

II-051 - ESTUDO COMPARATIVO DA UTILIZAÇÃO DE RADIAÇÃO LED-VISÍVEL, UV E SOLAR EM DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Maryne Patrícia da Silva⁽¹⁾, Ziani Santana Bandeira de Souza⁽¹⁾, Tiago Jose Marques Fraga⁽²⁾, Marilda Nascimento Carvalho⁽³⁾, Eleonora Maria Pereira de Luna Freire⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

⁽²⁾ Engenheiro Químico e Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

⁽³⁾ Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), vice-coordenadora do Laboratório de Análises Minerais Solos e Água (Lamsa), da UFPE.

⁽⁴⁾ Doutora em Engenharia Química e Professora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Endereço⁽¹⁾: Rua Artur de Sá, s/n, CEP: 50.740-521, Cidade Universitária, Recife/PE, Brasil - e-mail: marynepsilva@gmail.com

RESUMO

As águas residuais da indústria têxtil são consideradas de grande impacto devido à alta concentração de corantes. Um quinto da poluição da água no mundo corresponde a corantes e outras espécies químicas da indústria têxtil. Os processos oxidativos avançados foto-assistidos, apesar da alta eficiência, apresentam como desvantagem a necessidade de lâmpadas UV de alto custo ou radiação solar de alta sazonalidade. Nesse sentido, este trabalho procurou comparar o uso da lâmpada LED visível como uma alternativa às fontes tradicionais na aplicação nos processos de fotólise, foto-peroxidação e foto-Fenton. Além disso, foram variadas as concentrações dos reagentes presentes em cada sistema. Foi observado que o processo de foto-Fenton assistido por lâmpada LED visível, $[H_2O_2]$ de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e razão $[Fe]:[H_2O_2]$ de 1:40 foi o mais eficiente e resultou numa conversão de 99,9% da solução de corante de estudo. Após definidas as melhores condições de operação, foram realizados o estudo cinético e de toxicidade. O estudo cinético mostrou que uma maior taxa reacional ocorreu nos primeiros 20 minutos, e que após 40 minutos de tratamento obteve-se uma degradação superior a 99% do corante. Além disso, os dados experimentais foram bem ajustados ao modelo proposto de Chan e Chu (2003). Verificou-se ainda que o material tratado apresentou baixo índice de inibição de crescimento e baixa toxicidade para as sementes de *Pepino Marketmore 76*.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes, LED visível, Processos oxidativos avançados, Reação de Fenton.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é considerada potencialmente poluidora, visto que utiliza grandes volumes de água, gerando efluentes complexos que variam de acordo com o processo de produção. O despejo de tais efluentes sem o tratamento adequado é responsável por sérios problemas ambientais. Devido à sua cor, baixa biodegradabilidade e toxicidade, os corantes podem dificultar a penetração dos raios solares e inibir a fotossíntese, além de afetar os organismos a eles expostos, causando mutações, câncer e até morte da fauna e da flora (FRAGA *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2019). Neste cenário, o desenvolvimento de soluções economicamente viáveis para tratamento de tais efluentes torna-se fundamental.

Os tratamentos biológicos comumente utilizados não são capazes de degradar completamente o efluente devido à natureza complexa e refratária das moléculas de corante. Métodos como coagulação, adsorção, osmose reversa não envolvem a conversão química dos contaminantes e, portanto, apenas transferem os resíduos de uma fase para outra. Assim, faz-se necessário tratamento adicional para evitar poluição secundária (KUMAR; SONAWANE; PANDIT, 2017). Diante disso, os processos oxidativos avançados (POAs) vem sendo cada vez mais estudados como alternativa aos métodos convencionais. Os POAs envolvem a geração de radicais hidroxila ($HO\bullet$)

que possuem alto poder oxidante, sendo capazes de provocar alterações na estrutura química até que haja a mineralização dos contaminantes, resultando em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Tais radicais podem ser produzidos através da utilização de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3), de catalisadores semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) ou em presença de radiação ultravioleta ou solar. Entre as muitas técnicas empregadas estão o processo fotolítico, Fenton e foto-Fenton, ozonização, fotocatalise, entre outros (HISAINDEE; MEETANI; RAUF, 2013).

A reação de Fenton é uma poderosa fonte de HO^\bullet , gerado a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada pela presença de íons Fe^{2+} . É um dos processos mais eficazes e amplamente estudado para o tratamento de águas residuais industriais contendo poluentes orgânicos não biodegradáveis (BENTO *et al.*, 2019). A incorporação de radiação ao processo (foto-Fenton) causa a regeneração fotoquímica dos íons de ferro, aumentando a eficiência de formação de radicais hidroxilas e minimizando a concentração necessária de catalisador (ARSLAN-ALATON; TURELI, G; OLMEZ-HANCI, 2009). Além disso, os processos se destacam pela simplicidade do método e custo relativamente baixo (ABO-FARHA, 2009).

Entretanto, o maior custo do processo foto-Fenton está associado à fonte de radiação. Comumente utilizadas, as lâmpadas UV têm um consumo de energia relativamente alto, contêm mercúrio, requerem refrigeração e têm uma vida útil relativamente curta. A luz solar também vem sendo bastante estudada, entretanto apresenta como desvantagens a sazonalidade e a necessidade de grandes áreas para sua aplicação. Como alternativa, as lâmpadas *Light Emitter Diode* (LED) tanto visível como UV-LED vêm sendo estudadas em processos oxidativos avançados na degradação de diferentes tipos de poluentes, tais como fármacos (ESKANDARIAN *et al.*, 2016), estrogênios (ARLOS *et al.*, 2016), pesticidas (De la Ojeda *et al.*, 2017) e corantes (ZULMAJDI *et al.*, 2017). Tais lâmpadas são pequenas, robustas, têm vida útil mais longa e podem operar de forma contínua (JO; TAYADE, 2014). Além disso, têm baixo consumo de energia, são estáveis, possuem alta pureza espectral e permitem a emissão em comprimentos de onda mais longos (PLIEGO *et al.*, 2016).

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a degradação da solução do corante azul de metileno frente à diferentes tipos de processos oxidativos avançados, bem como comparar o efeito de diversas fontes de radiação.

OBJETIVOS

Avaliar a degradação da solução do corante azul de metileno frente aos processos oxidativos avançados de fotólise, foto-peroxidação e foto-Fenton, buscando estudar o efeito da proporção dos reagentes, bem como da fonte de radiação, sendo utilizados três tipos: solar, UV-C e LED visível. Além disso, para a melhor condição obtida serão investigadas a cinética da reação e a toxicidade do material tratado.

METODOLOGIA

Uma solução aquosa do corante Azul de Metileno (AM) foi preparada com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De modo a avaliar a degradação da solução, alíquotas de 50 mL foram submetidas aos processos de fotólise, foto-peroxidação e foto-Fenton, assistidos por três tipos de fontes de radiação diferentes. Dois sistemas foram conduzidos em reatores de bancada, sendo o primeiro com lâmpada LED visível do tipo mangueira com 1 m de comprimento e o segundo com duas lâmpadas em paralelo de radiação UV-C 40W (Taschibra). O terceiro sistema utilizou luz solar natural.

O processo de foto-Fenton é catalisado por íons de ferro, adicionados na concentração de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na forma de $FeSO_4\cdot 7H_2O$ (FMaia). Além disso, o pH da solução de corante foi ajustado para 3, conforme relatado na literatura como condição ideal de reação (NOGUEIRA *et al.*, 2007). A concentração do H_2O_2 foi avaliada nas razões catalisador/oxidante de 1:20 e 1:40 ($[Fe]:[H_2O_2]$), o que correspondeu às concentrações de 100 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A fotólise e a peroxidação fotoassistida foram realizadas em pH natural da solução, sendo a última realizada com H_2O_2 nas mesmas concentrações do processo foto-Fenton (100 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Após 60 minutos de tratamento, a degradação da solução de corante foi determinada através de análises em espectrofotômetro de ultravioleta-visível (UV-Vis) (ThermoScientific) por meio de leituras da concentração antes e após os POAs, em comprimento de onda (λ) igual a 665 nm.

Um estudo cinético foi então realizado aplicando as melhores condições de tratamento obtidas. 500 mL da solução de azul de metileno foram submetidas ao POA, sendo coletadas alíquotas nos tempos de 2, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Os pontos experimentais foram ajustados de acordo com o modelo proposto por Chan e Chu (2003).

A toxicidade da solução após submetida ao POA nas melhores condições também foi avaliada, por meio da metodologia adaptada de Sobrero e Ronco (2004) e Mendes *et al.* (2016). Para tanto, 05 sementes de pepino (*Pepino Marketmore 76*) foram dispostas em placas de petri forradas com papel filtro. Em seguida, o material tratado foi adicionado nas concentrações de 1, 3, 10, 30 e 100%. Para fins de comparação, também foram preparadas sementes com o controle positivo (água) e com a solução de corante inicial. As amostras foram mantidas em ausência de luz sob temperatura controlada a 22°C durante 120 horas.

Após o período de incubação, as raízes das sementes germinadas foram medidas. O percentual de inibição, a porcentagem residual normalizada de sementes germinadas e a porcentagem residual de alongamento foram calculados conforme as Equações 1, 2 e 3 (BAGUR-GONZÁLEZ *et al.*, 2011).

$$\%_{inibição} = 100 - \frac{x_{amostra} \cdot 100}{x_{controle}} \quad (1)$$

$$SG = \frac{Germ_{Amostra(i)} - Germ_{Controle}}{Germ_{Controle}} \quad (2)$$

$$SE = \frac{Elong_{Amostra(i)} - Elong_{Controle}}{Elong_{Controle}} \quad (3)$$

Sendo $x_{amostra}$ o comprimento médio das raízes na germinação em cada amostra, $x_{controle}$ o comprimento médio das raízes em germinação em água, $Germ_{Amostra(i)}$ o número médio de sementes germinadas no extrato de saturação "i" (%), $Germ_{Controle}$ o número médio de sementes germinadas no controle em branco (%), $Elong_{Amostra(i)}$ o comprimento médio das raízes de sementes no extrato de saturação "i" (cm), $Elong_{Controle}$ o comprimento das raízes de sementes no controle em branco (cm). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A degradação da solução de corante AM foi avaliada após 60 minutos dos tratamentos de fotólise, foto-peroxidação e foto-Fenton, assistidos pelas radiações solar, UV-C e LED, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Percentuais de degradação dos processos de fotólise, foto-peroxidação e foto-Fenton.

Processo	[H ₂ O ₂] (mg·L ⁻¹)	[Fe]:[H ₂ O ₂]	Fonte	% Degradação
Fotólise	-	-	Solar	6,7%
			UV-C	1,7%
			LED	1,3%
Foto-peroxidação	100	-	Solar	18,8%
			UV-C	2,2%
			LED	9,7%
	200	-	Solar	23,9%
			UV-C	1,4%
			LED	4,6%
Foto-Fenton	100	1:20	Solar	89,3%
			UV-C	90,4%
			LED	91,4%
	200	1:40	Solar	98,2%
			UV-C	99,3%
			LED	99,9%

Os resultados indicaram que o processo de fotólise assistido pelas radiações solar, UV-C e LED não foi capaz de tratar a solução nas condições de operação avaliadas. Tal resultado é coerente com a literatura, visto que os corantes geralmente são compostos fotoliticamente estáveis (CARMEN; DANIEL 2012). Ao se adicionar o peróxido de hidrogênio (foto-peroxidação), tem-se um pequeno aumento do percentual de degradação. Já com a adição do catalisador ferro (foto-Fenton) o processo se tornou eficiente na mineralização do corante. Os melhores resultados obtidos pelo processo foto-Fenton se devem ao maior número de rotas de formação do radical hidroxila. Enquanto na foto-peroxidação o H₂O₂ é fotolisado pela radiação gerando radicais hidroxila (Equação 4), no processo foto-Fenton além da fotólise do H₂O₂ ocorre também a redução catalítica do Fe³⁺ a Fe²⁺ induzida pela radiação, resultando na oxidação do H₂O₂ (Equações 5 - 8) (ARAÚJO *et al.*, 2016).



Além disso, complexos de íons férricos formados também podem ser foto-reduzidos, produzindo Fe²⁺ (equação 9).



Foi observado que dentre as fontes utilizadas, a lâmpada LED visível resultou num maior percentual de degradação do corante em comparação aos processos assistidos por radiação UV-C e solar. Pliego e colaboradores (2016) associam a eficiência do processo assistido por LED visível a uma fotodegradação adicional de complexos de ferro formados, principalmente oxalatos de ferro. No estudo foi observada uma rápida degradação do ácido oxálico, o principal ácido carboxílico envolvido na formação de complexos de ferro, começando nos primeiros 15 minutos de reação. A maior recuperação de Fe²⁺ promove uma decomposição mais rápida do H₂O₂ e consequentemente a degradação da matéria orgânica.

Resultados mais expressivos foram obtidos ao se utilizar o sistema de foto-Fenton assistido por lâmpada LED visível, [H₂O₂] de 200 mg·L⁻¹ e razão [Fe]:[H₂O₂] de 1:40, que resultou numa conversão de 99,9%. Após definidas as melhores condições de operação, foram realizados o estudo cinético e de toxicidade (Figuras 1 e 2).

Os dados cinéticos para o processo foto-Fenton LED ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:40) são apresentados na Figura 1, bem como o ajuste de acordo com modelo proposto por Chan e Chu (2003), os parâmetros cinéticos derivados do modelo e os coeficientes de regressão linear obtidos.

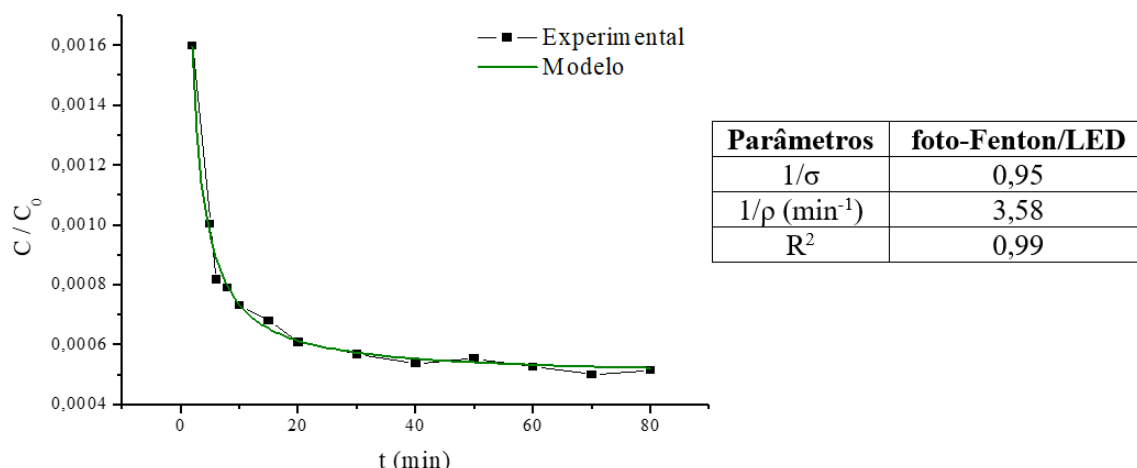


Figura 1: Cinética de degradação do processo foto-Fenton LED ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:40) e ajuste ao modelo proposto por Chan e Chu (2013)

Verificou-se que o modelo proposto se ajustou bem aos pontos experimentais, apresentando coeficientes de regressão linear de 0,9. Verificou-se que uma maior taxa reacional ocorreu nos primeiros 20 minutos, e que após 40 minutos de tratamento obteve-se uma degradação superior a 99% do corante. A capacidade máxima de descoloração ($1/\sigma$) foi 0,95 e taxa reacional ($1/\rho$) de 3,58.

A toxicidade da amostra tratada foi avaliada por meio da medição das raízes germinadas de pepino após o período de 120 horas em contato com os substratos de água, da solução inicial do corante e das diferentes concentrações das amostras tratadas via foto-Fenton LED ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:40). Na Figura 2 são apresentados o crescimento médio das raízes e o percentual de inibição do crescimento para cada substrato.

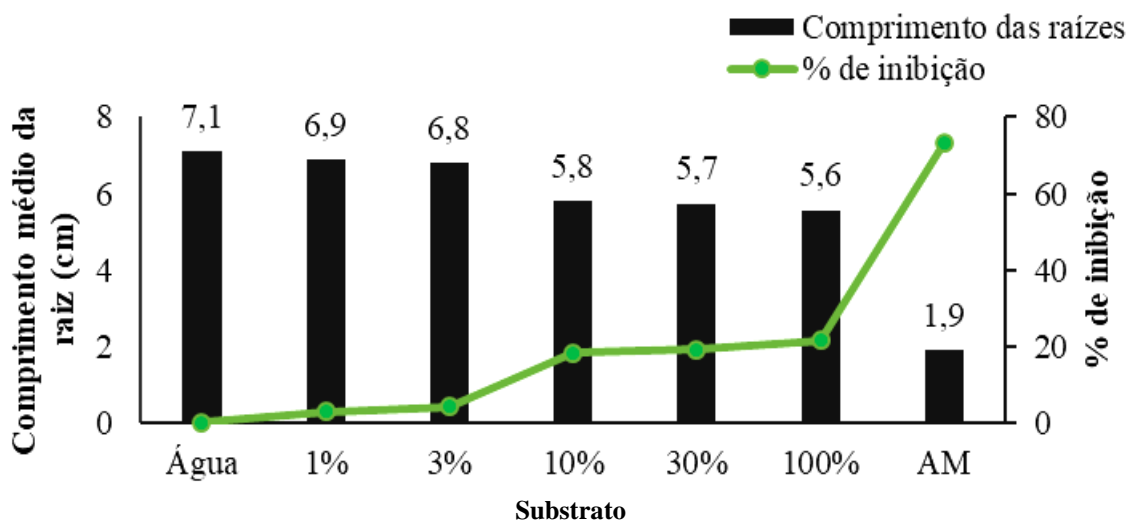


Figura 2: Comprimento médio das raízes em diferentes meios: água, solução tratada via foto-Fenton LED ($[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:40) nas concentrações de 1%, 3%, 10%, 30% e 100% v/v e solução do corante azul de metileno

Tabela 2: Valores de SG, SE e percentual de inibição

Amostra	SG	SE	% inibição
1%	0,14	-0,03	2,82%
3%	0,14	-0,04	4,23%
10%	0,43	-0,18	18,31%
30%	0,29	-0,19	19,25%
100%	0,14	-0,21	21,60%
corante	0,71	-0,73	73,24%

Enquanto a solução do corante Azul de Metileno apresentou um alto percentual de inibição do crescimento das sementes (73,2%), baixas concentrações da amostra tratada praticamente não apresentaram variações no comprimento médio das raízes. Para maiores concentrações foi observada uma redução moderada no crescimento das raízes. O material tratado puro com o processo foto-Fenton assistido por lâmpada LED visível, $[H_2O_2]$ de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e razão $[Fe]:[H_2O_2]$ de 1:40 apresentou valores de percentual de inibição do crescimento, SG e SE de 21,6%, -0,14 e -0,21, respectivamente (Tabela 2). De acordo com Bagur-González *et al.* (2011), o valor obtido de SE indica que efluente tratado apresenta baixa toxicidade frente a semente de *Pepino Marketmore 76*, visto que se encontra dentro da faixa de 0,00 a -0,25.

Conclusões

No presente trabalho foi possível inferir que os processos de fotólise e de foto-peroxidação foram pouco eficientes no tratamento da solução de estudo. Em contrapartida, o processo de foto-fenton se apresentou bastante eficiente no tratamento, especialmente ao se utilizar a razão catalisador-oxidante de 1:40 e luz LED visível, o que resultou na degradação de praticamente 100% do corante. Além disso, o processo apresentou uma rápida cinética, visto que foi capaz de degradar cerca de 85% nos primeiros 2 minutos de ensaio. Constatou-se ainda que o material tratado apresentou baixa toxicidade frente a sementes de *Pepino Marketmore 76*, visto que foi obtido um baixo índice de inibição de crescimento em comparação à solução de corante bruto. Entretanto, análises toxicológicas mais detalhadas são necessárias, com a utilização de diferentes espécies para garantir que o processo não gera intermediários de maior toxicidade que o poluente original, resultantes da mineralização incompleta dos compostos. Desta forma, busca-se garantir um efluente seguro para o meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABO-FARHA, S. A. *Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like*. Journal of American Science, n. 6, v.10, 2009.
2. ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.P.; MALPASS, G. R.P. *Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais*. Revista Ambiente e Água, n. 2, v. 11, Jun. 2016.
3. ARLOS, M. J., LIANG, R., HATAT-FRAILE, M. M., BRAGG, L. M., ZHOU, N. Y., SERVOS, M. R., & ANDREWS, S. A. *Photocatalytic decomposition of selected estrogens and their estrogenic activity by UV-LED irradiated TiO_2 immobilized on porous titanium sheets via thermal-chemical oxidation*. Journal of Hazardous Materials, n. 318, p. 541–550, Nov. 2016.
4. ARSLAN-ALATON, I., TURELI, G., OLMEZ-HANCI, T. *Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, n. 202, v. 2-3, p. 142–153, 2009.
5. BAGUR-GONZÁLEZ, M. G., ESTEPA-MOLINA, C., MARTÍN-PEINADO, F., MORALES-RUANO, S. *Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site*. Journal of Soils and Sediments, v. 11, p. 281–289, 2011.
6. BENTO, A. C., EMIDIO, E. S., HAMMER, P., NOGUEIRA, R. F. P. *Degradation of Acid Red 8 Dye Using Photo-Fenton Reaction Mediated by Titanium Modified Catalysts*. J. Braz. Chem. Soc. [online], n. 10, v.30, pp. 2170-2181, Out. 2019.

7. CARMEN, Z., DANIEL, S. *Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, 2012.
8. CHAN, K.H.; CHU, W. *Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine*. Chemosphere, v. 51, n. 4, p. 305- 311, 2003.
9. DE LA OBRA, I., ESTEBAN GARCÍA, B., GARCÍA SÁNCHEZ, J. L., CASAS LÓPEZ, J. L., SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. *Low cost UVA-LED as a radiation source for the photo-Fenton process: a new approach for micropollutant removal from urban wastewater*. Photochemical & Photobiological Sciences, n. 16, v. 1, p. 72–78, 2017.
10. ESKANDARIAN, M. R.; CHOI, H.; FAZLI, M.; RASOULIFARD, M. H. *Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO₂ photocatalytic degradation of emerging contaminants in water*. Chemical Engineering Journal, v. 300, p. 414-422, Set. 2016
11. FRAGA, T. J. M., DE LIMA, L. E. M., DE SOUZA, Z. S. B., CARVALHO, M. N., FREIRE, E. M. P. DE L., GHISLANDI, M. G., DA MOTTA, M. A. *Amino-Fe₃O₄-functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium, and recyclability aspects*. Environmental Science and Pollution Research, n.26, v. 28, p. 28593-28602, Set. 2018.
12. HISAINDEE, S., MEETANI, M. A., RAUF, M. A. *Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, n. 49, p. 31–44, Mai. 2013. doi:10.1016/j.trac.2013.03.011
13. JO, W.-K., TAYADE, R. J. *New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications*. Industrial & Engineering Chemistry Research, n. 53, v. 6, p. 2073–2084, p. 2014.
14. KUMAR M. S., SONAWANE, S. H., PANDIT, A. B. *Degradation of methylene blue dye in aqueous using hydrodynamic cavitation based hybrid advanced oxidation process*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. v. 122, p. 288 – 295. 2017.
15. MENDES, P. M., BECKER, R., CORRÊA, L. B., BIANCHI, I., DAI PRÁ, M. A., LUCIA JR, T., CORRÊA, E. K. *Phytotoxicity as an indicator of stability of broiler production residues*. Journal of Environmental Management, n. 167, p. 156–159, 2016.
16. NASCIMENTO, G. F. O., DA COSTA, G. R. B., DE ARAÚJO, C. M. B., GHISLANDI, M. G., DA MOTTA SOBRINHO, M. A. *Graphene-based materials production and application in textile wastewater treatment: color removal and phytotoxicity using Lactuca sativa as bioindicator*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, p. 1–10, Ago. 2019.
17. NIDHEESH, P. V., ZHOU, M., OTURAN, M. A. *An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes*. Chemosphere, n. 197, p. 210–227, Jan. 2018.
18. NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A. DA, VILLA, R. D. *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton*. Quim. Nova, v. 30, v. 2, p. 400-408, 2007.
19. PLIEGO, G., GARCIA-MUÑOZ, P., ZAZO, J.A., CASAS, J.A., RODRIGUEZ, J.J. *Improving the Fenton process by visible LED irradiation*. Environmental Science and Pollution Research, 23 23449. (2016)
20. SOBRERO, M.C.; RONCO, A. *Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (Lactuca sativa L). In: Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de águas – estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. Ciudad del México: Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo, 2004. 118p.
21. ZULMAJDI, S. L. N., AJAK, S. N. F. H., HOBLEY, J., DURAMAN, N., HARUNSANI, M. H., YASIN, H. M., NUR, M., USMAN, A. *Kinetics of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Dispersions of TiO₂ Nanoparticles under UV-LED Irradiation*. American Journal of Nanomaterials, n. 1, v. 5, p. 1-6, Nov. 2017.