

Oxidación fotocatalítica de aguas residuales de la industria de lavandería utilizando TiO_2 como catalizador y luz UV¹

Edison Gil Pavas²

Recepción: 01 de junio de 2004 — Aceptación: 14 de septiembre de 2004

Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

Los efluentes tratados son aguas residuales suministradas por una industria de lavandería, utilizando la tecnología de fotocatalisis con fuentes artificiales de radiación (lámparas UV), TiO_2 como catalizador y un foto-reactor cilindro parabólico compuesto (CPC). Se empleó agua residual industrial con el objetivo de comenzar a efectuar una investigación con efluentes líquidos reales y no con mezclas sintéticas preparadas en el laboratorio, lo que se busca con este proyecto es dar un primer paso hacia la utilización de estas nuevas tecnologías a escala industrial. Los resultados experimentales fueron procesados estadísticamente por modelo de superficie de respuesta, tomando la concentración del catalizador, pH y tiempo de recirculación, como los parámetros que afectan la concentración final de DQO (Demanda Química de Oxígeno), variable de respuesta escogida. Se logró una degradación máxima sin H_2O_2 del 26,49% y con adición de H_2O_2 del 41,8%.

Palabras claves: procesos avanzados de oxidación, fotocatalisis, foto-oxidación, DQO, aguas residuales, UV, dióxido de titanio.

Abstract

The catalytic photodegradation of the waste water of the laundry industry in a Parabolic Composite Cylinder (PCC) photo-reactor is studied in this work. The technology of photocatalysis was used with artificial sources of radiation (lamps UV) and TiO_2 as catalyst. The study was with Industrial waste water with the objective to begin to carry out an investigation with real liquid effluents and not with prepared synthetic mixtures in the laboratory, since what it looks for with this project it is to take a first step towards the use of these new technologies on industrial scale. The experimental results were process statistically by model of response surface. The concentration of catalyst, pH and the recirculation time were the parameters that affected the final concentration of COD, variable of response. The degradation obtained was 26.49% without H_2O_2 and 41.8% with addition of H_2O_2 .

¹ GIPAB: Grupo de investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos. Departamento de Ingeniería de Procesos. Reconocido ante Colciencias, Universidad EAFIT.

² M.Sc en Ingeniería Química, egil@eafit.edu.co, profesor del departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT.

Key words: Advanced oxidation processes, photocatalysis, photo-oxidation, COD, wastewater, UV, titanium dioxide.

1 Introducción

Las políticas de control de la contaminación ambiental han cambiado sustancialmente desde finales de los 80, hacia nuevas tendencias preventivas que reformulan la pregunta ¿qué hacemos con los residuos? por ¿qué podemos hacer para no generar residuos?

La conferencia de las Naciones Unidas para el medio ambiente y el desarrollo, celebrada en Río de Janeiro en julio de 1992, sirvió para circunscribir la visión del desarrollo sostenible e identificar la función y la responsabilidad del empresario, entre otros logros. Con el desarrollo sostenible se pretende satisfacer las necesidades sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer las suyas, buscando optimizar tres objetivos: crecimiento económico, equidad social y valor ecológico. Esta visión significa un cambio de mentalidad para todas las personas involucradas, incluyendo a los empresarios.

Los esfuerzos que se hacen para reducir la contaminación ambiental, especialmente el impacto ambiental de los procesos industriales, han dado como resultado el surgimiento de varias prácticas para reemplazar el antiguo control al final del proceso por procedimientos más “respetuosos” con el medio ambiente, disminuyendo sustancialmente la producción de desechos o contaminantes.

Vale mencionar tres prácticas promisorias a corto plazo: producción más limpia, ecología industrial y cero emisiones (ZERI, zero emissions research initiative).

La producción más limpia se refiere al control y a la implementación de los procesos para disminuir la generación de desechos contaminantes y obtener productos finales con un mínimo de impacto ambiental.

La ecología industrial se sustenta en la aplicación del pensamiento sistémico y de la ecología para integrar aspectos de producción y consumo en el diseño, elaboración y utilización de los productos y servicios para minimizar el impacto ambiental.

Cero emisiones fue concebido por el Doctor Gunter Pauli y respaldado por la Universidad de las Naciones Unidas. El enfoque cero emisiones está asentado en una visión crítica del modelo global en el campo de la producción y uso de la biomasa terrestre. Esta expresión indica realmente una producción ambientalmente más limpia para generar un “producto final más respetuoso con el medio ambiente”, como resultado de un proceso que incorpora en cada una de las fases del ciclo de vida de los productos las “mejores prácticas ambientales”. Es el aprovechamiento al máximo de toda la materia prima que se emplea en un proceso de tal forma que los residuos o subproductos se utilicen como materias primas para otros productos con mayor valor agregado. Dentro de este nuevo enfoque los efluentes sólidos y líquidos que son emitidos por las industrias se consideran parte integral de los procesos.

La necesidad de un crecimiento sostenible se contrapone en la región latinoamericana con la realidad del crecimiento demográfico. Nuestros países atraviesan una etapa de crecimiento no-armónico, con logros macroeconómicos muy variables en los diversos países. Aún en los casos en los que los países han alcanzado interesantes progresos macroeconómicos estos logros no se reflejan en la calidad de vida de grandes porciones de la población. Esos grandes contrastes se reflejan en los problemas asociados con la gestión racional del agua que no puede enfrentarse como una receta, con un procedimiento único. Los problemas han tenido que ser enfrentados por las sociedades en función del uso del agua a medida que dicha sociedad ha ido evolucionando. Los países de desarrollo armónico han ido enfrentando uno por uno problemas vinculados con la contaminación biológica, con los niveles de metales pesados, con el uso intensivo de nutrientes y con los contaminantes orgánicos a niveles de ultra-traza.

Los atractivos de la fotocatalisis son muchos: en el caso ideal, se alimenta con energía solar, destruye totalmente el contaminante orgánico (por lo que no hay problemas de disposición posterior de residuos del proceso industrial) y emplea como insumo básico una sustancia económica y no-tóxica, el dióxido de titanio (TiO_2) en forma cristalina como fotocatalizador, sustancia que incluso ha demostrado ser biocompatible [1],[2],[3].

Con el presente proyecto se pretende evaluar la fotodegradación de compuestos en el proceso de elaboración de productos textiles que consiste de un gran número de operaciones unitarias retroalimentadas en donde se utilizan diversas materias primas como algodón, lana, fibras sintéticas o mezclas de ellas. El impacto ambiental de sus efluentes líquidos es diverso por la gran variedad de materias primas, reactivos y métodos de producción. En los efluentes se pueden encontrar sales, almidón, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, colorantes, metales y otros compuestos orgánicos de variada estructura que provienen de las distintas etapas del proceso global. En general, las corrientes de agua de descarga provienen principalmente del desengomado (15%), descruce y mercerizado (20%) y del blanqueo, teñido y lavado (65%).

Una gran proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos, sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cursos de agua, por lo que su presencia debe ser controlada [4].

Los tratamientos biológicos de los efluentes líquidos de la industria textil incluyen básicamente tratamientos aeróbicos y anaeróbicos que pueden ser precedidos por una o más etapas de tratamiento primario como sedimentación, tamizado, coagulación, ecualización, neutralización o cualquier otro tratamiento físico-químico avanzado como ultrafiltración o adsorción sobre carbón activado. La eficiencia del tratamiento biológico para la remoción de la DQO depende fuertemente de la relación DBO_5/DQO . El valor medio de esta razón en un efluente de la industria textil es de alrededor de 0,35 lo que hace difícil la eliminación total de la DQO. En revisión sobre la biodegradación de colorantes textiles, se encontró que la mayoría de los colorantes no muestran una biodegradación significativa en medios aeróbicos y que la desaparición del color del efluente se atribuye principalmente a la adsorción de las moléculas intactas de colorante en el lodo [5],[6],[7].

En consecuencia, el empleo de las tecnologías avanzadas de pre o post-tratamiento biológico puede constituir una alternativa viable para la remoción de los colorantes disueltos en un efluente textil.

2 Materiales y métodos

2.1 Diseño de experimentos

El modelo estadístico seleccionado fue el de Box-Behnken, el cual permite inspeccionar de manera visual la respuesta para cierta zona de factores y sus niveles de interés, evaluando la sensibilidad de estos en el tratamiento. Una de sus principales ventajas comparado con otros modelos que relacionan una variable a tres niveles: entrega un número mínimo de ensayos experimentales (15 experimentos), lo que hace que este diseño sea práctico desde el punto de vista económico y del tiempo empleado para su ejecución.

Las superficies de respuesta se exploran para determinar la combinación que proporciona una condición operativa adecuada para los tres niveles de los factores analizados. Para la determinación de los niveles se fija un nivel máximo y un nivel mínimo y el programa, en nuestro caso Statgraphics versión 5.0 [8], se encarga aleatoriamente de dar el nivel intermedio para cada una de las variables utilizadas: pH, concentración de TiO₂ (*g/l*) y tiempo de recirculación.

Reactivos y equipos

Reactivos

- Aguas Residuales provenientes de una empresa de lavandería
- Agua destilada
- Dióxido de Titanio (Degussa P-25)
- Ácido Sulfúrico grado reactivo
- Solución 1N de Hidróxido de Sodio

Equipos

Implementos de laboratorio

- Balanza marca OHAUS
- pH-metro marca METROHM
- Centrífuga Universal marca HETTICH
- Probeta 1000 *ml*

- Pipetas 10 *ml*
- Vidrio de reloj
- Espátula
- Beakers para almacenamiento de muestras
- Balde para preparación de muestras
- Cronómetros
- Agitador magnético con calentamiento marca Barnsted/Thrmolyne corporation
- Espectrofotómetro marca SPECTRON

2.2 Foto-reactor empleado

El Foto-reactor utilizado para la realización de los experimentos es de tipo cilindro parabólico compuesto (CPC), figura (1), que permite una fácil impulsión y distribución del agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación [9].



Figura 1: Foto-Reactor CPC empleado

2.3 Resumen del diseño

Se realizaron 30 ensayos variando las condiciones iniciales de operación según lo establecido por el diseño de experimentos. Se plantearon dos casos de estudio en los cuales se

emplearon aguas residuales de diferentes características, esto debido a que en la empresa se realizan continuamente cambios en los procesos de lavado, lo que dificulta tener un agua con características similares.

Los 15 ensayos para cada caso de estudio se realizaron siguiendo las condiciones de la tabla (1).

Tabla 1: Caso estudio

Ensayo n	TiO₂ (g/l)	Tiempo(h)	pH Inicial
1	1	2	8
2	0,5	3	4
3	0,5	1	8
4	0	3	6
5	1	1	6
6	0,5	3	8
7	1	3	6
8	0	1	6
9	0,5	1	4
10	0,5	2	6
11	0	2	4
12	0	2	8
13	0,5	2	6
14	1	2	4
15	0,5	2	6

Para cada caso de estudio se hizo un análisis estadístico.

Para la realización de cada ensayo se midieron 8 litros de agua residual en un recipiente limpio, para adecuar su pH se utilizó ácido sulfúrico al 98 % o soda al 48 %, el catalizador fue pesado en una balanza electrónica para luego ser mezclado con el agua residual en el recipiente de almacenamiento de 12 litros. Cuando la solución estaba preparada se encendía el sistema de bombeo y el sistema de iluminación, quedando el fluido en recirculación constante durante el tiempo indicado. Al finalizar el tiempo del ensayo se retiraban las muestras para luego ser analizadas en el laboratorio.

El pH, tiempo y la concentración de catalizador fueron establecidos para cada ensayo según lo estipulado en el diseño de experimentos. El flujo de aire disponible en todos los ensayos fue de 100 *ml/min*.

2.4 Parámetros de operación

Los parámetros de operación se utilizaron para los dos casos de estudio donde cada ensayo experimental variaba en sus condiciones según el modelo estadístico.

- Concentración inicial de DQO en el agua a tratar entre 224,8- 803 $mg/l O_2$.
- El TiO_2 se trabajó en un intervalo de 0-1 g/l
- El volumen procesado en el reactor se fijo en 8 litros por ensayo
- Se trabajó a un flujo constante de agua a tratar de 7,02 l/min
- Flujo de aire se fijo a 100 ml/min
- El tiempo de recirculación fluctuó entre 1 y 3 horas
- El intervalo de pH utilizado fue de 4 a 8

El régimen de flujo, acorde a las condiciones de diseño del equipo y a la capacidad de bombeo fue turbulento para favorecer los procesos difusivos dentro del foto-reactor, $Re = 8555$, ideal para el buen funcionamiento del proceso.

2.5 Factores del diseño y variable de respuesta

La definición de los niveles de cada factor son indicados en la tabla (2), [10] y [11]:

Tabla 2: Factores evaluados y variable de respuesta

Factor	Nivel		
pH	4	6	8
Cantidad de $TiO_2(g/l)$	0	0,5	0,1
Tiempo de recirculación (h)	1	2	3
Variable de respuesta			
Concentración final de DQO($mg/l O_2$)			

3 Resultados y análisis

Estos análisis se hicieron empleando el software estadístico “Statgraphics” versión 5.0 [8]; a partir de éste se obtuvieron las tablas ANOVA, las gráficas de Pareto y el valor óptimo de los efectos que minimicen el valor de la concentración final de DQO.

3.1 Caso de estudio 1

De acuerdo a la tabla (3) y a la figura (2) los factores más significativos en orden decreciente de importancia son:

- Interacción del tiempo con el tiempo de recirculación
- Concentración de catalizador (TiO₂)

Tabla 3: Resultados de los ensayos experimentales caso 1

N	TiO ₂ (g/l)	Tiempo (h)	pH inicial	DQO inicial (mg/l O ₂)	pH final	DQO final (mg/l O ₂)	% degradación
1	1	2	8	586	7,15	503	14,16
2	0,5	3	4	586	4,41	529	9,73
3	0,5	1	8	586	6,75	513	12,46
4	0	3	6	743	6,11	653	12,11
5	1	1	6	586	6,42	483	17,58
6	0,5	3	8	586	6,78	559	4,61
7	1	3	6	586	6,63	476	18,77
8	0	1	6	743	6,13	829	-11,57
9	0,5	1	4	586	4,32	536	8,53
10	0,5	2	6	453	6,88	513	-13,25
11	0	2	4	453	4,39	333	26,49
12	0	2	8	453	7,37	339	25,17
13	0,5	2	6	453	6,92	299	34
14	1	2	4	453	4,32	349	22,96
15	0,5	2	6	453	6,84	346	23,62

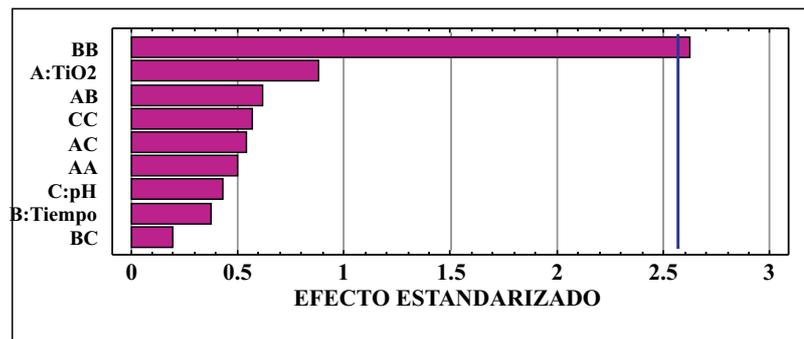


Figura 2: Diagrama de Pareto

Las barras en la figura (2) que superan la línea vertical indican los factores e interacciones que afectan significativamente a la variable dependiente.

Los valores óptimos de los factores que permiten minimizar el valor de la variable dependiente (DQO) son:

- pH = 4
- Tiempo de recirculación = 2 horas
- Concentración del $\text{TiO}_2 = 0,8 \text{ g/l}$

3.2 Caso de estudio 2

En tabla (4) se muestran los resultados obtenidos. Se aprecia que el pH influye significativamente en la variable de respuesta dependiendo de la concentración de TiO_2 . Esto es debido a que el TiO_2 funciona mucho mejor a pH ácidos.

Tabla 4: Resultados de los ensayos experimentales caso 2

N	TiO_2 (g/l)	Tiempo (h)	pH inicial	DQO inicial (mg/l O_2)	pH final	DQO final (mg/l O_2)	% degradación
1	1	2	8	803	7,05	739	7,97
2	0,5	3	4	803	4,41	673	16,19
3	0,5	1	8	803	6,72	653	18,68
4	0	3	6	803	7,08	726	9,59
5	1	1	6	803	5,95	753	6,23
6	0,5	3	8	803	7,32	683	14,94
7	1	3	6	803	6,85	753	6,23
8	0	1	6	803	5,24	733	8,72
9	0,5	1	4	803	4,17	696	13,33
10	0,5	2	6	436	6,17	370	15,14
11	0	2	4	436	4,15	386	11,47
12	0	2	8	436	7,51	449	2,98
13	0,5	2	6	436	6,15	376	13,76
14	1	2	4	436	4,43	383	12,16
15	0,5	2	6	436	6,10	366	16,06

La tabla (5) ANOVA divide la variabilidad de la concentración final del agua residual de lavandería en partes separadas para cada una de las variables. En este caso, siete factores tienen un valor P inferior a 0,05 indicando que el efecto que tiene sobre la variable dependiente tiene un 95 % de confiabilidad [12].

El valor de R^2 indica que el modelo utilizado explica en un 91,66 % la variabilidad de la DQO (variable dependiente).

Tabla 5: ANOVA

Factor R	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de los cuadrados	Prueba F	Valor-P
TiO ₂ (A)	13944,5	1	13944,5	529,54	0,0019
Tiempo (B)	0	1	0	0	1
pH (C)	18624,5	1	18624,5	707,26	0,0014
AA	31223,4	1	31223,4	1185,7	0,0008
AB	12,25	1	12,25	0,47	0,5656
AC	21462,3	1	21462,3	815,02	0,0012
BB	287327	1	287327	10911,16	0,0001
BC	702,25	1	702,25	26,67	0,0355
CC	2683,39	1	2683,39	101,9	0,0097
Lack of fit	32762,5	3	10920,8	414,72	0,0024
Error	52,6667	2	26,3333		
Total	393350	14			

$$R^2 = 91,66 \%$$

De acuerdo a lo anterior los factores más significativos en orden decreciente de importancia son:

- Interacción del tiempo con el tiempo de recirculación.
- Interacción concentración de catalizador con el catalizador.

Las barras en la figura (2) que superan la línea vertical indican los factores e interacciones que afectan significativamente a la variable dependiente.

Los valores óptimos de los factores, que permitan minimizar el valor de la variable dependiente (DQO), son:

- pH = 4
- Tiempo de recirculación = 2 horas
- Concentración del TiO₂ = 0,6 g/l

3.3 Degradación del contaminante

Obtener una ecuación para describir la cinética del proceso fotocatalítico permite modelar originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. Se obtiene una ecuación empírica y sencilla que

permite modelar el comportamiento del sistema. Los factores pH, temperatura, catalizador, intensidad de radiación, etcétera, influyen sobre los valores de k (constante cinética) y K (constante de adsorción).

Para determinar la velocidad de la reacción se realizaron ensayos adicionales con las condiciones óptimas de operación halladas por medio del análisis estadístico. Se tomaron los valores óptimos de pH, tiempo y concentración de catalizador arrojados por el modelo para el caso de estudio (2), debido a que su R^2 fue mayor comparado con el caso de estudio (1), 91,66%.

De acuerdo con lo anterior, los resultados obtenidos se ajustan mejor con el modelo de orden uno, ya que el coeficiente de correlación estadística tanto para la DQO como para la DBO fue muy cercano a uno ($R^2 = 0,98$). Es importante aclarar que debido a los diversos contaminantes presentes en el agua residual empleada en el tratamiento no se puede tener total certeza del orden de la reacción.

En las figuras (3) y (4), de C/C_0 vs. Tiempo para DQO y DBO, se muestra claramente la disminución de la concentración de los contaminantes con respecto al tiempo, las cuales se realizaron con los valores óptimos hallados con el programa estadístico.

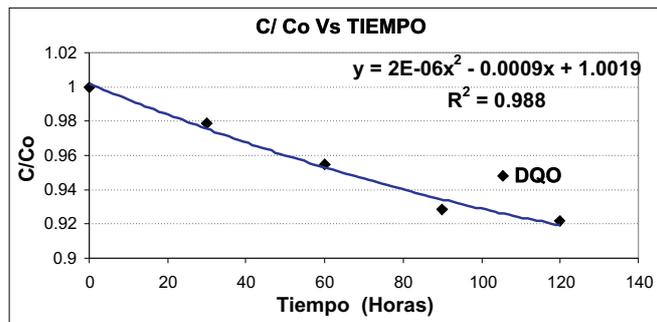


Figura 3: Disminución de la concentración de la DQO vs. Tiempo

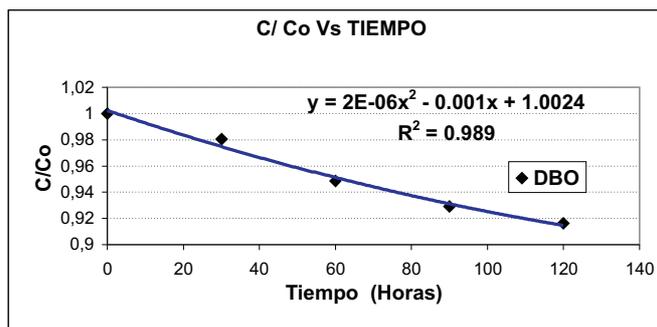


Figura 4: Disminución de la concentración de DBO vs. Tiempo

De acuerdo al modelo de orden uno la velocidad de la reacción se comporta de la siguiente manera [13]:

En la figura (5) la pendiente de la recta representa el valor de la constante específica de velocidad (k), la cual es igual a $7,17 \times 10^{-4} \text{ ppm } O_2 \text{ min}^{-1}$.

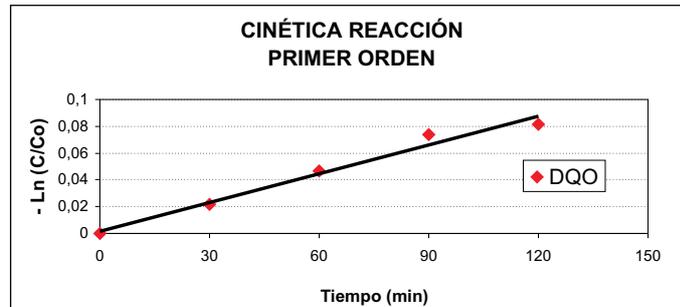


Figura 5: Cinética Reacción para DQO

En la figura (6), la pendiente de la recta representa el valor de la constante específica de velocidad (k), la cual es igual a $7,64 \times 10^{-4} \text{ ppm } O_2 \text{ min}^{-1}$.

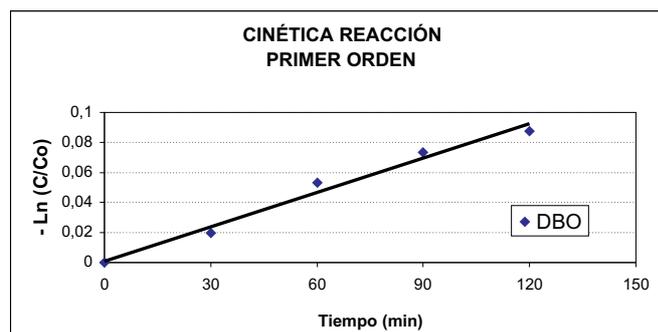


Figura 6: Cinética Reacción para DBO

3.4 Experimentos adicionales

Para mejorar la viabilidad técnica del uso del proceso de fotocatalisis en el tratamiento de agua residual proveniente de una industria de lavandería, se realizaron ensayos adicionales agregando 1 ml/l de peróxido de hidrógeno al 35% y ampliando el tiempo de duración del proceso a seis horas [14],[15],[16],[17].

Para el ensayo A se tomó una muestra de agua residual con DQO inicial de $454,9 \text{ mg/l}$, se le adicionó 1 ml/l de peróxido de hidrógeno y $0,8 \text{ g/l}$ de TiO_2 . Para el ensayo B la

condición inicial que se varió fue la realización de una dilución 1:1 de la muestra inicial empleada en el ensayo A, disminuyendo la concentración de DQO a 248,9 mg/l . Esto se hizo para determinar la influencia que tiene, en el proceso de fotocatalisis, el aumento de los radicales hidróxilo disponibles para la oxidación de compuestos contaminantes.

Los resultados obtenidos en estos ensayos se muestran en la tabla (6), figuras (7), (8), (9) y (10).

Tabla 6: Parámetros utilizados en los ensayos A y B

Ensayo	TiO ₂ (g/l)	H ₂ O ₂ (ml/l)	DQO removida a 6 horas	% Remoción DQO a 6 horas
A	0,6	1	127,6	28,1
B	0,6	1	104,1	41,8

3.4.1 Resultados ensayo A

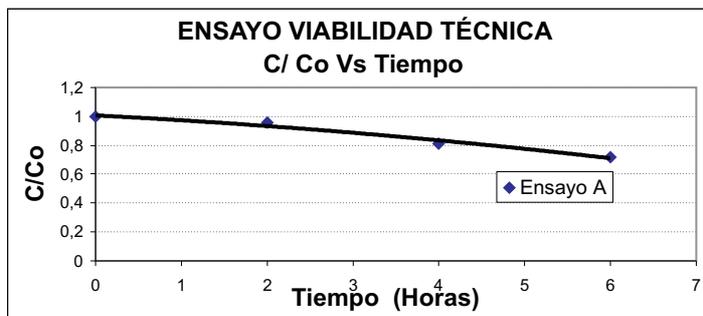


Figura 7: Disminución de DQO vs Tiempo

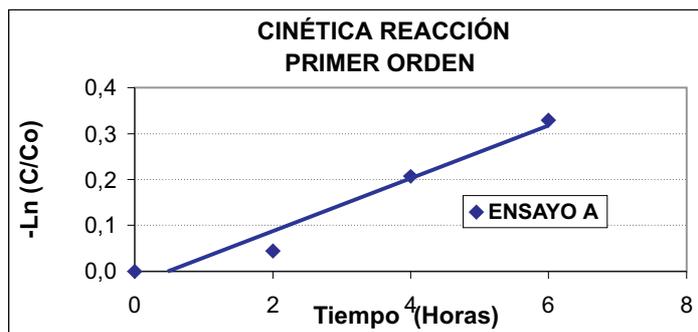


Figura 8: Cinética reacción

3.4.2 Resultados ensayo B

Dilución 1:1 de la muestra inicial

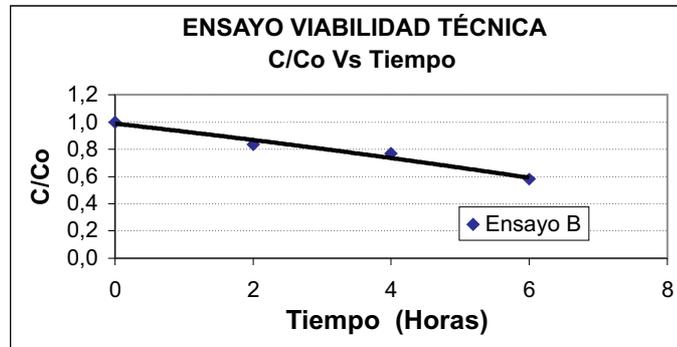


Figura 9: Disminución de DQO vs Tiempo

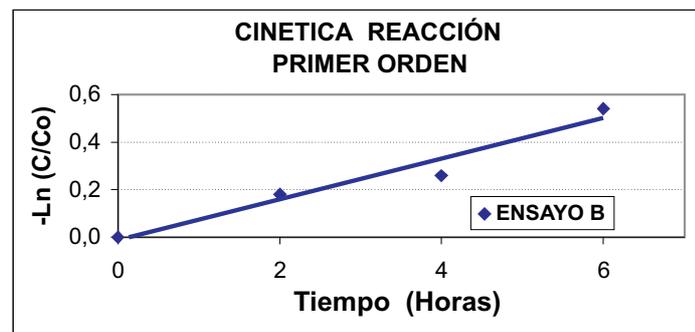


Figura 10: Cinética reacción

Los resultados obtenidos demuestran que el proceso de fotocatalisis logra oxidar compuestos contaminantes presentes en agua residual de una industria de lavandería. La adición de peróxido de hidrógeno aumentó la eficiencia global del proceso, y al tenerse una menor concentración de DQO inicial a una misma concentración de peróxido de hidrógeno, se logró incrementar el porcentaje de remoción de contaminantes ya que se tuvo una mayor cantidad de radicales hidróxilo disponibles para degradar los compuestos presentes.

4 Conclusiones

- La fotocatalisis elimina contaminantes presentes en efluentes líquidos de la industria de lavandería de una manera más limpia que otras tecnologías convencionales, lo que

podría ser usado como un proceso preliminar a la adsorción con carbón activado, permitiendo disminuir los costos por regeneración y disposición final de este medio adsorbente.

- Experimentalmente se encontró que el tiempo de residencia, concentración de catalizador y concentración inicial de contaminante influyen en la evolución y eficiencia del proceso de fotocatalisis.
- Las condiciones óptimas obtenidas del análisis realizado por el modelo de superficie de respuesta para tratar las aguas residuales de la industria de lavandería son: pH de 4, tiempo de recirculación de 2 horas y concentración de TiO_2 de 0,6 g/l.
- Se obtuvo experimentalmente una cinética de orden uno con respecto a la concentración inicial de contaminantes en las aguas residuales empleadas.
- Los valores de remoción de DQO en el agua residual tratada aumentan en un 32,7 %, cuando la concentración inicial de contaminantes en la muestra es menor y se le adiciona 1 ml/l de H_2O_2 . En los ensayos experimentales adicionales se observó que la variación en la estequiometría de la reacción logra aumentar los radicales hidróxilos disponibles para oxidar los compuestos contaminantes.

5 Agradecimientos

El autor agradece al Comité de Investigación de la Universidad EAFIT por el apoyo financiero para la realización de este trabajo y al personal técnico del laboratorio de ingeniería de procesos.

Referencias

- [1] Edison Gil Pavas. *Fotodegradación de compuestos orgánicos*, Proyecto de Investigación, Medellín, Septiembre de 2001.
- [2] O. Legrini et al. *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).
- [3] Gálvez Julián Blanco y Sixto C. Malato. *ISES Solar World Congress*, Eds: M. E. Arden, S. M. A. Burley y M. Coleman, Pergamon Press, Oxford, 2097-2101 (1991).
- [4] C. O'Neill et al. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 1009 (1999).
- [5] M. Sankar et al. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 337 (1999).
- [6] Calgon Carbon Corporation. *The AOT Handbook*, Vol. 1, Cap. 4, 1996.
- [7] N. Pagga y D. Brown. *Chemosphere*, 15, 479 (1986).

- [8] Statistical Graphics Corp. *Statgraphics Plus for Windows 4.0 [CD - ROM]* [United States], ID number: 465004111. 1994-1999.
- [9] Edison Gil Pavas et al. *Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol*, Revista Universidad EAFIT, 131, 2003.
- [10] Edison Gil Pavas et al. *Fotodegradación de fenoles en aguas residuales industriales*, Revista de Ingeniería Química Española, 386, 2002.
- [11] A. E. Cassno, y O. M. Alfano. *Catalysis Today*, 58, 167-197 (2000).
- [12] D. Montgomery y G. Runger. *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*, México: McGraw Hill, 1996.
- [13] O. Levenspiel. *Ingeniería de las reacciones químicas*, Segunda Edición, México: Reverté S.A., 1997.
- [14] K. H. Gregor. *Melliand*, 79, E 176, 1998.
- [15] I. Arslan et al. *Environ. Technol.*, 20, 921 (1999).
- [16] I. Poullos e I. Tsachpinis. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 349 (1999).
- [17] C. Galindo et al. *Photochem. Photobiol.*, A: 130, 35, 2000.