

Degradación fotocatalítica de la orto y meta-Nitroanilina en un reactor cilíndrico – parabólico compuesto¹

Photocatalytic degradation of the *ortho* and *meta*-Nitroaniline in a cylindrical reactor - parabolic compound

Degradação fotocatalítica de orto e meta-Nitroanilina em um reator cilíndrico - parabólico composto

W. D. Diaz, H. F. Cortes, J. A. Rodríguez

Recibido: septiembre 6 de 2016 - Aceptado mayo 31 de 2017

Resumen— La fotodegradación catalítica con radiación solar es una de las tecnologías más económicas y de alta utilidad en los procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de contaminantes en aguas. La técnica utiliza semiconductores que aprovechan un porcentaje de la longitud de onda emitida por el sol para la generación de especies par, hueco-electrón, que inician la conversión de las moléculas a degradar. En la presente investigación se estudia la fotodegradación de los sistemas orto y meta-Nitroanilina en un reactor Heliofotocatalítico cilindroparabólico compuesto (CPC) construido a microescala, empleando TiO₂ como catalizador en suspensión. Se determinaron las condiciones óptimas en términos de caudal de solución, especie derivada del ácido y tipo de agente oxidante. Los resultados revelan un mayor porcentaje de degradación con el uso de peróxido de hidrógeno sin importar el caudal para ambos compuestos y una calidad de agua aceptable bajo análisis biológico sobre especies guppies (*Poecilia reticulata*).

Palabras clave— orto-nitroanilina, meta-nitroanilina, degradación fotocatalítica.

Abstract- Catalytic photodegradation with solar radiation is one of the most economical and highly useful technologies in advanced oxidation processes for the treatment of contaminants in water. The technique uses semiconductors that take advantage of a percentage of the wavelength emitted by the sun for the generation of species pair hollow-electron, that

initiate the conversion of the molecules to be degraded. In the present research the photodegradation of the ortho and meta-Nitroaniline systems is studied in a solar reactor fitted with a compound Parabolic Collector (CPC) built at microscale, using TiO₂ as a catalyst in suspension. The optimum conditions were determined in terms of solution flow rate, species derived from the acid and type of oxidizing agent. The results reveal a higher percentage of degradation with the use of hydrogen peroxide regardless of the flow rate for both compounds and an acceptable water quality under biological analysis on species guppies (*Poecilia reticulata*).

Key words— ortho-nitroaniline, meta-nitroaniline, photocatalytic degradation.

Resumo - A fotodegradação catalítica com radiação solar é uma das tecnologias mais econômicas e de alta utilidade nos processos avançados de oxidação para o tratamento de poluentes em água. A técnica utiliza semicondutores que aproveitam uma porcentagem do comprimento de onda emitido pelo sol para a geração de espécies par, elétron oco, que inician a conversão das moléculas a degradar. Nesta pesquisa é estudada a fotodegradação dos sistemas orto e meta-Nitroanilina em um reator Heliofotocatalítico cilindroparabólico composto (CPC) construído a microescala, usando TiO₂ como catalisador em suspensão. Foram determinadas as condições ótimas em termos de caudal de solução, espécies derivadas de ácido e tipo de agente oxidante. Os resultados mostram uma porcentagem mais elevada de degradação com o uso de peróxido de hidrogênio independentemente do caudal para ambos os compostos e uma qualidade de água aceitável sob análise biológica sobre espécies guppies (*Poecilia reticulata*).

Palavras-chave: orto-nitroanilina, meta-nitroanilina, degradação fotocatalítica.

I. INTRODUCCIÓN

Las nitroanilinas han sido un grupo de compuestos Nitroaromáticos usados en la producción de productos farmacéuticos, pesticidas, tintes y colorantes sintéticos.

¹ Se le agradece a la Universidad del Quindío por el respaldo para la realización del presente proyecto.

W. D. Diaz, Químico de la Universidad del Quindío, Armenia (Colombia), email: danel9215@hotmail.com

H.F. Cortes, Docente tiempo completo en el escuela de ciencias básicas, tecnologías e ingenierías de la Universidad Nacional Abierta y a Distancia – UNAD, grupo de investigación GIEPRONAL, Medellín (Colombia), email: hector.cortes@unad.edu.co

J. A. Rodríguez, Docente de planta de la Universidad del Quindío en el programa de química, grupo de investigación INCIAM, Armenia (Colombia), email: jarodriguez@uniquindio.edu.co

[1,2] Algunos derivados como la *orto* y *meta* nitroanilina son tóxicos, no biodegradables bajo condiciones aerobias, sus principales disposiciones son fuentes hídricas que la contaminan y se acumulan en sedimentos debido a su fuerte interacción con ácidos húmicos. [1-4] Por ello, se han realizado trabajos en degradación para estos compuestos como el reportado por Habibi et al, con reactores fotocatalíticos, lámpara de Hg, catalizado con ZnO en flujo de oxígeno dándose entre un 86 y 90% de degradación en agua para *orto* y *meta* nitroanilina, respectivamente. [5] Además, Mirkhani et al, realizó degradación fotocatalítica cambiando el catalizador por Ag-TiO₂ en flujo de argón, produciendo para la *orto*-nitroanilina 91% y *meta*-nitroanilina 53% de degradación bajo una proporción 1:1 sustrato-catalizador. [6] Para observar el efecto del radical HO• en la meta-nitroanilina, Tariq et al., evidenció por Cromatografía de gases acoplada a detector de masas GC/MS la producción del 2-amino-4-nitrofenol por fotocatalisis con TiO₂, lámpara de Hg y flujo de oxígeno. El compuesto obtenido es un paso intermediario que genera la degradación en este sistema. [7] Aunque ambos sistemas presentan bajos valores umbral límite (TLV), se han reportado mayores investigaciones para la degradación de su isómero *para*-nitroanilina por diversos métodos fotocatalíticos. [8-16]

Los métodos de oxidación que envuelven la generación de radicales HO• en suficiente cantidad de agua para afectar su purificación son denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Estos métodos se han extendido al uso del radical sulfato. La principal aplicación de los PAOs se basa en la destrucción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas contaminadas. [17-19] Por ello la presente investigación se enfoca en estos métodos, específicamente PAOs basado en UV, donde los radicales son iniciados por fotones en presencia de un catalizador y/o oxidante. De los semiconductores más comunes el TiO₂ es de los más ampliamente usados. El mecanismo de degradación se produce por partículas excitadas de TiO₂ que generan huecos positivos con capacidad de oxidar y electrones negativos en la banda de conducción con capacidad de reducir. En la superficie del semiconductor se forman los radicales HO• a partir de OH, H₂O y O₂. Si en el medio se utiliza H₂O₂ y O₃, la radiación UV ayuda a producir radicales hidroxilos. [17-20] Por ende, este método ha reportado la degradación de muchos compuestos orgánicos [21-24].

Una forma alterna para realizar la fotocatalisis en laboratorio es evaluarla en un reactor heliofotocatalítico cilindro-parabólico compuesto (CPC). El reactor está diseñado con superficies parabólicas reflectantes que concentran y dirigen la radiación electromagnética a los flujos del contaminante a tratar. Su uso permite el aprovechamiento de la luz solar, confirmando mayor economía a la degradación, es de fácil construcción y operación. En algunos casos han demostrado mejorar el porcentaje de degradación de los compuestos evaluados. [25-28]

En el presente estudio se realizó la degradación de los contaminantes *orto*-nitroanilina y *meta*-nitroanilina en medio acuoso, utilizando un reactor Heliofotocatalítico CPC. En el proceso se determinaron las variables de pH, tipo de

ácido, flujo de contaminante y agente oxidante, que generan las condiciones óptimas para obtener el mejor porcentaje de degradación de los compuestos tratados.

II. DESARROLLO DEL ARTÍCULO

A. Construcción del reactor Heliofotocatalítico CPC

El reactor está compuesto por 4 tubos de pyrex (5 cm de diámetro, 50 cm de longitud y 2.5 mm de grosor) con separación de 5 cm entre ellos. Inclinación variable de 45° para los colectores CPC. Los colectores fueron elaborados con tubos PVC de 3 pulgadas, cortados diametralmente y recubiertos con papel aluminio como material reflectante. Los tubos de pyrex soportados sobre los colectores se conectaron por tubos de PVC de 1.5 pulgadas y ajustados con acoples recubiertos de caucho. El flujo del contaminante es impulsado y recirculado con una bomba sumergible HJ-931. Con una llave de paso se graduó el flujo volumétrico de la solución y se apoyó sobre una base de madera que permite remover fácilmente los colectores y tubos.

B. Degradación fotocatalítica

Se prepararon disoluciones de 50 ppm de *orto*-nitroanilina (98%, Sigma-Aldrich) y *meta*-nitroanilina (98%, Sigma-Aldrich). Las concentraciones iniciales y finales fueron determinadas en un espectrofotómetro UV-VIS Lambda 17 Perkin-Elmer a 350 nm, sobre curvas de calibración previamente realizadas (r de 0.9993 y 0.9983 para *orto*-nitroanilina y *meta*-nitroanilina, respectivamente).

En el paso de la solución por el reactor heliofotocatalítico se utilizaron 6 L de las soluciones, donde se evalúan dos tipos de caudales dependientes de la potencia de la bomba (1.7 Lmin⁻¹ y 13 Lmin⁻¹). Los pH de las soluciones se fijaron a 4 para *meta*-nitroanilina y 2 para *orto*-nitroanilina, donde presentan la mejor degradación a nivel de laboratorio. [29] La evaluación del efecto según el tipo de ácido utilizado se realizó con soluciones de HNO₃ (69%, P.E. 1.41, Merck), HCl (37%, P.E. 1.19, Merck) y H₂SO₄ (96%, P.E. 1.84, Merck), manteniendo el pH constante durante el proceso para cada solución. Por último, la adición de los agentes oxidantes se hizo después de fijar el pH. La primera especie utilizada es peróxido de hidrógeno (30%, P.E. 1.11, Merck) cuya concentración preparada in situ es de 700 ppm. [29] La cantidad de peróxido de hidrógeno se mantuvo constante durante el experimento para cada solución. La segunda especie utilizada es oxígeno molecular procedente del aire, que es introducido por burbujeo en las soluciones por una bomba de aire para acuarios. Cada condición (flujo, ácido, oxidante) se realizó por triplicado.

El proceso de Fotodegradación bajo luz solar se realizó por 4 h, previa fijación del TiO₂ sobre la pared del tubo de pyrex. El proceso de retención se efectuó bajo recirculación de una solución acuosa inicial de 4 g en 6 L, luego cada hora se agrega 0.7 g más del fotocatalizador hasta 8 h. Por último, se dejaron 12 h adicionales de recirculación sin añadir óxido, para comprobar que la capa depositada no se removiera con el flujo de la solución.

C. Control biológico

Para la evaluación de la toxicidad de las aguas de trabajo con los contaminantes, se analizó el índice de mortalidad, empleando poblaciones de 50 guppies (*Poecilia reticulata*) antes, durante y después de la degradación de muestras aleatorias para cada compuesto, como se han reportado en varias investigaciones sobre toxicidad de aguas. [30-33] Las poblaciones fueron expuestas a la solución en un recipiente de 3 L durante 3 h antes (concentración 50 ppm de cada compuesto) y después de la degradación, al final de las cuales se realizó el conteo de sobrevivientes. Durante el proceso fotocatalítico, los guppies fueron introducidos en el recipiente empleado para la recirculación de la solución y separados de la bomba por una malla, realizando el conteo de especies sobreviviente.

D. Análisis estadístico

La evaluación estadística se realizó por ANOVA multifactorial, utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION XVI.

III. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La evaluación del proceso fotocatalítico, se inicia calculando el porcentaje de degradación global (ecuación 1), a partir de la concentración inicial.

$$\%Degr. = \frac{50ppm - [Muestra]_{UV}}{50ppm} \times 100 \quad (1)$$

En la Tabla I, se muestran los resultados promedio de la degradación de cada compuesto bajo las condiciones planteadas. La *meta*-nitroanilina (*meta*-NA) presenta mayor facilidad a la degradación que su isómero *orto*-nitroanilina (*orto*-NA). Este fenómeno se podría evidenciar por las interacciones intramoleculares que presenta el sistema *orto*. Debido a la disposición de los grupos amino y nitro se genera un enlace de hidrógeno que favorece la rigidez en la estructura, como lo plantea Panunto. [34] El hidrácido favorece la degradación del sistema *meta*-nitroanilina, a diferencia de los oxácidos que benefician al isómero *orto* (Tabla I), como lo muestra el ácido sulfúrico en el porcentaje de degradación.

TABLA I.
PORCENTAJE PROMEDIO DE DEGRADACIÓN DE LA *ORTO* Y *META* NITROANILINA, BAJO CONDICIONES EVALUADAS.

Muestra	Tipo de ácido	Tipo de Oxidante	Flujo	% Degra. <i>orto</i> -NA	% Degra. <i>meta</i> -NA
1	HNO ₃	H ₂ O ₂	Máximo	94.93	91.90
2	HNO ₃	H ₂ O ₂	Mínimo	82.24	93.57
3	HNO ₃	O ₂	Máximo	65.20	60.41
4	HNO ₃	O ₂	Mínimo	49.23	91.10
5	HCl	H ₂ O ₂	Máximo	89.06	96.66
6	HCl	H ₂ O ₂	Mínimo	90.67	94.07
7	HCl	O ₂	Máximo	44.93	78.54
8	HCl	O ₂	Mínimo	60.51	75.84
9	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	Máximo	99.10	79.99
10	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	Mínimo	99.25	90.12
11	H ₂ SO ₄	O ₂	Máximo	68.15	44.94
12	H ₂ SO ₄	O ₂	Mínimo	79.34	89.41

El tipo de oxidante utilizado exhibe mayor efecto sobre la fotodegradación de los contaminantes. El peróxido de hidrógeno aumenta de un 20% a un 30% el porcentaje en la solución con respecto al O₂ del aire, esto se debe a la facilidad del H₂O₂ en formar radicales libres por acción de la radiación solar, que favorece la mineralización de las sustancias. Por último, el flujo volumétrico del paso de la solución por el reactor es variable, sin mostrar una tendencia hacia el máximo o mínimo caudal. Aunque los valores expuestos en la tabla 1 son heterogéneos, favorecen en algunas condiciones a los reportados por Habibi y Mirkhani et al, con otros fotocatalizadores. [5,6]

La Figura 1, muestra que en la mayoría de los casos con días de alta intensidad los porcentajes de degradación se mantienen entre 80% y 100%. Las condiciones que no favorecen la mineralización de las estructuras son: flujo de oxígeno, HCl o HNO₃, con ambos caudales para la *orto*-nitroanilina y flujo de oxígeno, H₂SO₄, caudal máximo para la *meta*-nitroanilina.

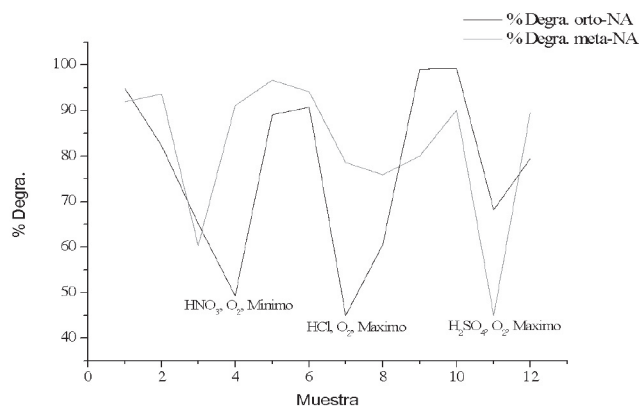


Fig. 1. Degradación de la *orto* (línea negra) y *meta* (línea roja) nitroanilina, en relación al tipo de muestra de la Tabla I.

Para darle validez a las interacciones intra e inter grupos de las condiciones evaluadas, se utiliza el análisis de varianza multifactorial, donde la hipótesis nula (H_0) se plantea como: no existe diferencia significativa al variar el tipo de ácido, oxidante y/o el flujo de la solución. La hipótesis alterna (H_1): existe diferencia significativa al variar el tipo de ácido, oxidante y/o el flujo de la solución. Se toma como aceptación de H_0 si el p-valor es mayor a 0.05 (debido al límite de confianza del 95%) y la prueba F cumple $F_{calculado} > F_{critico}$. Los valores de $F_{critico}$ al 95% de confianza para el tipo de ácido (4.74), tipo de oxidante y flujo volumétrico (5.59), son iguales para ambos compuestos.

El análisis intra-grupos (Tabla II) para ambos contaminantes no se afecta con el tipo de ácido utilizado y el flujo volumétrico aplicado a la solución, mostrando que los grupos son homogéneos sin contraste significativo, proporcionando cruce de medias. Sin embargo, el tipo de oxidante es una variable que influye en el porcentaje de degradación, observando una diferencia significativa entre el uso de O₂ o H₂O₂. La variación entre los oxidantes se debe a la velocidad de formación de radicales HO• en solución. Las interacciones entre efectos principales no proporcionó una relación significativa entre las variables evaluadas, $P >$

0.05, y $F_{\text{crítico}} > F_{\text{calculado}}$, Tabla II. Esto es concordante con los datos obtenidos en los efectos intra-grupos.

TABLA II
ANÁLISIS DE VARIANZA MULTIFUNCIONAL DE EFECTOS PRINCIPALES INTRA E INTER GRUPOS DE LA ORTO Y META NITROANILINA.

Fuente Efectos principales (intra-grupos)	Suma de cuadrados*	Grados de libertad (G.L.)	Cuadrado medio*	Razón-F*	Valor p*
A:Ácido	587.28 (231.40)	2	293.64 (115.70)	4.5400 (0.8400)	0.0544 (0.4709)
B:Oxidante	2993.9 (937.69)	1	2993.9 (937.69)	46.290 (6.8100)	0.0003 (0.0349)
C:Flujo	0.0063 (555.98)	1	0.0063 (555.98)	0.0000 (4.0400)	0.9924 (0.0844)
Residuos	452.72 (963.86)	7	64.675 (137.69)		
Total (Corregido)	4033.9 (2688.9)	11			
Interacciones (inter-grupos)					
AB	59.359 (0.7657)	2	29.680 (0.3829)	1.3800 (0.0000)	0.4198 (0.9956)
AC	310.54 (457.99)	2	155.269 (228.99)	7.2300 (2.6600)	0.1215 (0.2729)
BC	39.870 (333.20)	1	39.870 (333.20)	1.8600 (3.8800)	0.3062 (0.1878)
RESIDUOS	42.956 (171.90)	2	21.478 (85.952)		
TOTAL (CORREGIDO)	4033.9 (2688.9)	11			

*Los valores entre paréntesis y negrillas son de la meta-nitroanilina

Las Figuras 2, 3 y 4, muestran los gráficos de interacciones obtenidos por el método de ANOVA para predecir las mejores condiciones de degradación en la orto-nitroanilina. En la Fig. 3, se manifiesta la interacción de los tipos de ácido y oxidante, donde refleja una mayor degradación con el ácido sulfúrico utilizando peróxido de hidrógeno. Los otros ácidos evidencian similar conversión entre ellos. Sin embargo, el tipo de oxidante es una variable significativa del sistema, siendo más bajo cuando se utiliza el oxígeno del aire. En la interacción del tipo de ácido con el flujo volumétrico, el ácido nítrico presenta las mayores diferencias. La relación ácido sulfúrico-flujo mínimo genera la mejor degradación. En la última relación flujo-oxidante (Fig. 4) no se observa una diferencia significativa entre los tipos de caudales, por ello aunque el flujo máximo es mejor por un 2%, se evidencian que el flujo mínimo genera mejores resultados.

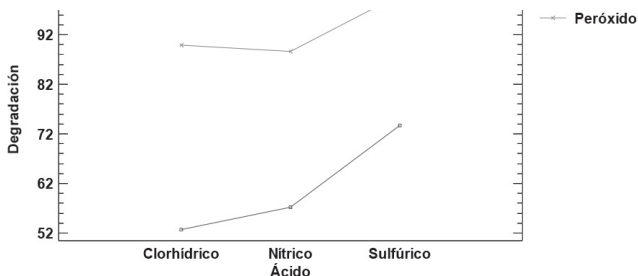


Fig. 2. Gráfica de análisis de interacción ácido - oxidante, para la orto-nitroanilina.

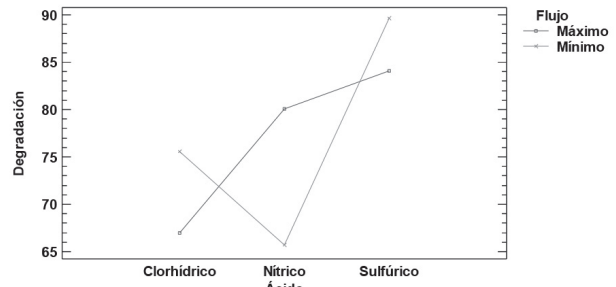


Fig. 3. Gráfica de análisis de interacción ácido - flujo, para la orto-nitroanilina.

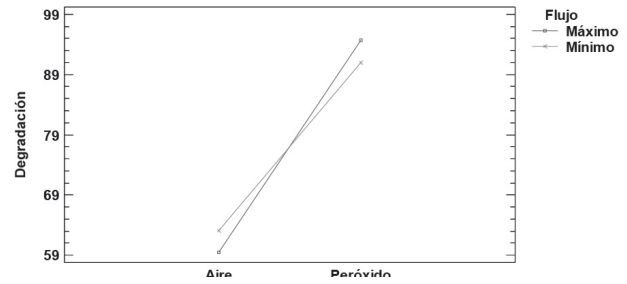


Fig. 4. Gráfica de análisis de interacción oxidante - flujo, para la orto-nitroanilina.

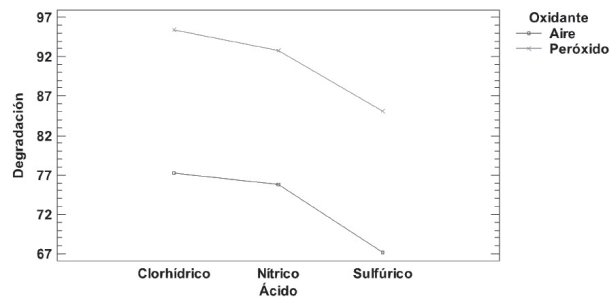


Fig. 5. Análisis de interacción ácido - oxidante, para la meta-nitroanilina.

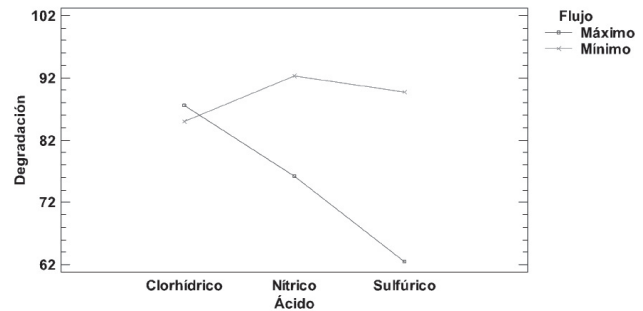


Fig. 6. Análisis de interacción ácido - flujo, para la meta-nitroanilina.

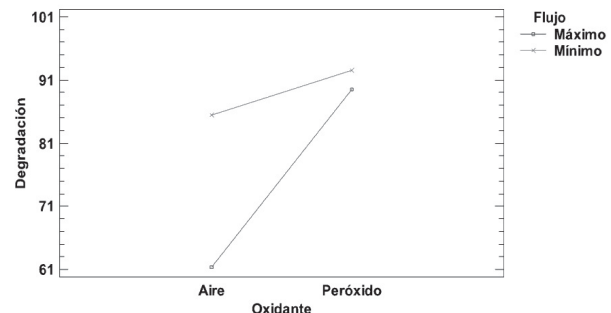


Fig. 7. Análisis de interacción oxidante - flujo, para la meta-nitroanilina.

La *meta*-nitroanilina, exhibe las interacciones en la Figura 5. De igual manera que su isómero *orto*, el uso de peróxido de hidrógeno y flujo mínimo, favorecen la conversión (Figuras 5 y 7). Sin embargo, la diferencia se manifiesta en el tipo de ácido utilizado, donde la degradación con el HCl se beneficia cuando se usa H₂O₂, y se desfavorece con el uso de HNO₃ y el H₂SO₄ (Figura 6).

La evaluación final de toxicidad de las soluciones con las especies guppies (*Poecilia reticulata*) se presentan en la Tabla III.

TABLA III
CONTEO DE GUPPIES EN EL CONTROL BIOLÓGICO

Muestra	Guppies vivos (control)	Guppies vivos <i>orto</i> -NA	Guppies vivos <i>meta</i> -NA
Inicio	50	16	20
Durante	50	3	6
Final	50	50	50

Los resultados para el control biológico mostraron una alta mortalidad de los guppies antes de efectuarse la degradación de los compuestos, con un 68% para el caso de la *orto*-nitroanilina y 60% en la *meta*-nitroanilina. Durante la degradación, los guppies no lograban sobrevivir al TiO₂, el semiconductor se adhería a la piel de las especies provocando la muerte durante las tres primeras horas en ambos sistemas, 94% y 88% de mortalidad para los isómeros *orto* y *meta*, respectivamente.

Sin embargo, al finalizar la degradación el porcentaje de mortalidad evaluado sobre guppies tendió a cero, sobreviviendo la población entera al ser sumergida en las soluciones (Tabla III), por lo que podría inferirse que los compuestos se mineralizaron o se transformaron en sistemas de menor toxicidad.

IV. CONCLUSIONES

La evaluación fotocatalítica por TiO₂ en radiación solar, presentó altos porcentajes de degradación para los sistemas *orto* y *meta*-nitroanilina, generando 77% y 82% en promedio para estos derivados aromáticos, respectivamente. Las condiciones óptimas del proceso son reflejadas con el uso del peróxido de hidrógeno, sin importar el flujo del caudal. Por su parte, el tipo de ácido beneficia la degradación, por ejemplo, el H₂SO₄ en la *orto*-nitroanilina. Además, el análisis biológico indica que la calidad del agua, luego de la degradación, es apropiada en principio para poblaciones de organismos acuáticos, donde se revelaría baja mortalidad de las especies por efecto de las nitroanilinas.

AGRADECIMIENTOS

En el desarrollo de este trabajo se le agradece a la Universidad del Quindío por prestar la infraestructura necesaria para el avance y finalización del proyecto

REFERENCIAS

- [1] A. Saupe, High-Rate Biodegradation of 3- and 4-Nitroaniline. (1999). Chemosphere. 1999; 39 (13):2325-2346. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00141-1.
- [2] T. Reemtsma, M. Jekel, Organic Pollutants in the Water Cycle: Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds. (2006). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Westein, Germany. ISBN: 3-527-31297-8.
- [3] 2-Nitroaniline. International Congress and Convention Association (ICCA). (2001). SIAM 13. UNEP Publications. Bern, Switzerland. Disponible en : <http://webnet.oecd.org/HPV/UI/handler.axd?id=eb9e5317-7ea4-4b78-95a4-67f54aef5c9a>.
- [4] M-Nitroaniline. International Congress and Convention Association (ICCA). (2001). SIAM 13. UNEP Publications. Bern, Switzerland. Disponible en : <http://webnet.oecd.org/HPV/UI/handler.axd?id=f1521fd5-3151-43e0-8445-6d9add4c834c>.
- [5] M. Habibi, M. Khaledisardashti, M. Montazerzohori. Photocatalytic Mineralisation of Aniline Derivatives in Aquatic Systems Using Semiconductor Oxides. Annali di Chimica. (2004). 94 (5-6): 421-428. DOI: 10.1002/adic.200490051.
- [6] V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, M.H. Habibi, A. Rostami Vartooni. Photodegradation of aromatic amines by Ag-TiO₂ photocatalyst. Journal of the Iranian Chemical Society. (2009). 6 (4): 800–807. DOI: 10.1007/BF03246172.
- [7] Y. Wang, Y. Zhang, G. Zhao, M. Wu, M. Li, D. Li, Y. Zhang, Y. Zhang. Electrosorptive photocatalytic degradation of highly concentrated p-nitroaniline with TiO₂ nanorod-clusters/carbon aerogel electrode under visible light, Separation and Purification Technology. (2013). 104: 229-237. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.11.009.
- [8] S. Jian-Hui, S. Sheng-Peng, F. Mao-Hong, G. Hui-Qin, Q. Li-Ping, S. Rui-Xia. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. Journal of Hazardous Materials. (2007). 148 (1–2): 172-177. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.022.
- [9] H. Ma, M. Wang, C. Pu, J. Zhang, S. Zhao, S. Yao, J. Xiong. Transient and steady-state photolysis of p-nitroaniline in aqueous solution, Journal of Hazardous Materials. (2009). 165 (1–3): 867-873. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.077.
- [10] K. Li, Z. Zheng, J. Feng, J. Zhang, X. Luo, G. Zhao, X. Huang. Adsorption of p-nitroaniline from aqueous solutions onto activated carbon fiber prepared from cotton stalk, Journal of Hazardous Materials, (2009). 166 (2–3): 1180-1185. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.035.
- [11] S. Silambarasan, A. Vangnai. Biodegradation of 4-nitroaniline by plant-growth promoting Acinetobacter sp. AVLB2 and toxicological analysis of its biodegradation metabolites, Journal of Hazardous Materials. (2016). 302: 426-436. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.010
- [12] Y. Wang, Y. Zhang, G. Zhao, M. Wu, M. Li, D. Li, Y. Zhang, Y. Zhang. Electrosorptive photocatalytic degradation of highly concentrated p-nitroaniline with TiO₂ nanorod-clusters/carbon aerogel electrode under visible light, Separation and Purification Technology. (2013). 104: 229-237. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.11.009.
- [13] S. Gautam, S. Kamble, S. Sawant, V. Pangarkar. Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation, Chemical Engineering Journal. (2005). 110 (1–3): 129-137. DOI: 10.1016/j.cej.2005.03.021.
- [14] P. Surolia, R. Tayade, R. Jasra. TiO₂-Coated Cenospheres as Catalysts for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, p-Nitroaniline, n-Decane, and n-Tridecane under Solar Irradiation. Industrial & Engineering Chemistry Research. (2010). 49 (19): 8908-8919. DOI: 10.1021/ie100388m.
- [15] K. Zheng, T. Zhang, P. Lin, Y. Han, H. Li, R. Ji, H. Zhang. 4-Nitroaniline Degradation by TiO₂ Catalyst Doping with Manganese, Journal of Chemistry, (2015). 1-6. DOI: 10.1155/2015/382376
- [16] W. Huang, R. Liu. Photocatalytic Degradation of p-Nitroaniline with Composite Photocatalyst H3P12W40/TiO₂. Advanced Materials Research. (2011). 233-235: 967-970. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.967.
- [17] Y. Deng, R. Zhao. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. Curr Pollution Rep. (2015). 1 (3): 167-176. DOI:10.1007/s40726-015-0015-z.
- [18] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO₂ photocatalytic disinfection. Appl Environ Microbiol. (2005). 71 (1): 270–275. DOI: 10.1128/AEM.71.1.270-275.2005

- [19] H. Ikai, K. Nakamura, M. Shirato, T. Kanno, A. Iwasawa, K. Sasaki. Photolysis of hydrogen peroxide, an effective disinfection system via hydroxyl radical formation. *Antimicrob Agents Chemother.* (2010). 54 (12): 5086–5091. DOI: 10.1128/AAC.00751-10.
- [20] C. Gottschalk, JA. Libra, A. Saupe. *Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its applications.* John Wiley & Sons. (2009). ISBN: 978-3-527-31962-6.
- [21] U. Gaya, A. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* (2008). 9 (1): 1-12. DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [22] A. Lannoy, N. Kania, R. Bleta, S. Fourmentin, C. Machut-Binkowski, E. Monflier, A. Ponchel. Photocatalysis of Volatile Organic Compounds in water: Towards a deeper understanding of the role of cyclodextrins in the photodegradation of toluene over titanium dioxide, *Journal of Colloid and Interface Science,* 461 (1): 317-325. (2016). DOI: 10.1016/j.jcis.2015.09.022. P. Wetzel, “Thyristorschutz mit Halbleitern – wirtschaftlich und sicher”, *BBC Nachrichten,* bd. 59, h. ¾, s. 152-158, 1977.
- [23] A. Ozogu, N. Aisien, U. Udiba, N. Chukwurah. Photocatalytic Degradation of Ethylbenzene on Aqueous Solutions Using Titanium Dioxide as Catalyst, *American Journal of Environmental Engineering and Science.* (2016). 3 (1): 26-32.
- [24] V. Gandhi, M. Mishra, P. Joshi. Titanium Dioxide Catalyzed Photocatalytic Degradation of Carboxylic Acids from Waste Water: A Review, *Materials Science Forum,* (2012). 712: 175-189, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.712.175.
- [25] J. Cáceres Vázquez. Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. Tesis doctoral. Departamento de Hidrogeología y Química Analítica Universidad de Almería, España. (2002). Disponible en: <http://www.revistavirtualpro.com/biblioteca/evaluacion-analitica-y-optimizacion-de-procesos-de-oxidacion-avanzada-en-planta-piloto-solar>
- [26] D. Rodríguez, B. López, G. Peña, S. Agudelo. Evaluación de la degradación y mineralización del malatión usando fotocatalisis mediante un colector solar. *Revista colombiana de Química.* (2009). 38 (2): 221-234.
- [27] T. Ochiai, A. Fujishima. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* (2012). 13 (4): 247-262. DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001
- [28] S. Mendes, O. Sousa, M. Costa. Heterogeneous Photocatalysis Remediation of Wastewater Polluted by Indigoid Dyes, *Textile Wastewater Treatment.* Chapter 5: 93-114. (2016). Intech. DOI: 10.5772/63790.
- [29] S. Gómez, H. Cortes. Degradación de orto y meta nitroanilinas por procesos de fotocatalisis heterogénea. Tesis de Química. Universidad del Quindío, Armenia, Quindío. (2012).
- [30] H. Gutiérrez, R. Gutiérrez, E. Herles, M. Hernández, P. Horna, P. Hoyos, C. Huby, M. Jiménez, L. Jiménez, A. Kollmann, B. Castañeda, L. Ibáñez, C. Scotto. Análisis comparativo de la toxicidad del extracto acuoso en cocimiento de la harina de maca (*Lepidium meyenii*, Walp) en tres especies de animales modelos: *Artemia franciscana* (Crustácea, Anostraca), pez Guppy (*Poecilia Reticulata*) y ratón (*Mus musculus*), *Horizonte Médico.* (2007). 7 (2): 103-108
- [31] J. Iannacone, R. Onofre, O. Huanqui. Efectos ecotoxicológicos del cartap sobre *poecilia reticulata* “guppy” (poeciliidae) y *paracheironon innesi* “neon tetra” (characidae). *Gayana (Concepción).* (2007). 71 (2): 170-177. DOI: 10.4067/S0717-65382007000200005.
- [32] I. Martínez, D. Verdiell, R. Montoliu, I. Hurtado. Sistema de seguimiento y análisis de la calidad del agua para consumo humano mediante el estudio de la respuesta comportamental en peces expuestos a sustancias tóxicas. (2010). *Anales de Biología* 32: 29-38.
- [33] P. Ramírez, C. Mendoza. Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo La experiencia en México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat). Ciudad de Mexico, Mexico, (2008). Disponible: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/download/573.pdf>.
- [34] T. Panunto, Z. Urbanczyk, R. Johnson, C. Etter. Hydrogen-bond formation in nitroanilines: the first step in designing acentric materials, *Journal of the American Chemical Society.* (1987). 109 (25): 7786-7797. DOI: 10.1021/ja00259a030.



Wilberth Daniel Diaz Prada, Químico graduado de la Universidad del Quindío. Nació en Calarcá, Quindío. Realizó sus estudios de básica y media secundaria en el Instituto de dicho municipio. Ha realizado dos investigaciones en el campo de la catálisis y la fotodegradación. Actualmente se desempeña como docente.



Héctor Fabio Cortes Hernández, nació en Armenia-Colombia. Químico y Magister en Química de la Universidad del Quindío, su estudio doctoral lo realizó en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), actualmente es docente de la Universidad Nacional Abierta y a Distancia (UNAD), investigador junior y pertenece al grupo de investigación GIEPRONAL. El Dr. Cortes investiga en Química Computacional basada en teoría de los funcionales de la densidad aplicada a sistemas orgánicos, inorgánicos y macromoleculares.



Jhon Alexander Rodríguez Espinosa, nació en Armenia Quindío. Se graduó de la Universidad del Quindío en el año 1998. Es docente de la Universidad del Quindío desde el año 1999, ejerce como director de la Maestría en química en la misma institución y es líder del naciente grupo de investigación INCIAM. El químico Rodríguez se ha desempeñado en áreas como la analítica, electroquímica, bioquímica, química orgánica y ha desarrollado trabajos de investigación que tienen que ver con medio ambiente, biotecnología, electroquímica.