evonik® TiO₂ P-25 was used, and the radiation source was a germicidal lamp. In addition, UV-Vis spectroscopy together with COD measurements were used as analytical techniques.

In view of the nature of these residues, it was decided to treat them in concentrations lower than real ones (diluted to 10 %), with TiO₂ dosages according to the literature on dying processes. Within 2 hours, a degradation of around 70 % and a reduction of 40 % of the COD were achieved, which shows the feasibility of the implementation of this process to eliminate said wastes.

Keywords

Gram staining, Heterogeneous Photocatalysis, Hazardous waste, titanium dioxide.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas ha surgido una gran preocupación ambiental y de salud por los problemas que originan los residuos, principalmente los denominados peligrosos. Esta preocupación, que nació en los países con mayor desarrollo económico, obligó a encarar problemas de contaminación del medio ambiente y sus consecuentes efectos adversos en la salud pública [1]. Las instituciones educativas, principalmente las universidades, en el desarrollo de sus actividades docentes e investigativas se caracterizan por el uso y consumo de productos químicos, [2]. En el laboratorio se manejan gran cantidad de productos y se efectúan diversas operaciones que conllevan la generación de residuos, en la mayoría de los casos peligrosos para la salud y el medio ambiente, y aunque el volumen de residuos que se generan en los laboratorios es generalmente pequeño en relación al proveniente del sector industrial, no por ello debe minusvalorarse el problema [3].

La tinción de Gram es un procedimiento de gran utilidad empleado en los laboratorios donde se manejan pruebas microbiológicas. Es definida como una tinción diferencial, ya que utiliza dos colorantes y clasifica a las bacterias en dos grandes grupos: bacterias Gram negativas y bacterias Gram positivas. Fue desarrollada por el científico danés Hans Christian Gram en 1884; hoy en día, sigue siendo una de las tinciones más utilizadas universalmente debido a lo económico, sencillo y eficaz que resulta [4].

En los laboratorios de análisis microbiológico se utiliza la tinción de Gram para la identificación de microorganismos, generando así residuos peligrosos por el alto contenido de colorantes en estos. Debido a todo lo anterior, se hace necesario buscar alternativas de tratamiento que sean eficientes aprovechando las energías limpias y efectivas, así como diseñar sistemas susceptibles a un fácil mantenimiento y que

estén al alcance de la población [5]; entre estos tratamientos alternativos se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (POAs), los cuales, en algunos casos aprovechan la energía de la luz ultravioleta (UV) y un fotoactivador como el caso del TiO₂ utilizado en la Fotocatalisis Heterogénea (FH), el cual crea radicales hidroxilo (OH•) que son altamente oxidantes y permiten la degradación de materia orgánica [6].

Cuando se habla de FH se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Una de sus aplicaciones se encuentra en la solución de problemas de interés ambiental, como la depuración de agua utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador; y esta permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos [7]. Son muchas las publicaciones en las que se reporta el uso del TiO₂ para degradar colorantes ya sea solos o en mezclas, entre estas encontramos que Romão et. al. [8] compararon varios fotocatalizadores para degradar mezclas de naranja de metilo y antrazina, encontrando que el de mejor desempeño fue el TiO₂ P-25, el cual es fabricado por la casa comercial Evonik y se caracteriza por ser una mezcla anatasa/rutilo 70/30, área superficial BET $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, tamaño de partícula 20 a 40 nm, energía de ancho de banda 3,2 eV. Así mismo, [9] degradaron el colorante azul brillante usando este mismo fotocatalizador obteniendo remociones superiores al 90 %; por otra parte, [10] degradaron el colorante rojo recolite en concentraciones de 100 ppm con TiO₂ P-25 obteniendo degradaciones superiores al 90 % utilizando una lámpara germicida con irradiación de 254 nm y [11] degradaron rojo directo 23, 80 y 81, amarillo directo 27 y 50 y violeta directo 51 tratados por separado en concentraciones de 25 ppm cada uno, obteniendo degradaciones superiores al 90 % de cada uno de ellos.

Dado que la coloración de Gram tiene mayoritariamente el colorante cristal violeta, a continuación, se relacionarán algunas publicaciones en las que se degradó este colorante utilizando FH con TiO₂ como fotocatalizador, por ejemplo, [12] degradaron cristal violeta con P-25 utilizando una fuente de radiación ultravioleta-visible procedente de dos lámparas de descarga de microondas sin electrodos con una dosis de TiO₂ de 1 g/l, alcanzando remociones superiores al 90 % en los primeros 3 minutos, por otra parte, [13] degradaron cristal violeta con TiO₂ a escala nanométrica conteniendo proporciones de 3:1 de anatasa y rutilo y se obtuvieron degradaciones superiores al 99 % después de 45 minutos de irradiación, así mismo, [14] degradaron varios colorantes entre los que se encontraba el cristal violeta con diferentes tipos de TiO₂ (comerciales, sintetizados y dopados), obteniendo remociones alrededor del 80 % con dosis máximas de 200 mg/l.

En el presente artículo inicialmente se mostrará la caracterización de los residuos de la coloración de Gram, seguidamente los resultados experimentales de degradación vía FH con TiO₂ Evonik® P-25 y su posterior análisis cinético; finalmente, con los resultados del análisis cinético se mostrarán los resultados de remociones mayores al 99 % del colorante con su respectivo valor de remoción de demanda química de oxígeno (DQO), para así poder proceder a su disposición final.

2. METODOLOGÍA

El sistema de reacción estaba conformado por un reservorio de 1 litro en vidrio borosilicato, una bomba sumergible JAD® con un flujo de 45 ml/s, la irradiación se realizó con esterilizador de agua VIQUA® modelo S5Q – PA el cual posee una irradiación a 254 nm con una potencia de emisión de 25 W.

Para la medición del pH se utilizó un pH – metro WTW® Modelo pH 3110, la

absorbancia se midió con un espectrofotómetro Lab Scient® modelo UV-1100 y la DQO se midió por colorimetría de acuerdo con el método estándar SM 5220D. Para la medición de la cantidad de TiO₂ agregada al sistema se utilizó una balanza RADWAG® modelo AS 220 R2 y la homogenización del mismo en los residuos a tratar se realizó con un baño ultrasónico Elma® modelo E 30H.

De acuerdo con los datos suministrados por el laboratorio, la coloración de Gram está compuesta por una solución A conformada por 2 gramos de cristal violeta en 20 ml de etanol, la solución B son 0,8 g de oxalato de amonio en 80 ml de agua destilada, el Lugol está conformado por 1 g de Yodo resublimado, 2 g de yoduro de potasio en 300 ml de agua destilada, también hay una mezcla de 50 ml de etanol al 95 % con 50 ml de acetona y con la safranina primero se prepara una solución madre mezclando 2,5 g de safranina en 100 ml de agua destilada; de esta solución madre se sacan 30 ml y se mezclan con 300 ml de agua destilada para obtener así la solución de trabajo. Para la coloración de Gram se preparan por separado las soluciones, luego se mezclan y se homogenizan. Por último, se filtran y se guardan en frasco oscuro. Una vez realizados los procedimientos de la tinción de Gram por los estudiantes, los residuos se almacenan para su posterior disposición. Debido a la alta concentración de colorantes en los residuos a tratar, se realizó una dilución 1:10 del mismo en agua destilada para su caracterización y evaluación.

Para las pruebas fotocatalíticas se tomaron 1500 ml de los residuos a tratar (diluidos 1:10) y se homogenizaron durante 5 minutos en un baño ultrasónico con TiO₂ el cual se agregó en dosis de 1 g/l (de acuerdo con la literatura para la eliminación del cristal violeta) [13], la mezcla se llevó al sistema de reacción y se dejó un tiempo de 30 minutos en oscuro para la interacción del TiO₂ con las especies a degradar y la reacción fotocatalítica como

tal (sistema bajo irradiación) se mantuvo durante 2 horas, con los datos obtenidos de estos experimentos, se determinó la constante de velocidad de pseudo primer orden para la reacción [6], [7] con esta información se calculó el tiempo de reacción para alcanzar el 100 % de la degradación y posteriormente, se realizaron pruebas a este tiempo. Adicionalmente, se hicieron los controles de fotólisis (reacción en fase homogénea) y adsorción en oscuro. Para medir la degradación de los residuos se utilizaron las técnicas de absorbancia y Demanda Química de Oxígeno (DQO).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente, se procedió a tomar un espectro de absorción de los residuos con el propósito de determinar la longitud de onda adecuada para el seguimiento de la degradación de estos; este espectro se comparó con la absorción de los colorantes Cristal Violeta (CV) y Safranina (SF) presentes en la tinción de Gram (ver Fig. 1).

Como se puede ver en la Fig. 1, debido a la notable presencia del CV en los residuos, se determinó seguir las degradaciones a la longitud de onda de absorción de este que corresponde a 590 nm.

Siguiendo con la metodología explicada, se procedió a realizar primero los experimentos de control, como se muestran en la Fig 2, y posteriormente, las pruebas de fotodegradación, las cuales se presentan en la Fig 3.

Como se puede observar en las pruebas de absorción en oscuro, dada la disminución inicial de la concentración de los residuos (Fig. 2), se concluye que estos tienen afinidad con el fotocatalizador y por ende se da la adsorción necesaria para la posterior degradación; por otra parte, las pruebas de fotólisis (Fig. 2) muestran una disminución importante de la concentración inicial a la longitud de onda de la medición, sin embargo, esta disminución no es suficiente para degradar de forma adecuada los residuos, ya que tanto para el CV como para la SF de acuerdo con las investigaciones realizadas [12], [13], [14], [15], la aplicación de irradiación únicamente no es

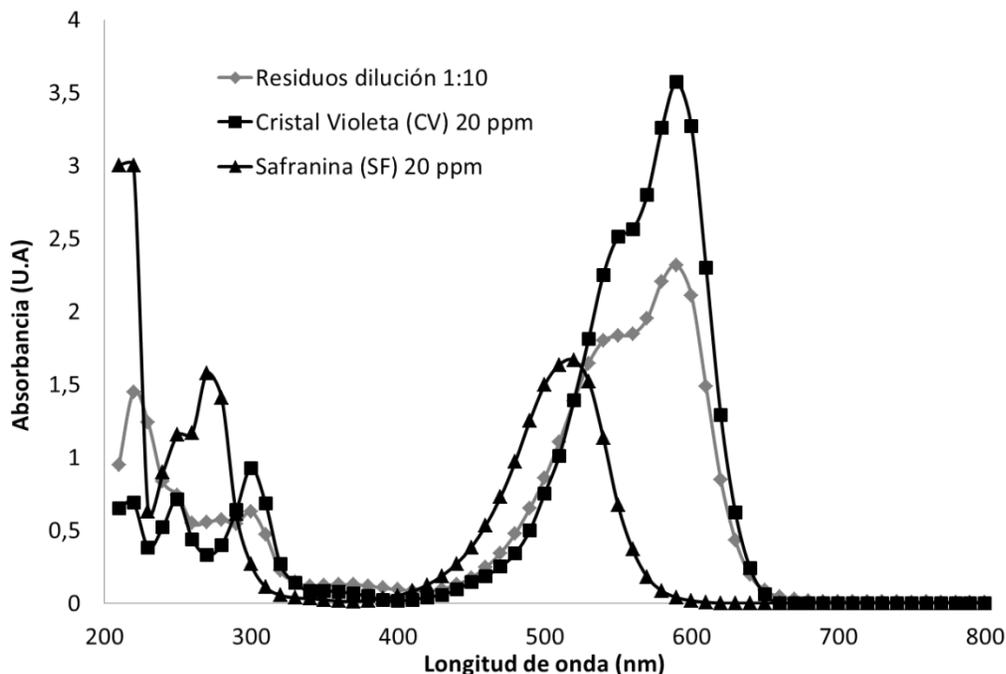


Fig. 1. Espectros de absorción de Residuos dilución 1:10, Cristal Violeta (CV) 20 ppm y Safranina (SF) 20 ppm.

Fuente: autores.

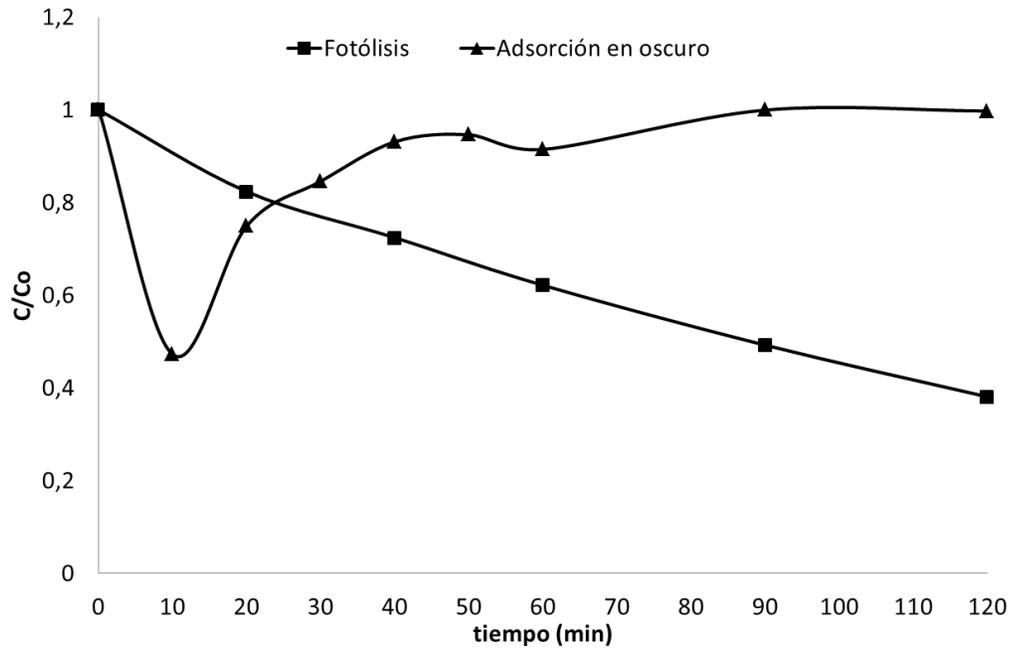


Fig. 2. Experimentos de control. Fuente: autores.

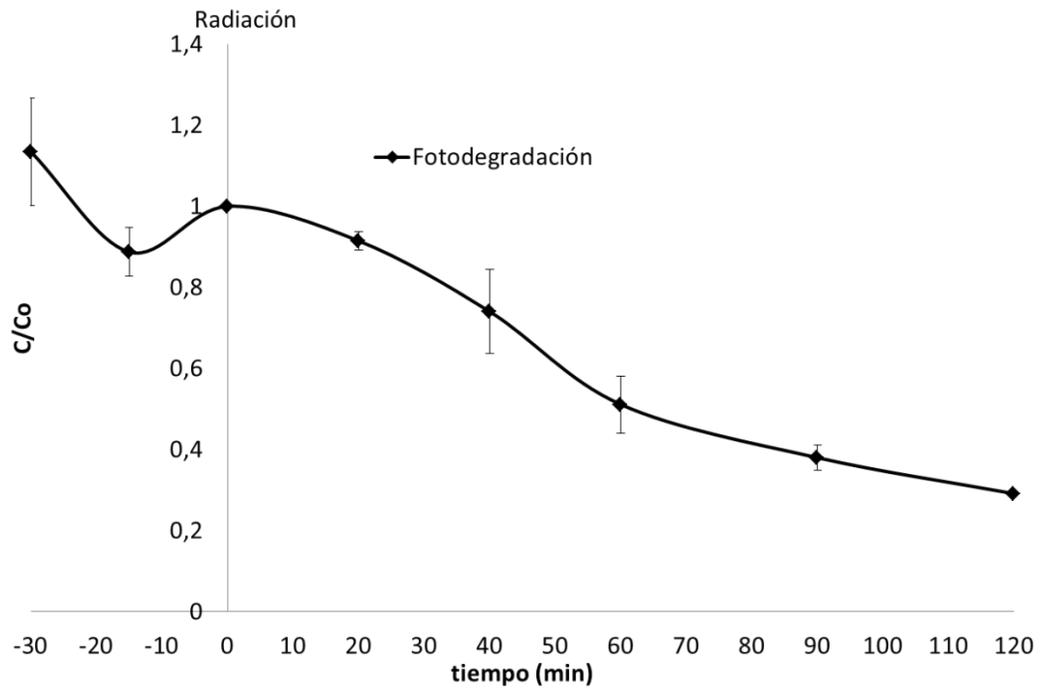


Fig. 3. Fotodegradación de residuos dilución 1:10: Volumen tratado 1500 ml, TiO_2 1 g/l, radiación 254 nm, tiempo de irradiación 2 horas. Fuente: autores.

suficiente para degradar en su totalidad estos colorantes y se hace más difícil en la matriz tan compleja en la que se encuentran; es por esto que se procedió a realizar las pruebas de fotodegradación, en los residuos diluidos 1:10, los cuales tenían un pH de 6,3 y una dosis de 1 g/l de TiO₂ (Fig. 3). La mezcla se dejó homogenizar en oscuro en baño ultrasónico durante 5 minutos, luego se dispuso en el sistema de fotorreacción en oscuro durante 30 minutos para dar tiempo a la interacción de los contaminantes presentes en los residuos con el fotocatalizador, después se procedió nuevamente a medir el pH obteniéndose un valor de 6,2 y se encendió la lámpara de 254 nm durante 2 horas.

La Fig. 3 muestra el efecto combinado que tiene la luz con el fotocatalizador sobre la degradación de los residuos [12], [13], [14], [15], ya que se alcanzó una remoción del 71 % durante el tiempo de irradiación. Nótese que si la fotodegradación se estima desde las condiciones iniciales, la remoción corresponde al 75 %. Al realizar las mediciones de pH para el sistema se pudo observar una disminución en este parámetro, ya que el pH inicial fue de 6,3, al agregarle el TiO₂ y después de homogenizar se obtuvo un pH de 6,2; pero al terminar la reacción, el pH disminuyó hasta 5,4, esto fue debido a las especies generadas durante la reacción. Sin embargo, es necesario hacer análisis más completos para poder determinar si el proceso es viable para una implementación del tratamiento sobre dichos residuos; con este propósito se halló el orden de reacción, encontrando que el mejor ajuste fue el orden 1 (Fig. 4), más específicamente pseudo primer orden (1) que define v como la velocidad de reacción en mol*L⁻¹*min⁻¹, acorde con lo que está reportado en la literatura para las fotodegradaciones con TiO₂ como catalizador [6], [7].

$$v = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1 + KC)} \quad (1)$$

Si se aproxima KC a 1, y se integra dicha ecuación, se obtiene la ecuación simplificada (2), con la cual se realizan los cálculos posteriores.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{ap}t \quad (2)$$

En donde C₀ es la concentración inicial del contaminante en mol*L⁻¹, C es la concentración del contaminante en mol*L⁻¹ al tiempo t de irradiación en minutos, K es el coeficiente de adsorción de los contaminantes sobre el catalizador en L*mg⁻¹ y k_{ap} es la constante aparente de reacción de pseudo primer orden en min⁻¹. Cabe notar que los valores cinéticos obtenidos son los medidos a una longitud de onda de 590 nm, como se explicó anteriormente y corresponden a una dilución de residuos 1:10.

Con los datos cinéticos, se procedió a establecer el tiempo en que, de acuerdo con el orden de reacción encontrado, se degradaría el 100 % del contaminante. Este resultó en 447 minutos, definiéndose entonces como T= 7,45 horas, el tiempo en que se espera que se degrade el 100 % del contaminante en las siguientes condiciones: 1500 ml de residuos diluidos 1:10, 1 g/l de TiO₂, 5 minutos de homogenización en baño ultrasónico, 30 minutos de interacción en oscuro a un flujo de 45 ml/s sin aireación ni ajuste de pH, luego al encender la lámpara, la cual posee una radiación de 254 nm, se denominaron t=0 la muestra tomada después de 30 minutos de adsorción en oscuro, t = 0,5T a muestra tomada a la mitad del tiempo T (este tiempo es diferente al tiempo de vida media) y t = T a la muestra tomada a las 7,5 horas de irradiación. Para el seguimiento de la reacción se realizaron mediciones de pH, espectrofotometría y demanda química de oxígeno (DQO).

En la Fig. 5 se muestra la evolución de los espectros de absorción de los residuos tratados y en la Fig. 6 se presentan las remociones de absorbancia medidas a 590 nm y la DQO.

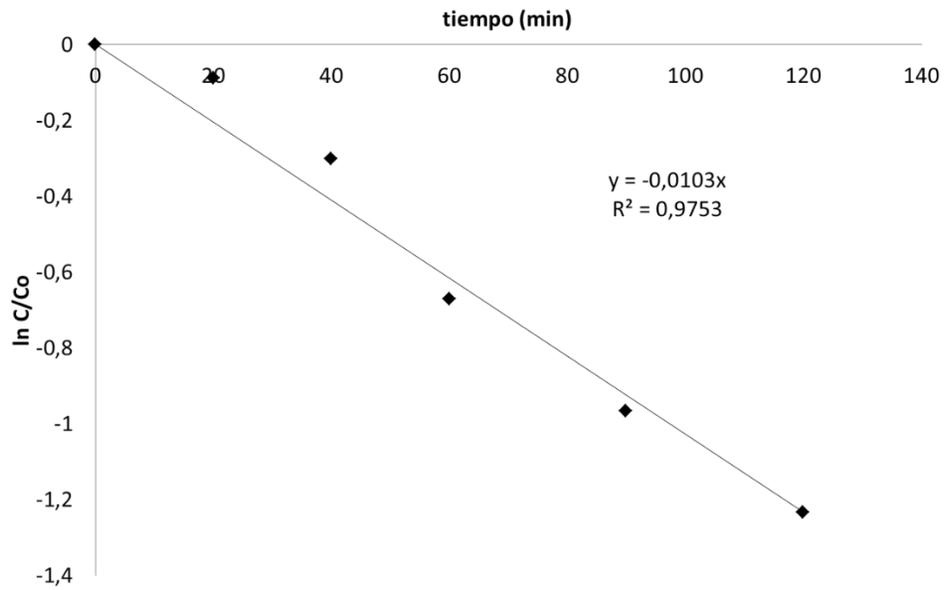


Fig. 4. Análisis cinético para orden 1 de reacción. Fuente: autores.

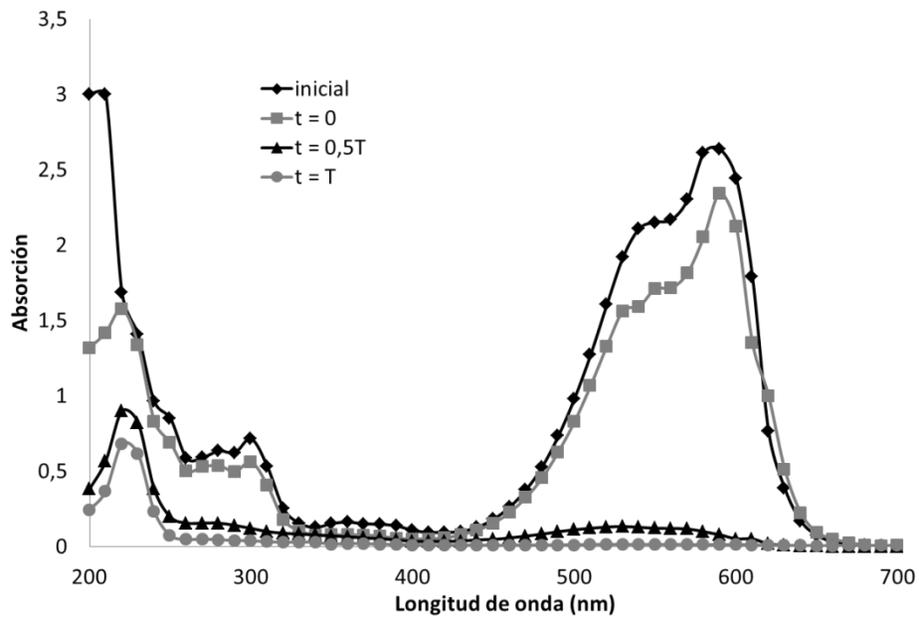


Fig. 5. Evolución de los residuos durante la fotodegradación con TiO_2 . Fuente: autores.

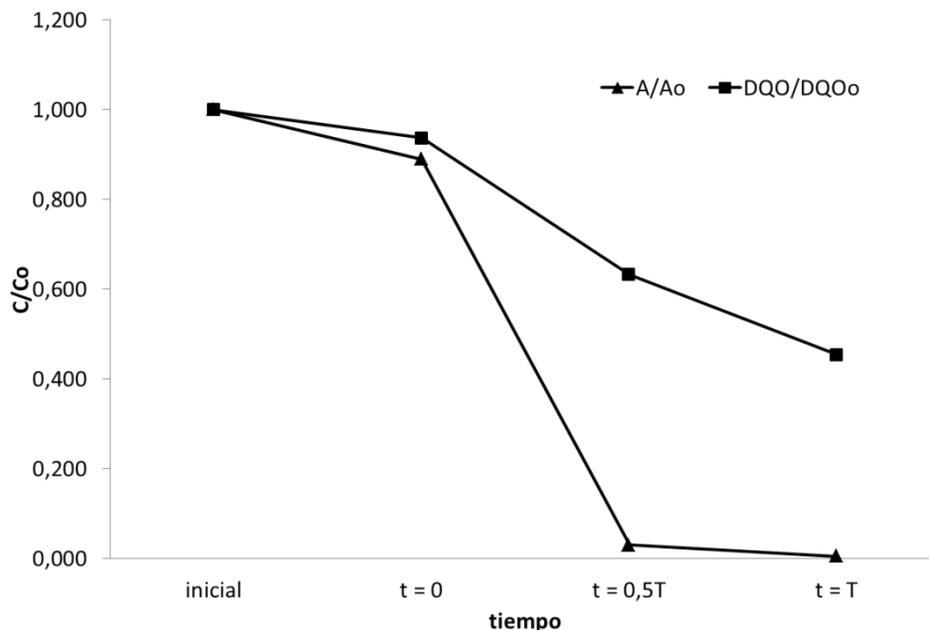


Fig. 6. Remoción de colorantes medidos a 590 nm y de DQO. Fuente: autores.

Como se puede apreciar (Fig. 5 y 6), al alcanzar el tiempo denominado $0,5T$ ya se ha eliminado más del 90 % de la coloración, pero la remoción de la DQO es solo del 40 %, mientras que cuando se alcanza el tiempo T ya se han removido el 99,5 % de la coloración, pero solo un 55 % de la DQO, lo que indica que el sistema se puede implementar, aunque son necesarios mayores tiempos de irradiación para la completa eliminación de los residuos. Se observa también que las especies que absorben a 590nm (principalmente CV) disminuyen notablemente en un tiempo $0,5T$ mientras se evidencia la presencia de subproductos que no absorben a esa longitud de onda y que aún contribuyen a la carga orgánica.

La aplicación de la Fotocatálisis Heterogénea conduce a la transformación de los contaminantes iniciales en subproductos de degradación más oxidados que los originales, lo cual es comprobado con la disminución de la DQO con el tiempo de tratamiento.

De acuerdo con los datos suministrados por el laboratorio y lo comprobado vía espectrofotometría (Fig. 1), el componente más relevante de los residuos tratados es el

cristal violeta, por lo cual, se describirán los subproductos encontrados en la fotodegradación del mismo vía fotocátalisis heterogénea con $\text{TiO}_2 - \text{P25}$ (12 y A) que estudiaron ampliamente el mecanismo de degradación del cristal violeta (CV) por técnicas cromatográficas acopladas a espectrofotometría de masas y en algunos casos con monitoreo de iones selectivos.

En [16] proponen que antes de la fotodegradación, los colorantes acuosos de CV compiten con las moléculas de agua y el oxígeno disuelto por los sitios de reacción en la superficie de TiO_2 . El CV y el TiO_2 reaccionan a través de las interacciones hasta que finalmente se alcanza un equilibrio de adsorción/desorción. La radiación UV-vis emitida inició simultáneamente una serie de procesos fotocatalíticos y de fotosensibilización sobre el TiO_2 . Aquí, la luz ultravioleta fue utilizada por el fotocatalizador de TiO_2 para producir pares foto-generados de electrón-hueco. Posteriormente, los agujeros de la banda de valencia podrían oxidar el OH^- del agua quimisorbida para generar los radicales oxidantes superficiales (conocidos por sus siglas en inglés ROS) u oxidar directamente los

colorantes quimiosorbidos para inducir una serie de reacciones fotocatalíticas. Mientras tanto, los electrones de la banda de conducción podrían ser tomados por moléculas de oxígeno adsorbidas en la superficie. Además, las moléculas de colorante quimiosorbidas en la superficie del catalizador también podrían usar la luz visible ($\lambda > 387,5$ nm) para producir las moléculas de CV del estado excitado, que posteriormente expulsarían un electrón a la banda de conducción del TiO₂ e inducirían el proceso fotosensibilizado. Con lo cual el CV y sus productos podrían descomponerse por completo.

El grupo de [12] y el de [16] proponen que tres tipos de productos N-desmetilados y 4-dimetilaminobenzofenona (DLBP) son los principales intermedios principales; la bis (4- (dimetilamino) fenil) metanona (DLPM) se genera por la descomposición de la estructura conjugada del CV; además, [12] muestran que el verde de malaquita (conocido en sus siglas en inglés como MG) y el leuco-CV no pueden ser generados por N-desmetilación y reacciones de fototransformación y que las vías de degradación únicas de CV y MG se atribuyeron a los diferentes sustituyentes en las estructuras conjugadas.

4. CONCLUSIONES

Se concluye que el sistema de fotorreacción propuesto para el tratamiento de los residuos de la tinción de Gram en los laboratorios de la Instituciones universitarias es viable, ya que a las 2 horas de irradiación se eliminó el 75 % de la coloración presente, a las 3,25 horas de irradiación se redujo en más de un 90 % de la coloración y un 40 % la DQO y a 7,5 horas de irradiación se eliminó el 99,5 % de la coloración y un 55 % de la DQO.

De acuerdo con la constante de velocidad encontrada (0.0103 min^{-1}), siendo una reacción lenta, sigue siendo un proceso a ser considerado en la remoción de residuos

de laboratorio dado que la fotocatalisis heterogénea no es selectiva y puede oxidar muchos tipos de residuos.

Dado que el proceso se aplicó para tratar litro y medio de residuos con irradiación a partir de una lámpara una germicida (pequeña considerando este tipo de equipos), se concluye que este sistema se puede escalar a prototipos de mayor alcance, ya que, al poderse adaptar una lámpara de mayor capacidad, el sistema puede tratar mayores cantidades de residuos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia por el apoyo financiero para el desarrollo del proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] Universidad de Salamanca, "Manual de gestión de residuos peligrosos," *Universidad de Salamanca*. [Online]. Recuperado de: http://campus.usal.es/~retribucionesysalud/salud/calid_amb/manual.htm. [Accessed: 15-Oct-2017].
- [2] J. M. Ramos and L. E. Peña, "Gestión de residuos químicos en instituciones educativas," *Rev. científica*, vol. 10, no. 1, pp. 85–88, 2008.
- [3] E. G. Carrera and X. G. Solá, "NTP 276: Eliminación de residuos en el laboratorio: procedimientos generales," Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, Madrid, 2003.
- [4] L. E. López-Jácome, M. Hernández-Durán, C. A. Colín-Castro, S. Ortega-Peña, G. Cerón-González, and R. Franco-Cendejas, "Las tinciones básicas en el laboratorio de microbiología," *Investig. en discapacidades*, vol. 3, no. 1, pp. 10–18, 2014.
- [5] L. F. Garcés Giraldo and A. Rodríguez Restrepo, "Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ Y Fe³⁺ para aguas coloreadas," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 2, pp. 54–60, 2004.
- [6] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends," *Catal. Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–

- 59, 2009.
- [7] J. B. Gálvez, S. M. Rodríguez, C. A. E. Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover, and T. Leal, "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte," *Estrucplan*, pp. 51–76, 2014.
- [8] J. Romão and G. Mul, "Substrate Specificity in Photocatalytic Degradation of Mixtures of Organic Contaminants in Water," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 2, pp. 1254–1262, Feb. 2016.
- [9] J. A. Cortés, J. F. Pérez-Robles, J. González-Hernández, P. Vorobiev, Y. V. Vorobiev, and A. G. García, "Mechanism of photo catalytic degradation of Brilliant Blue colorant in water suspension with TiO₂ catalyst," *Phys. status solidi*, vol. 8, no. 6, pp. 1966–1969, Jun. 2011.
- [10] J. A. Cortés, J. F. Pérez-Robles, J. González-Hernández, P. Vorobiev, Y. V. Vorobiev, and A. G. García, "Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ del colorante rojo recoltivo utilizando lámpara de luz UV," *Prod. más limpia*, vol. 1, no. 1, pp. 54–62, 2006.
- [11] R. Byberg and J. Cobb, "Photocatalytic Degradation of a Series of Direct Azo Dyes Using Immobilized TiO₂," Worcester Polytechnic Institute, 2012.
- [12] Y. Ju *et al.*, "Photodegradation of crystal violet in TiO₂ suspensions using UV–vis irradiation from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (EDL-2): Products, mechanism and feasibility," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1489–1498, Jan. 2011.
- [13] S. Samira, A. Raja P, M. C, and J. M. Modak, "Photocatalytic Degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on Nano TiO₂ Containing Anatase and Rutile Phases (3:1)," *J. Thermodyn. Catal.*, vol. 3, no. 5, p. 2, 2012.
- [14] M. M. Rahman *et al.*, "A Comparative study on the photocatalytic degradation of industrial dyes using modified commercial and synthesized TiO₂ photocatalysts," *J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 2, Jan. 2014.
- [15] V. K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, M. Mathur, and S. Sikarwar, "Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, no. 2, pp. 464–469, May 2007.
- [16] C. Weyermann, D. Kirsch, C. Costa Vera, and B. Spengler, "Evaluation of the Photodegradation of Crystal Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods," *J. Forensic Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 339–345, Mar. 2009.