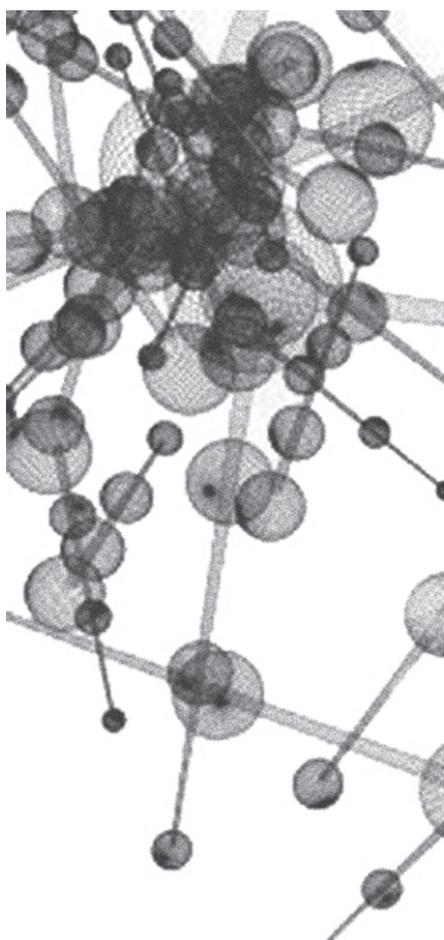


# Degradación de colorantes de aguas residuales empleando $UV/TiO_2/H_2O_2/Fe^{2+}$



## **Edison Gil Pavas**

Ingeniero Químico, Magister en Ciencias de la Ingeniería Química. Profesor del Departamento de Ingeniería de Procesos y Director del Grupo de Investigación Procesos Avanzados y Biotecnológicos de la Universidad EAFIT.  
egil@eafit.edu.co

## **Luisa Quintero Olaya**

Ingeniera de Procesos de la Universidad EAFIT.  
lquinte1@eafit.edu.co

## **Mónica Rincón Uribe**

Ingeniera de Procesos de la Universidad EAFIT.  
mrinconu@eafit.edu.co

## **Diana Rivera Agudelo**

Ingeniera de Procesos de la Universidad EAFIT.  
driveraa@eafit.edu.co

## Resumen

Se evaluó la posibilidad de utilizar procesos avanzados de oxidación como la fotocatalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) y fotocatalisis homogénea (FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), para las aguas residuales provenientes del proceso de producción de bebidas isotónicas. Los estudios se llevaron a cabo a escala de laboratorio en un foto-reactor cilindro parabólico compuesto (CPC), en operación semibatch. Con el fin de comprobar la mineralización de los compuestos, se emplearon técnicas comunes y avanzadas para el seguimiento del proceso, tales como COT, DBO, DQO. Para el análisis de la reducción del color se usaron técnicas espectrofotométricas. Se examinaron los efectos de pH, concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno, mediante un diseño de experimentos de superficie de respuesta.

Se obtuvieron parámetros óptimos para el porcentaje de decoloración en la fotocatalisis heterogénea, pH 3, concentración de catalizador (TiO<sub>2</sub>) 0,286 g/L y concentración de peróxido 1,204 g/L con un porcentaje de decoloración del 97,88%. Para la fotocatalisis homogénea se trabajó pH 3 constante, concentración de catalizador (Fe) 0,03 g/L y concentración de peróxido 3 g/L con un porcentaje de decoloración del 99,65%, ambos en un tiempo de recirculación de dos horas a temperatura ambiente.

## Colorant degradation of waste waters by using UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>

### Abstract

This project evaluates the possibility of using Advanced Oxidation Processes such as Heterogeneous Photocatalysis (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) and Homogeneous Photocatalysis (FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), for the treatment of waste water that comes from the production processes of isotonic beverages. The process tests were done at laboratory scale in a composed cylindrical parabolic Photo-reactor (CPC).

With the purpose of testing the compound mineralization, common and advanced techniques such as COD, TOC, and BOD were used for the following part of the process, and for heat reduction analysis the spectrophotometric techniques were used, the pH effects, catalyst concentration, and the hydrogen peroxide concentration were examined by means of a design of surface response experiments.

Optimum parameters were obtained for the discoloring percentage in heterogeneous photocatalysis, pH 3, catalyst concentration (TiO<sub>2</sub>) was 0.286 g/L, and the peroxide concentration was of 1,204 g/L with a discoloration percentage of 97,88%. The homogeneous photocatalysis was done with a constant pH 3, catalyst concentration (Fe) was 0.03 g/L, and hydrogen peroxide concentration was 3g/L for a color reduction percentage of 99.65%.both in a re-circulation time of two hours at an average temperature of 25°C.

### Palabras Clave

Fotocatalisis heterogénea  
Fotocatalisis homogénea  
Dióxido de titanio  
Photo-fenton  
Aguas residuales

### Key words

Heterogeneous photocatalysis  
Homogeneous photocatalysis  
Titanium dioxide  
Photo-fenton  
Waste water

## Introducción

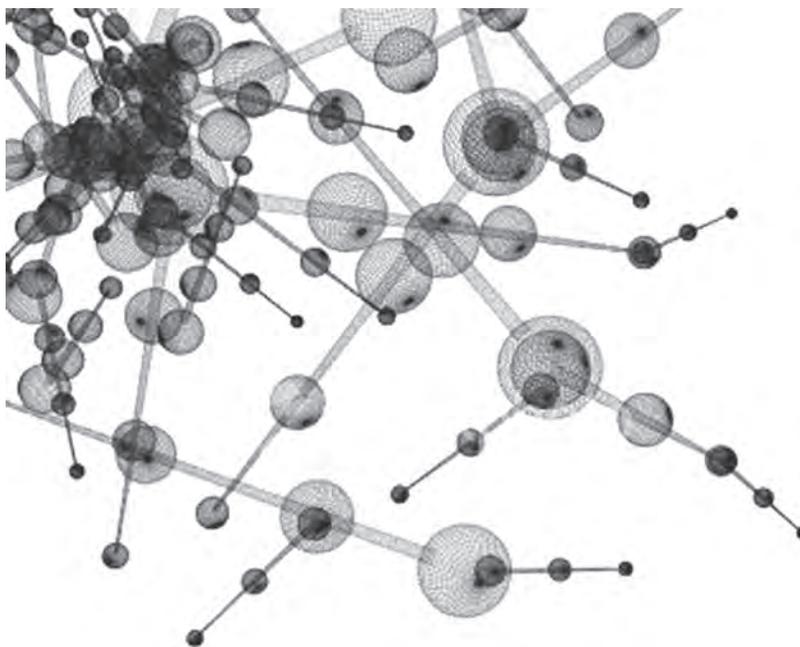


Uno de los principales problemas en la producción de jugos naturales y bebidas isotónicas<sup>1</sup> es la disposición de las aguas residuales provenientes de dicho proceso. Las etapas de preparación y cambios de sabor, aportan el 80% del volumen en la descarga dichos fluidos residuales, Los cuales se caracterizan por su alta carga orgánica y multicolor. Estas corrientes son centralizadas en un canal de tratamiento, donde se neutralizan y posteriormente se depositan en el río sin ningún tratamiento que disminuya el impacto ambiental del efluente. Los más destacados componentes de estos residuos son, agua, glucosa, colorantes, desinfectantes, aditivos y detergentes. Las principales fuentes de vertido son las operaciones de limpieza de la maquinaria, así como derrames y cambios de sabor que suceden a lo largo del proceso. (Haro, 2001).

En la actualidad, los efluentes coloreados se tratan con lodos activados biológicamente, procesos de coagulación química, oxidación catalizada de sulfuros, floculación, decolorización con flotación, sedimentación, filtración, cloración y con carbón activo. Sin embargo, a menudo no se consigue descontaminarlos en su totalidad debido a que estas tecnologías no trabajan eficientemente por causa de la alta solubilidad de colorantes sintéticos y a que muchos colorantes son elaborados para resistir degradación química y biológica. (Shyh, 2000; Lizama *et al.* 2002; Lenntech, 2004)

Este proyecto presenta como propuesta la aplicación de un proceso avanzado de oxidación (PAO) a la problemática enunciada en la producción de jugos naturales y bebidas isotónicas. Mediante la aplicación de fotocatalisis heterogénea y homogénea se plantea una alternativa eficiente para el tratamiento de dichas aguas residuales, por lo cual se logra disminuir su impacto sobre el ambiente gracias a la reducción de carga orgánica e intensidad del color en el efluente.

<sup>1</sup> Bebidas que están destinadas a dar energía y reponer las pérdidas de agua y sales minerales tras esfuerzos físicos, así como retrasar la fatiga y mejorar el rendimiento.



## 1. Materiales y Métodos

Se realizó un estudio experimental de la degradación del color y de la carga contaminante presente en agua residual proveniente de la fabricación de bebidas isotónicas. Para la fotocatalisis heterogénea la degradación estuvo mediada por el semiconductor TiO<sub>2</sub>, luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como agente coadyuvante a la oxidación. Para la fotocatalisis homogénea la degradación estuvo mediada por el catalizador FeSO<sub>4</sub>, peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luz ultravioleta.

Características iniciales del agua residual:

**Figura 1.** Agua residual a tratar

DQO alrededor de 14807mg/L	
DBO <sub>5</sub> de 3451mg/L	
Biodegradabilidad: 0,233	
Grados Brix: 1,53	
Acidez: 0,026	
pH 4,66	
Intenso color rojo	

### 1.1 Reactivos

Los reactivos fueron grado analítico, ácido sulfúrico (Merck, 98 %), NaOH, 98% de pureza (Scharlau), peróxido de hidrógeno 35 % volumen (Scharlau), sulfato de hierro (Merck, cristales), Catalasa de hígado de bovino (Sigma-Aldrich de 2300 unidades/mg), dióxido de titanio Degussa P-25.

### 1.2 Equipos y Análisis

Se utilizó un foto-reactor cilindro parabólico compuesto (CPC), el cual tiene fuente de luz UV aportada por 20 lámparas de 252 nm: 10 de 30 W y 10 de 15 W de potencia (figura 2) que irradian su interior. Esta luz es reflejada por un espejo parabólico de aluminio con un radio de 15 cm y un espesor de 2 mm. El equipo posee 10 tubos de borosilicato de una pulgada de diámetro externo y 150 cm de longitud, por donde circula el agua residual a tratar. Caudal de operación 0,1479 L/s y el volumen iluminado 9,24 litros. El sistema hidráulico consta de una bomba centrífuga Little grant 2E-38N series puma y el foto-reactor opera de modo semibatch (Gil-Pavas, 2005)

Para el desarrollo del proyecto se empleó el espectrofotómetro visible marca Spectronic modelo 4001, intervalo de trabajo 325-1100 nm. El porcentaje de decoloración para una mezcla de colorantes puede ser calculado por medio de las mediciones de las absorbancias en la región visible (350 nm - 650 nm) tanto para la muestra original como para la tratada; la diferencia entre estos dos espectros brinda la información acerca de la reducción del colorante. Se determinó el porcentaje de decoloración por medio de la siguiente ecuación:

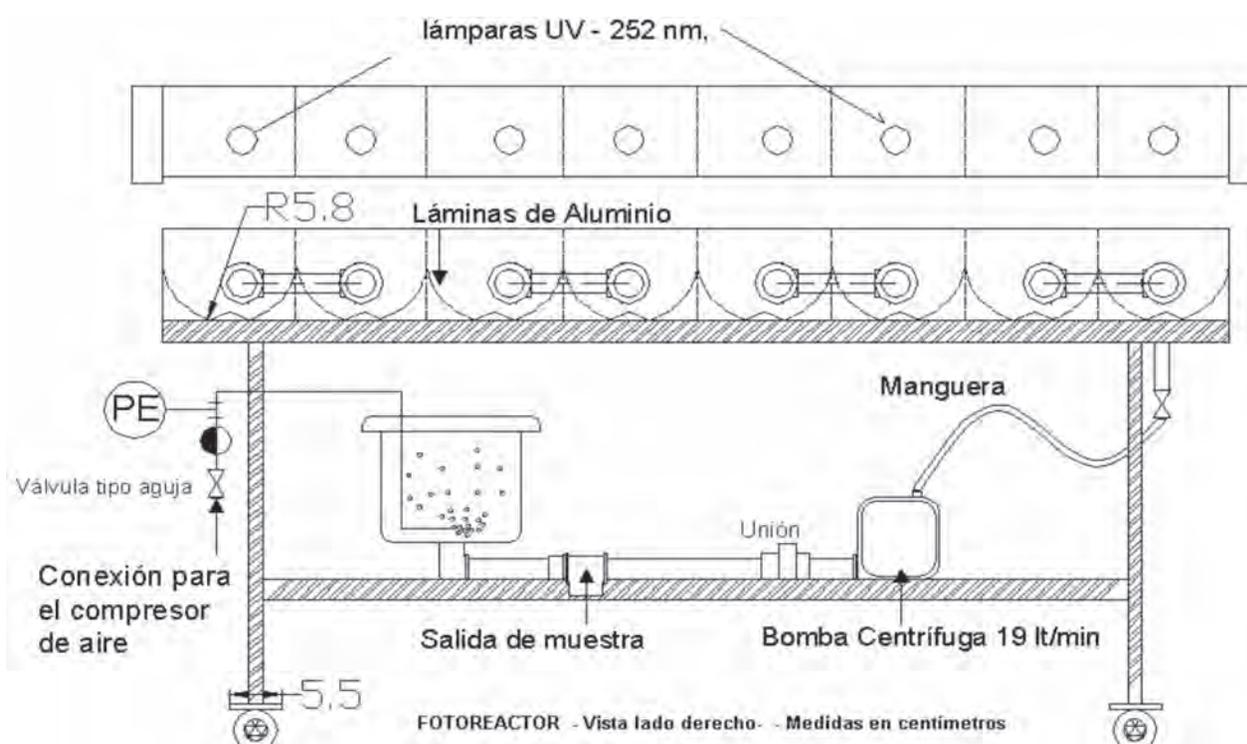
$$\% \text{Decoloración} = \frac{\sum A_a - \sum A_b}{\sum A_a} \times 100$$

Donde:

A<sub>a</sub>: absorbancia de la muestra original

A<sub>b</sub>: absorbancia de la muestra tratada (Londoño, 2001).

Para determinar la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, se recurrió a la medición micro DQO reflujo cerrado (Greenberg. *et al.*, 1985).

**Figura 2.** Foto-reactor CPC utilizado para los experimentos

La eliminación del peróxido de hidrógeno se realizó por el método de la catalasa. Se trata de un catalizador altamente selectivo hacia la descomposición del  $H_2O_2$ , lo que disminuye el riesgo de interferencias ocasionadas por reacciones secundarias originadas por el uso de otros sistemas catalíticos. (Greenberg, *et al.*, 1985)

### 1.3 Diseño de experimentos

Se empleó la metodología de superficie de respuesta. Esta consiste en un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables y el objetivo es optimizar dicha respuesta. Se seleccionó el diseño de experimentos de Box Behnken, para la realización de cada una de los ensayos experimentales y posterior determinación de los factores fundamentales en el proceso (Montgomery, 2000)

Se llevaron a cabo algunos ensayos preliminares con el fin de determinar los niveles de las variables

a emplear en el proceso: pH, concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno. Se definió el tipo de foto-reactor y sus respectivas variables de operación, tales como volumen y caudal.

#### 1.3.1 Fotocatálisis Heterogénea

Para la fotocatálisis heterogénea se utilizaron  $TiO_2$ , luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), como agente coadyuvante a la oxidación. Se realizaron 15 ensayos con sus respectivas réplicas.

*Variables de entrada.* Se eligieron tres parámetros para el diseño de experimentos: pH, concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno, teniendo como referencia los parámetros más influyentes dentro del proceso fotocatalítico. El tiempo de recirculación fue fijado en un valor constante de dos horas, de acuerdo con ensayos preliminares.

- *pH.* Se escoge un intervalo entre tres y cinco debido a que en éste el catalizador presenta una

carga superficial que favorece la adsorción de los dos contaminantes además de garantizar que el valor medio corresponde al pH natural del agua residual a tratar.

- *Concentración de catalizador.* Con base en experimentos preliminares se determina un intervalo de operación 0,1 g/L – 0,5 g/L, debido a que posiblemente se pueda producir un apantallamiento óptico a concentraciones mayores.

- *Concentración de peróxido de hidrógeno.* Se elige el intervalo de operación de 0 g/L -2 g/L de peróxido de hidrógeno para este caso, por tratarse de un agente de mucha ayuda para el desarrollo del proceso.

Variables de respuesta. Las variables de respuesta son el porcentaje de reducción de color y la DQO.

### 1.3.2 Fotocatálisis Homogénea

Para la fotocatálisis homogénea se utilizó el reactivo Fenton como catalizador (FeSO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y luz ultravioleta. Se realizaron nueve ensayos con sus respectivas réplicas.

*Variables de entrada.* Se eligieron dos parámetros para el diseño de experimentos: concentración de catalizador y concentración de peróxido de hidrógeno, teniendo en cuenta que el reactivo Fenton trabaja a pH 3, debido a que a valores mayores de tres precipita el hierro en forma de hidróxidos (Hincapié, *et al.* 2003; Androzzzi, *et al.* 1999; Fallmann, *et al.*, 1995; Legrini, Oliveros, 1993; Palmisano, *et al.*, 1989). El tiempo de recirculación fue fijado en dos horas, de acuerdo con estudios preliminares.

*Concentración de catalizador.* Con base en experimentos preliminares, se determinó un intervalo de operación de 0,01 g/L - 0.03 g/L de Fe<sup>+2</sup>. Se escogió este valor máximo para cumplir con la reglamentación de hierro que puede estar presente en aguas (Decreto 475 de 1998, capítulo 3).

*Concentración de peróxido de hidrógeno.* Se elige el intervalo de operación de 1 g/L - 3 g/L de peróxido de hidrógeno para este caso, por tratarse de un agente indispensable para llevar

a cabo la reacción. Según reportes bibliográficos se requieren altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin embargo, a altas concentraciones se producen reacciones competitivas con un efecto inhibitorio (Doménech; Jardim y Litter, 2001).

*Variables de respuesta.* Las variables de respuesta son el porcentaje de decoloración y la DQO.

## 1.4 Experimentos para el estudio cinético

Mediante el software estadístico se pueden establecer las condiciones óptimas del proceso, con las cuales se procede a realizar los experimentos para determinar los parámetros cinéticos de la reacción. Con este fin, se tomaron muestras a la salida del foto-reactor cada 30 minutos durante las primeras dos horas y luego cada hora, hasta completar cuatro horas de reacción. Las muestras fueron analizadas mediante espectrofotometría, Carbono Orgánico Total, Demanda Química de Oxígeno y Demanda Bioquímica de Oxígeno.

## 2. Análisis de Resultados

Para cada proceso, fotocatálisis heterogénea y fotocatálisis homogénea, se realizó un análisis estadístico, empleando el software Statgraphics 5.0, donde se incluyen: Tabla ANOVA, diagrama de Pareto, gráfica de superficie de respuesta, coeficientes de correlación, valor óptimo de las variables, entre otros.

La nomenclatura empleada en el diseño de experimentos es:

CC: Concentración de catalizador (g/L)

CP: Concentración de peróxido de hidrógeno (g/L)

COL: % de degradación del colorante

### 2.1 Fotocatálisis Heterogénea

Para el desarrollo de estos ensayos, se empleó el sistema TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, con variaciones en sus parámetros de acuerdo con el modelo experimental obtenido por el software estadístico Statgraphics 5.0, durante un tiempo de recirculación de dos horas y a temperatura ambiente.

### 2.1.1 Resultados obtenidos en la reducción de color

Los datos obtenidos del porcentaje de decoloración se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Resultados del porcentaje de decoloración

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA				
pH	CC	CP	% decoloración	% decoloración - réplica
5	0,1	1	72,08	73,85
3	0,1	1	95,05	94,7
4	0,3	1	88,69	88,34
4	0,3	1	86,22	85,51
3	0,5	1	97,17	96,82
4	0,1	2	86,57	78,09
3	0,3	0	90,11	89,75
4	0,1	0	86,93	61,13
5	0,5	1	56,54	59,36
5	0,3	2	61,13	62,9
4	0,5	2	71,38	72,08
4	0,5	0	49,82	50,53
3	0,3	2	91,52	89,4
5	0,3	0	67,49	66,08
4	0,3	1	86,93	87,28

En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis de varianza para el porcentaje de decoloración.

**Tabla 2.** Tabla ANOVA, porcentaje de decoloración

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media Cuadrada	Relación-f	Valor-p
<b>A:pH</b>	3166,59	1	3166,59	76,91	0,0000
<b>B:CC</b>	560,506	1	560,506	13,61	0,0016
<b>C:CP</b>	164,032	1	164,032	3,98	0,0605
<b>AA</b>	2,95816	1	2,95816	0,07	0,7915
<b>AB</b>	146,804	1	146,804	3,57	0,0743
<b>AC</b>	14,045	1	14,045	0,34	0,5660
<b>BB</b>	372,084	1	372,084	9,04	0,0073
<b>BC</b>	87,8475	1	87,8475	2,13	0,1604
<b>CC</b>	813,702	1	813,702	19,76	0,0003
<b>Bloques</b>	33,7292	1	33,7292	0,82	0,3767
<b>Error total</b>	782,239	19	41,1705		
<b>Total (corr)</b>	6090,15	29			

(Statgraphics 5.0)

Correlación:  $R^2 = 87,1557$

Correlación ajustada para los grados de libertad:  $R^2 = 81,3757$

El análisis de varianza para el porcentaje de decoloración mostrado en la Tabla 6, indica los parámetros más determinantes en el proceso, con un intervalo de confiabilidad del 95%.

Se obtiene un R<sup>2</sup>= 87,1557, lo cual permite definir que el modelo explica el 87,1557% de las variables que afectan la reducción de color. Los factores que poseen un valor- P inferior a 0,05 se consideran como los más importantes a la hora de obtener el máximo porcentaje de decoloración, tales como: pH, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, todos inversamente proporcionales (-) al porcentaje de decoloración.

### 2.1.2 Condiciones óptimas de operación

A continuación se encuentran especificadas las combinaciones que maximizan el porcentaje de disminución de color.

**Tabla 3.** Condiciones óptimas de operación para el porcentaje de decoloración

Factor	Inferior	Superior	Óptimo
pH	3	5	3
CC (g/L)	0,1	0,5	0,28643
CP (g/L)	0	2	1,20487

Luego de analizar los valores en los cuales la reducción del porcentaje de color llega a su valor óptimo, se evidencia que para la concentración del catalizador TiO<sub>2</sub> y para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el valor óptimo se encuentra en el nivel medio de los parámetros fijados inicialmente. Un exceso de catalizador induce al efecto pantalla producido por la cantidad de sólido disuelto, dando lugar al oscurecimiento de la solución a tratar y como consecuencia a la reducción de penetración de luz ultravioleta. El valor óptimo de pH se encuentra en el nivel inferior del intervalo fijado. Los compuestos aniónicos, como el contaminante bajo estudio, se adsorben preferiblemente sobre superficies cargadas positivamente, esto es, a bajos valores de pH. Lo anterior corrobora la información obtenida, en el cual se observa que a menor pH (pH=3), mayor es el porcentaje de decoloración.

### 2.1.3 Efecto de las interacciones entre variables que afectan la disminución de color

#### Efecto del contenido de catalizador

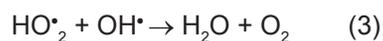
Con el objetivo de determinar la cantidad óptima de catalizador, se realizaron los diferentes ensayos programados por el software estadístico, el cual nos permite obtener las condiciones óptimas del sistema. La cantidad de catalizador fue variada entre 0,1 g/L y 0,5 g/L y el valor óptimo encontrado bajo el intervalo estudiado fue de 0,2864 g/L (Tabla 7 y Figura 4). El porcentaje de decoloración aumenta a medida que se incrementa la concentración de catalizador, hasta alcanzar un máximo, a partir del cual, comienza un descenso vertiginoso en el porcentaje de decoloración, éste es debido al fenómeno de apantallamiento.

#### Efecto del Peróxido de Hidrógeno

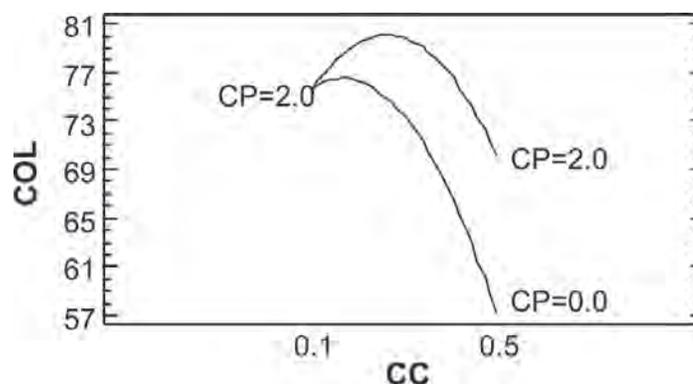
La función del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es múltiple, en el proceso de fotocatalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como electrones y generar en ambos procesos radicales OH<sup>\*</sup>, además es capaz de oxidar directamente algunos de los compuestos intermedios generando en el proceso radicales OH<sup>\*</sup> adicionales, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Por lo tanto, la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta la velocidad de degradación fotocatalítica, sin embargo, un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede resultar perjudicial, inhibiendo el proceso, produciendo la recombinación de OH<sup>\*</sup>, como se aprecia en las siguientes ecuaciones:



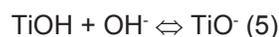
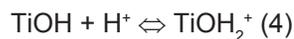
Para el presente caso, bajo las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudiadas, no se vislumbra un proceso de inhibición del proceso (Figura 3), se aprecia que a mayor concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mayor es el porcentaje de decoloración. (Sauer, *et al.*, 2002; Galindo *et al.*, 2001; Hacchem, *et al.*, 2001; Salvador *et al.*, 1984)

**Figura 3.** Interacciones CC - CP para reducción de color

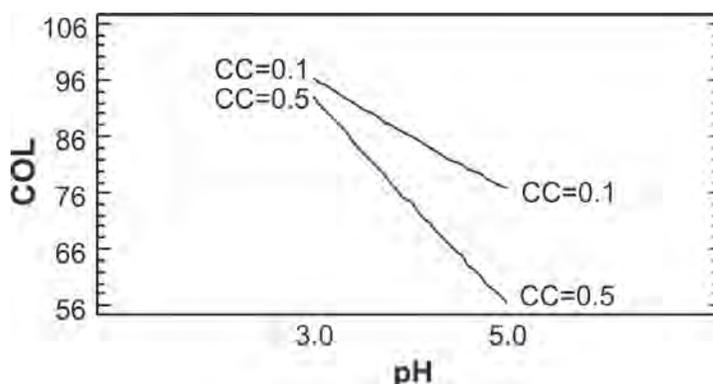
De la Figura 3 se puede inferir que a altas concentraciones de peróxido, y en los intervalos intermedios de concentración de catalizador ( $\text{TiO}_2$ ), se logra un aumento significativo sobre el porcentaje de decoloración. Así mismo, se observa la necesidad del peróxido, debido a que en ausencia de éste el porcentaje de decoloración cae significativamente.

### Efecto del pH

El pH es un parámetro complejo dado que está relacionado con el estado de ionización de la superficie del catalizador, así como el estado de ionización de los reactivos y productos, tales como ácidos y aminas. (Sauer, *et. al.*, 2002)



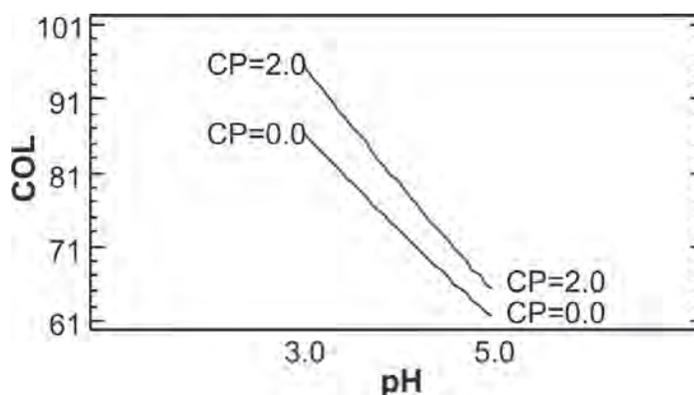
Tres posibles mecanismos pueden contribuir a la degradación del colorante; el ataque de los radicales hidroxilo, la oxidación directa por los huecos positivos y la reducción por los electrones en la banda de conducción, dependiendo del tipo de sustrato y del valor del pH (Tang, *et al.*, 1997). En los experimentos, se presentaron cambios significativos en el porcentaje de decoloración con la variación de los cambios de pH, esto se atribuye a las propiedades ácido / base en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La eficiencia del proceso aumenta con la disminución del pH (Figura 4). Bajo las condiciones de pH estudiadas el máximo porcentaje de decoloración ocurre a un pH de 3.

**Figura 4.** Interacciones pH - CC para reducción de color

De la Figura 5 se puede deducir que a bajas concentraciones de catalizador y  $\text{pH} = 3$ , se tiene un efecto significativo sobre el porcentaje de decoloración, además, a concentraciones de catalizador altas, cualquier variación en el pH ocasiona menor disminución en el porcentaje de decoloración.

En la Figura 5 se evidencia la influencia de pH ácidos sobre el porcentaje de decoloración a concentraciones de peróxido altas, logrando hasta casi un 100 % de reducción de color de la solución tratada.

**Figura 5.** Interacciones pH - CP para reducción de color



#### 2.1.5 Resultados obtenidos para la reducción de la Demanda Química de Oxígeno

A continuación, en la Tabla 4, se resumen los resultados obtenidos después del tratamiento de fotocatalisis heterogénea.

**Tabla 4.** Resultados de DQO

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA				
pH	CC (g/L)	CP (g/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L) - réplica
5	0,1	1	4301,05	4262,45
3	0,1	1	3987,14	4086,71
4	0,3	1	3841,55	3964,92
4	0,3	1	3795,62	3895,04
3	0,5	1	2672,28	2533,1
4	0,1	2	3998,4	4012,16
3	0,3	0	4258,21	4144
4	0,1	0	3765,33	4301,75
5	0,5	1	3638,99	2854,42
5	0,3	2	2701,67	2788,66
4	0,5	2	2903,66	2897,1
4	0,5	0	3986,73	4125,61
3	0,3	2	2765,09	2443,46
5	0,3	0	4396,14	4351,02
4	0,3	1	3801,32	3859,77

En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis de varianza para el porcentaje de decoloración en el caso de la fotocatalisis heterogénea.

**Tabla 5.** Análisis de varianza para la disminución de DQO, Fotocatálisis Heterogénea

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
<b>A:pH</b>	<b>361324</b>	<b>1</b>	<b>361324</b>	<b>3,17</b>	0,0908
<b>B:CC</b>	3,15E+06	1	3,52E+07	27,71	0
<b>C:CP</b>	4,86E+06	1	4,86E+06	42,7	0
<b>AA</b>	632874	1	632874	5,56	0,0292
<b>AB</b>	79676,3	1	79676,3	0,7	0,4132
<b>AC</b>	498,806	1	498,806	0	0,9479
<b>BB</b>	4592,26	1	4592,26	0,04	0,8429
<b>BC</b>	635662	1	635662	5,58	0,0289
<b>CC</b>	54519,5	1	54519,5	0,48	0,4972
<b>Bloques</b>	2861,83	1	2861,83	0,03	0,8757
<b>Error total</b>	2,16E+06	19	113816		
<b>Total (corr)</b>	1,19E+07	29			

(Statgraphics 5.0)

Correlación:  $R^2 = 81,8569$

Correlación ajustada para los grados de libertad:  $R^2 = 73,6925$

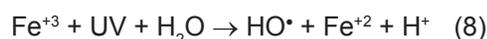
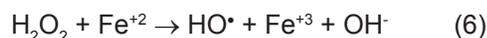
El análisis de varianza para la disminución de DQO mostrado en la Tabla 5 indica los parámetros más determinantes en el proceso, con un intervalo de confiabilidad del 95%. Se obtiene un  $R^2 = 81,8569$ , lo cual permite definir que el modelo explica el 81.8569% de las variables que afectan la disminución de DQO.

## 2.2 Fotocatálisis Homogénea

Para el desarrollo de estos ensayos se empleó el sistema  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , con variaciones en sus parámetros de acuerdo con el modelo experimental arrojado por Statgraphics 5.0,  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como catalizadores, durante un tiempo de recirculación de dos horas, temperatura ambiente y pH 3, constante.

### 2.2.1 Efecto del pH

Las reacciones de formación de  $\text{OH}^\bullet$  en los procesos foto-fenton incluyen reacción fenton, fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y foto-reducción del ión férrico, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



Como se observa en la reacción (6) la cantidad de  $\text{HO}^\bullet$  formada durante el proceso es afectado por el pH, el cual es formado especialmente bajo condiciones ácidas (Fenton, 1894; Faust and Hoigne 1990). Por otro lado, el proceso  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  es independiente del pH, de acuerdo a la ecuación (3).

### 2.2.1 Resultados obtenidos en la reducción de color

**Tabla 6.** Resultados del porcentaje de decoloración

FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA			
Fe (g/L)	CP (g/L)	% decoloración	% decoloración – réplica
0,03	2	100	100
0,01	3	74,55	72,79
0,01	1	86,925	85,86
0,01	2	87,27	86,57
0,03	3	100	100
0,02	3	97,87	96,46
0,03	1	82,33	80,21
0,02	2	91,87	90,81
0,02	1	90,1	90,45

En la tabla siguiente se presentan los resultados del análisis de varianza para el porcentaje de decoloración.

**Tabla 7.** Análisis de varianza para el porcentaje de decoloración

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Relación-F	Valor-P
<b>A:Fe</b>	391,478	1	391,478	37,33	0,0001
<b>B:Cp</b>	55,427	1	55,427	5,29	0,0421
<b>AA</b>	95,5832	1	95,5832	9,11	0,0117
<b>AB</b>	494,709	1	494,709	47,18	0,0000
<b>BB</b>	85,4084	1	85,4084	8,14	0,0157
<b>Bloques</b>	3,36269	1	3,36269	0,32	0,5826
<b>Error total</b>	115,353	11	10,4866		
<b>Total (corr)</b>	1241,32	17			

(Statgraphics 5.0)

Correlación: R<sup>2</sup>= 90,7073

Correlación ajustada para los grados de libertad: R<sup>2</sup>= 86,8353

Los factores que poseen un valor- P inferior a 0,05 se consideran como los más importantes en el proceso, para éste caso todos los factores resultan relevantes, en orden de importancia son: FeSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub> - FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de estos factores son inversamente proporcionales a la reducción de color, las combinaciones FeSO<sub>4</sub> - FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De esta manera coincide lo obtenido en el modelo con la teoría, debido a que el reactivo Fenton requiere en todo momento de ambas variables para lograr su objetivo.

### 2.2.3 Condiciones óptimas de operación

Mediante el modelo es posible optimizar el porcentaje de decoloración de la muestra. A continuación se encuentran especificadas las combinaciones a las cuales se maximiza finalmente la disminución del color.

**Tabla 8.** Condiciones óptimas de operación para el porcentaje de decoloración

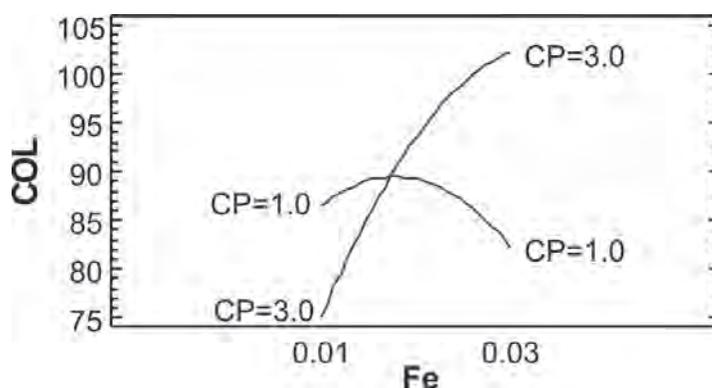
Factor	Inferior	Superior	Óptimo
CC (g/L)	0,01	0,03	0,03
CP (g/L)	1,0	3,0	3

Se obtienen las condiciones óptimas de decoloración en los intervalos superiores establecidos para dicho proceso.

### 2.2.4 Efecto de las interacciones entre variables que afectan la disminución de color

Efecto de la interacción de  $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  para la disminución de color. En la Figura 6, se observa que a concentraciones de peróxido 3 g/L, y con pequeñas variaciones en la concentración del Fe, el porcentaje de decoloración se ve altamente favorecido.

**Figura 6.** Interacciones Fe - CP para reducción de color



### 2.2.5 Resultados obtenidos para la reducción de la Demanda Química de Oxígeno

**Tabla 9.** Resultados del DQO

FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA			
Fe (g/L)	CP (g/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L) - réplica
0,03	2	2159,35	2005,96
0,01	3	3895,12	3421,35
0,01	1	3502,96	3703,52
0,01	2	3100,55	3254,86
0,03	3	1865,84	1799,2
0,02	3	2125,13	1989,95
0,03	1	3996,45	3548,65
0,02	2	2230,22	2301,74
0,02	1	2845,23	2977,49

En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis de varianza para la disminución de DQO.

**Tabla 10.** Análisis de varianza para la disminución de DQO

<b>Factor</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Media cuadrada</b>	<b>Relación-F</b>	<b>Valor-P</b>
<b>A:Fe</b>	2,52E+06	1	2,52E+06	65,57	0,0000
<b>B:Cp</b>	2,50E+06	1	2,50E+06	64,97	0,0000
<b>AA</b>	1,49E+06	1	1,49E+06	38,61	0,0000
<b>AB</b>	1,99E+06	1	1,99E+06	51,71	0,0000
<b>BB</b>	860420	1	860420	22,36	0,0000
<b>Bloques</b>	28650,6	1	28650,6	0,74	0,4067
<b>Error total</b>	423369	11	38488,1		
<b>Total (corr)</b>	9,81E+06	17			

(Statgraphics 5.0)

Correlación: R<sup>2</sup>= 95,6854

Correlación ajustada para los grados de libertad: R<sup>2</sup>= 93,8877

Los factores que poseen un valor- P inferior a 0,05 se consideran como los más importantes para obtener la máxima disminución de DQO. En este caso resultan ser relevantes todos los factores que intervienen en el proceso. Para este caso todos los parámetros son de alta incidencia, en orden de importancia FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los cuales son inversamente proporcionales a la reducción de DQO, lo que indica que una reducción en la concentración de cualquiera de estas sustancias implica un aumento en la DQO, y son directamente proporcionales al porcentaje de disminución de DQO las interacciones FeSO<sub>4</sub> - FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 2.3 Cinética de reacción

Después de obtener las condiciones óptimas de operación, se realizó el estudio cinético para los dos tipos de tratamientos: fotocátalisis heterogénea y fotocátalisis homogénea. Se hizo un seguimiento durante cuatro horas, tomando muestras cada 30 minutos. Previo a la iluminación la solución se deja bajo la oscuridad durante 30 minutos, con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción.

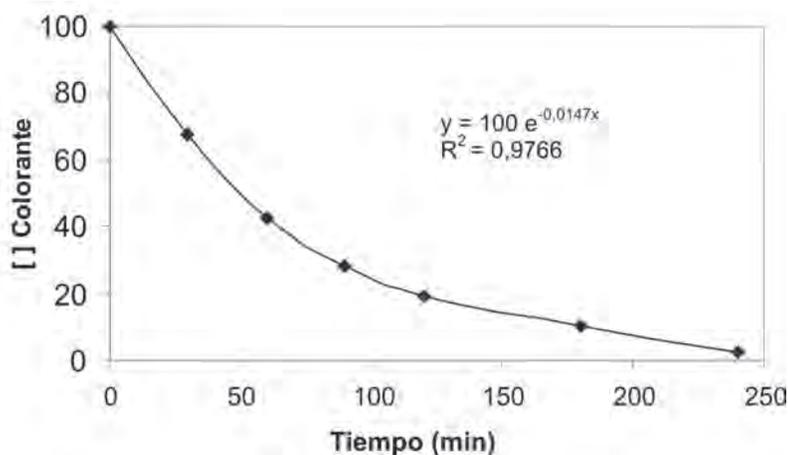
#### 2.3.1 Fotocátalisis Heterogénea

Las condiciones que se trabajaron para realizar el estudio cinético fueron: pH = 3, TiO<sub>2</sub> = 0,28 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1,2 g/L, datos óptimos obtenidos por el programa Statgraphics 5.0.

##### 2.3.3.1 Cinética de decoloración

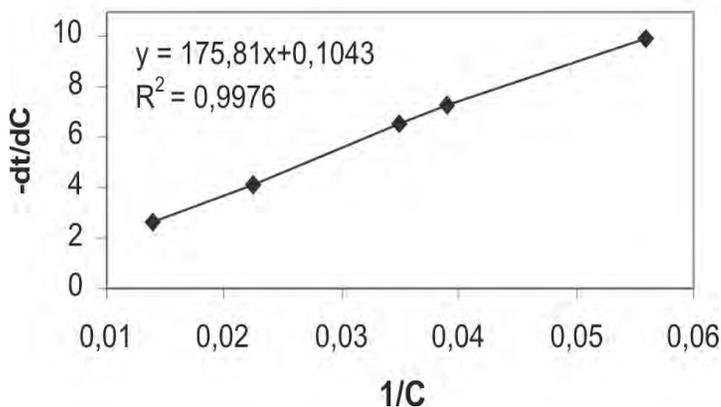
En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos en este ensayo para el porcentaje de reducción de color; además, se registran los valores de la concentración de colorante, los cuales fueron calculados tomando como referencia una base de cálculo de 100 mg/l como concentración inicial. Esta estimación se hizo debido al desconocimiento exacto de la concentración y del tipo de colorante del efluente tratado.

Se aprecia un comportamiento exponencial con una correlación de 0,9766, lo cual demuestra un buen ajuste al modelo.

**Figura 7.** Variación de la concentración de colorante en el tiempo

La naturaleza del colorante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue. La determinación de los posibles intermediarios y su cinética de degradación adquiere importancia, ya que un proceso fotocatalítico realmente eficiente debe remover tanto el contaminante original como los intermediarios formados (Chun, *et al.*, 2000). Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood, que es una de las ecuaciones más usadas y recomendadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico (Chen, *et al.*, 1998; Heredia, *et al.*, 2001).

Donde  $K$  representa la constante de equilibrio de adsorción del sustrato (colorante) en la superficie del catalizador,  $k$  es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales, y  $C$  la concentración de colorante. (Mansilla, *et al.*, 2002). Factores como pH, temperatura, catalizador, intensidad de radiación y naturaleza del contaminante, entre otros, influyen sobre los valores de  $k$  y  $K$ . (Chun *et al.*, 2000). La ecuación puede ser linealizada para ajustar los datos experimentales al modelo y encontrar las respectivas constantes. Figura 8.

**Figura 8.** Modelo Langmuir – Hinshelwood

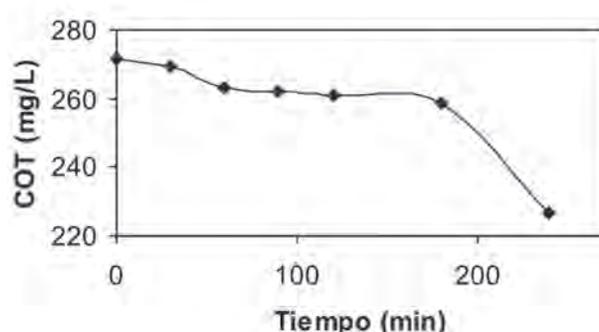
Los datos obtenidos experimentalmente muestran una correlación alta, con un valor de 0,9976, lo cual indica que este modelo asegura confiabilidad en las constantes de velocidad y adsorción que se determinan a partir del gráfico. Los valores obtenidos a partir del modelo para  $k$  y  $K$  son respectivamente  $9,5877 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  y  $5,9325 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1}$ . A medida que transcurre el tiempo de operación los sitios disponibles del

catalizador van disminuyendo, lo que convierte las buenas características de adsorción en una desventaja en términos de velocidad y porcentaje de decoloración final, debido a que este fenómeno es el que controla el proceso.

### 2.3.1.2 Cinética del COT

A continuación se muestran los resultados obtenidos para el estudio cinético. De acuerdo con estos resultados se puede inferir que no se logró la mineralización total de los contaminantes en el tiempo establecido. El porcentaje de mineralización fue del 16 %, lo que indica que se presentó una transformación a otros productos intermedios. No obstante, se presentó un porcentaje de decoloración del 100 %, más no una degradación de los contaminantes, lo cual se confirma con los resultados de COT (Figura 9).

**Figura 9.** COT para Fotocatálisis Heterogénea



Los intermediarios formados durante la degradación, compiten por los sitios disponibles en el catalizador, por lo que a una concentración dada del contaminante, la velocidad de reacción será menor, en tanto mayor sea la presencia de aquellos.

### 2.3.2 Fotocatálisis Homogénea

Las condiciones que se trabajaron para realizar el estudio cinético fueron: pH = 3, Fe = 0,03 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3 g/L, datos obtenidos por el software Statgraphics 5.0.

#### 2.3.2.1 Cinética de decoloración

En el caso de fotocatálisis homogénea, el procedimiento para el análisis de las muestras se hizo de la misma manera que en la fotocatálisis heterogénea.

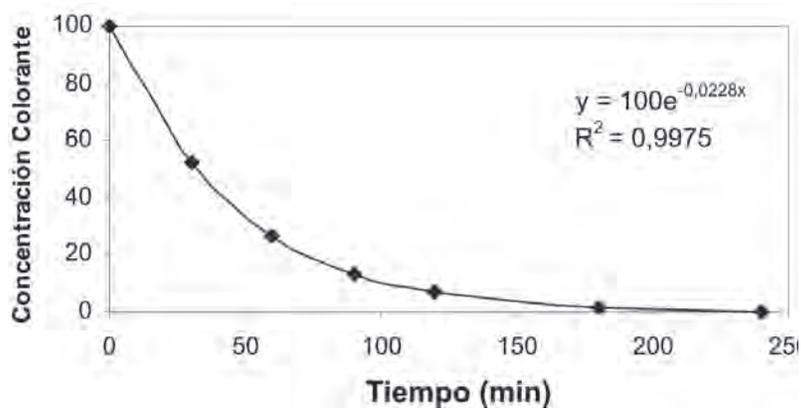
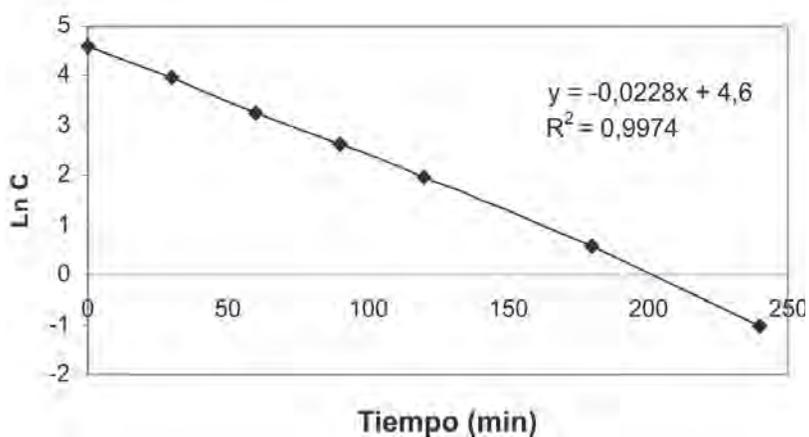
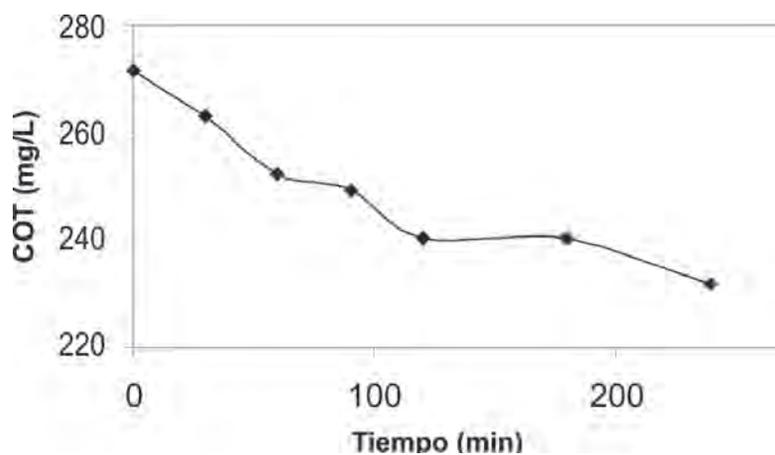
Al graficar los datos se observa un comportamiento exponencial (Figura 10) con una correlación de 0,9975, lo cual demuestra un muy buen ajuste al modelo.

Los valores se ajustan a una cinética de primer orden (Figura 11) donde la ordenada es igual al logaritmo de la concentración inicial de colorante y la pendiente de la recta resultante es igual a la constante de rapidez de reacción con signo negativo.

Los datos obtenidos experimentalmente muestran una correlación alta, con un valor de 0,9974; de esta forma se asegura la confiabilidad del valor de la constante cinética para la velocidad de reacción (Fogler, 1999), constante cinética (k): 0,0228 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>

**Cinética de COT.** Los resultados obtenidos para el estudio cinético se muestran en la Figura 12.

El porcentaje de mineralización es del 14 %, no se logró la mineralización total de los contaminantes bajo el tiempo establecido. Sin embargo, se presentó un porcentaje de decoloración del 100 %, mas no una degradación de los contaminantes, lo cual se confirma con los resultados de COT (figura 12). Es posible, que aumentando el tiempo de tratamiento se obtengan valores significativos en la mineralización (Karkmaz et al., 2004)

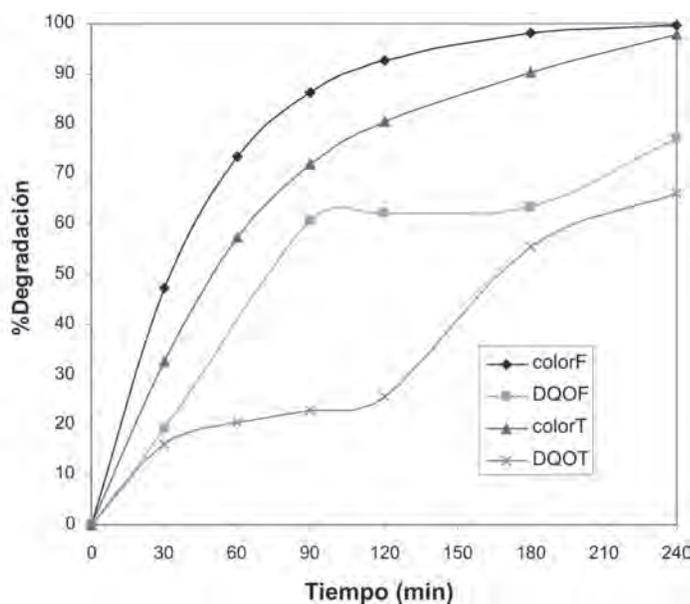
**Figura 10.** Variación de la concentración de colorante en el tiempo**Figura 11.** Reacción de primer orden**Figura 12.** COT para Fotocatálisis Homogénea

### 2.3.2.2 Comparación Cinética entre la degradación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y color, mediante Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea

En la Figura 13, se puede observar como la DQO presenta una disminución gradual en el tiempo, tanto para la fotocatálisis heterogénea como para la fotocatálisis homogénea, obteniéndose un porcentaje de oxidación total del 66,13% para fotocatálisis heterogénea y 77,04% para fotocatálisis homogénea. Se observa que el

proceso de degradación foto-fenton es más rápido que el proceso fotocatalítico mediado con TiO<sub>2</sub> y a la vez la degradación de color es más benéfica con respecto a la DQO para ambos tratamientos. Por ejemplo si comparamos la degradación de color entre los dos tratamientos, observamos que en un tiempo de 30 minutos el porcentaje de degradación mediante foto-fenton es del 47,3%, mientras que para la fotocatálisis heterogénea es del 32,5%, esta diferencia se mantiene aproximadamente hasta los 180 minutos, al cabo de las cuatro horas el porcentaje de degradación es aproximadamente igual.

**Figura 13.** Degradación del color y la DQO en el tiempo. colorF y DQOF para foto-fenton y colorT y DQOT para fotocatálisis heterogénea



Por otro lado, si comparamos el proceso de degradación de color con respecto a la DQO, para cualquiera de los tratamientos, observamos que el proceso de degradación es mucho más rápido, esto debido a que el color es más sensible al ataque oxidativo de los radicales OH<sup>•</sup>.

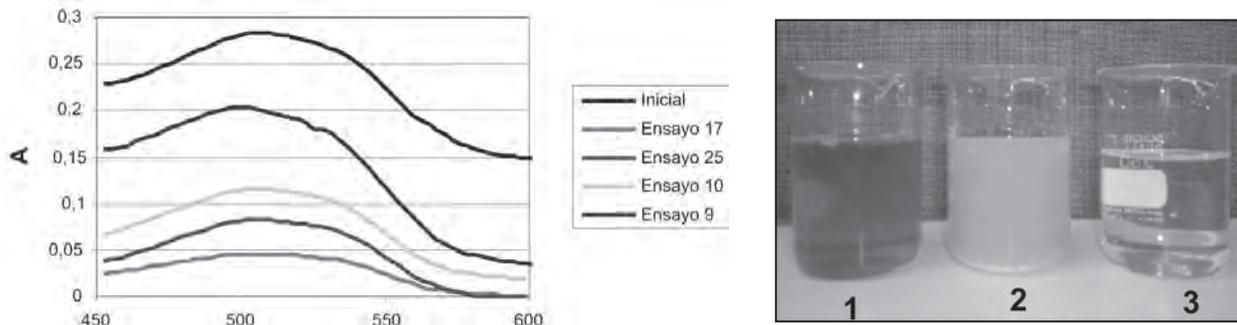
## 2.4 Análisis de biodegradabilidad

Los análisis fueron realizados para las muestras tomadas durante la cinética del porcentaje de decoloración, la cual se llevó a cabo bajo los parámetros establecidos como óptimos para dicho proceso. La finalidad de este análisis es determinar si al final de los tratamientos, el agua residual tratada alcanza la biodegradabilidad. La biodegradabilidad de la muestra inicial es de 0,233, luego del tratamiento se observa que las muestras aumentan su biodegradabilidad, debido a que la relación DBO<sub>5</sub>/DQO es 0,32 para ambos procesos de degradación.

## 2.5 Resultado final del tratamiento

En la Figura 14 se muestran algunos los comportamientos los ensayos realizados durante dos horas.

**Figura 14.** Degradación del color, fotocátalisis heterogénea

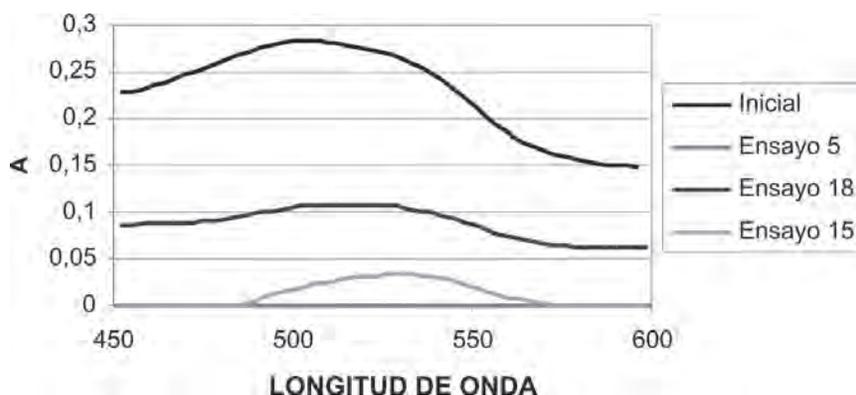


En la figura anterior se puede advertir la disminución de la absorbancia luego del tratamiento fotocatalítico, viéndose una significativa disminución del color para los cuatro ensayos. En el beaker número 1 aparece el agua residual a tratar, proveniente de la industria de bebidas isotónicas, con un intenso color rojo. El beaker número 2 muestra la combinación del agua residual a tratar y  $\text{TiO}_2$  (antes del tratamiento). El tercer recipiente contiene la muestra final del tratamiento, Fotocátalisis Heterogénea, después de centrifugar y eliminar el peróxido de hidrógeno.

Para el caso de la fotocátalisis homogénea, también se obtuvieron diferentes resultados del porcentaje de decoloración. En la figura 15 se presentan las absorbancias luego del tratamiento fotocatalítico. Las condiciones de operación de los tres ensayos son: tiempo de operación dos horas, temperatura ambiente y pH constante de 3.

En la siguiente figura se nota una significativa disminución del color, lo cual se ve reflejado en la diferencia entre los diferentes valores de las absorbancias para los tres ensayos, alcanzando reducción de color del 100%.

**Figura 15.** Absorbancia Fotocátalisis Homogénea



## Conclusiones

Con el desarrollo de este proyecto se encontró que tanto la fotocátalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>) como la homogénea, proceso Foto-Fenton, son tratamientos viables para tratar aguas contaminadas provenientes del proceso de producción de bebidas isotónicas y con los cuales se alcanzan altos porcentajes en la disminución del color y reducción en su contenido orgánico.

En la fotocátalisis heterogénea, el efecto del pH es el más determinante para la degradación del color, siendo éste inversamente proporcional a la variable de respuesta, con un valor óptimo de tres, debido a que los compuestos aniónicos, como el contaminante a tratar, se adsorben preferiblemente sobre superficies cargadas positivamente, esto es, a bajos valores de pH. La disminución de carga orgánica no se ve afectada significativamente por esta variable y su efecto es directamente proporcional al porcentaje de degradación de DQO. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tiene un efecto directamente proporcional sobre el porcentaje de decoloración, su valor óptimo es 1,2 g/L y se encuentra ubicado en el nivel medio del intervalo preestablecido. Esta variable es la de mayor incidencia en la reducción de carga orgánica y es inversamente proporcional al valor de DQO obtenido.

Los valores de COT no disminuyen de forma significativa para ninguno de los dos tratamientos en el tiempo establecido, es posible que prolongando el tiempo del proceso, el grado de mineralización aumente significativamente. El porcentaje de mineralización para la fotocátalisis heterogénea fue del 16 % y para la fotocátalisis homogénea fue del 14 %. Al comparar los resultados obtenidos, para fotocátalisis heterogénea y fotocátalisis homogénea, se encontraron diferencias mínimas en el tiempo final; por esto es difícil determinar cuál de los dos procesos fotocatalíticos es más eficiente en términos de porcentaje de decoloración, biodegradabilidad y disminución de carbono orgánico total. Es necesario, entonces, hacer la comparación en términos de consumo y costos de catalizador, ya que las demás variables que intervienen en ambos procesos son constantes (luz ultra violeta artificial, peróxido de hidrógeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Foto-reactor empleado, tiempo de operación).

## Agradecimientos

Los autores le agradecen al Comité de Investigación de la Universidad EAFIT por el apoyo financiero para la realización de este trabajo, así como al personal del laboratorio de ingeniería de procesos por su participación.

## Bibliografía

- Andreozzi, *et al.* (1999) "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". En: *Catalysis Today*. No. 53, pp. 51-59.
- Chen, D & A.K, Ray (1998) "Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension". En: *Water Res.* No. 32. pp. 3223-3234.
- Chun, Hu. Wang, Yizhong y Tang, Hongxiao. (2000) "Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis". En: *Chemosphere*. No. 41. pp.1205-1209.
- Domènech, X, Jardim., W. y Litter, M. (2001) "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes". En: Miguel Blesa, *Red CYTED VIII-G*. pp. 3-25.
- Fallmann, *et al.* (1995) *Solar photo-Fenton treatment of model and real waste waters*. Viena: University of Viena, Plataforma solar de Almería (PSA). pp. 25-30.
- Faust, B. and Hoigne J. (1990) "Photolysis of Fe complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain III". En: *Atmos. Environ.* No. 24. pp. 79-89.
- Fenton, H.J. (1894) "Oxidation of tartaric acid in presence of iron". En: *Chem. Soc. J. London*, No. 65, pp. 899-910.
- Fogler, Scott. (1999) *Elements of Chemical Reaction Engineering*. (3 ed.). USA: Prentice Hall.
- Galindo, C; Jacques, P. & Akalt, A. (2001). "Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations". En: *Chemosphere*. No. 45. pp. 997-1005.
- Gasso, S. BaldasanO, J. M. (1996). "Tratamiento de aguas residuales industriales mediante procesos de oxidación avanzada". En: *Residuos*. No. 29. pp. 37-42.
- Gil-Pavas, E.; Giraldo, C; Camargo, P., Ossa, C. (2005). "Proceso acoplado físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro". En: *Cuadernos de Investigación* No. 38, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia.
- Greenberg, A., *et al.* (1985) *Standard methods for the examination of water and waste water*. Washington American public health association. 1268 p.
- Hachem, C.; Bocquillon, F.; Zahraa, O.; Bouchy, M. (2001). En: "Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, cromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide". *Dyes and Pigments*. No. 49. p. 117.
- Haro García, A. (2001) "Bebidas isotónicas". En: *Instituto de Nutrición y Tecnología de los Alimentos. Universidad de Granada, España*. <[www.pulevasalud.com/subcategoria.jhtml?ID\\_CATEGORIA=2637&RUTA=1-2-45-2036-2637&ABRIR\\_SECCION=2](http://www.pulevasalud.com/subcategoria.jhtml?ID_CATEGORIA=2637&RUTA=1-2-45-2036-2637&ABRIR_SECCION=2)> (Marzo 8 de 2005).
- Heredia, J.; Torregrosa, J., Domínguez, J.; Peres, J. (2001) "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO<sub>2</sub>/UV radiation: comparison and modelling of reaction kinetic". En: *Journal of Hazardous Materials*. No. B. 83. pp. 255-264.

Hincapié, M. *et al.* (2003) “Degradación con energía solar de pesticidas en agua por procesos de oxidación avanzados (Fotocatálisis y Foto-Fenton)”. En: *Revista Ingenierías*. No 2. pp. 53-64.

Karkmaz, M.; Puzenat, E.; Guillard, C; Herrmann J.M. (2004) “Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen”. En: *Applied Catal. B: Environ.* No. 51. pp. 183-194.

Legrini, O. Oliveros, E. (1993) “Photochemical Processes for Water Treatment”. En: *Chem Rev.* No. 93. pp. 671-698.

Lenntech. (2004a) “Oxidación Avanzada”. <<http://www.lenntech.com/espanol/oxidacion-avanzada.htm>> (Enero 21 de 2005).

\_\_\_\_\_ (2004b) “Oxidación Avanzada”. <<http://www.lenntech.com/espanol/fisico-y-quimico-trat.htm>> (Enero 21 de 2005).

\_\_\_\_\_ (2004c) “Oxidación Avanzada”. <<http://www.lenntech.com/espanol/flotacion-indust-petroquim.htm>> (Enero 21 de 2005).

Lizama, C. *et al.* (2002) “Optimized photoodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions”. En: *Catalysis Today*, No. 76, pp. 235-246.

Londoño, E. Yepes, M.C. & Castro, Rommel H. (2001) “Decoloración de Aguas de Teñido Textil por Métodos Físico-Químicos y Biológicos. Proyecto de Grado para optar al título de Ingeniero Químico”. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. 94 p.

Montgomery, Douglas C. (2000) *Desing and Analysis of Experiments*. Nebraska: John Wiley & Sons. 696 p.

Palmisano. *et al.* (1989) “Influence of acid-base properties on photocatalytic and photochemical process”. En: *Journal of Molecular Catalysis*. No. 56. pp. 284-295.

Salvador, P.; Decker, F. (1984) “The generation of hydrogen peroxide during water photoelectrolysis at n-titanium dioxide”. En: *J. Phys. Chem.* No. 88, pp. 6116-6120.

Sauer, T.; Cesconeto, G. *et al.* (2002) “Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor”. En: *J. Photochem and Photobiol, A. Chemistry*. No. 149. pp.147-154.

Shyh, Fang Kang. Chih, Hsiang Liao. SHEI, Tue Po. (2000) “Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology”, En: *Chemosphere*. No. 41. pp. 1287-1294.

Tang, W.; Zhang, A.; Quintana, M.; Torres, D. (1997). En: *Environ. Technol.* No. 18. p. 1.