

Uso de dos fotosensibilizadores para el tratamiento de aguas coloreadas: un análisis desde el modelo factorial*

Luis Fernando Garcés Giraldo**

Resumen

Introducción. La fotodegradación sensibilizada, con TiO_2 ó FeCl_3 , es una técnica que puede ser empleada como sistema de depuración por sí misma, o como un proceso terciario, en especial para tratar residuos industriales. **Objetivo.** Evaluar la interacción del FeCl_3 y el TiO_2 con H_2O_2 de residuos líquidos textiles por medio de luz artificial a través de un modelo factorial. **Materiales y métodos.** Para el montaje de los ensayos se utilizó una lámpara de luz ultravioleta de marca MIGHTY PURE de 60 Hz, con una cubeta de vidrio de longitudes 41 cm x 25,5 cm x 20 cm que almacena 15 L de muestra; este sistema es complementado con una bomba que maneja un flujo de 0,047 L/s. **Resultados.** Se obtuvo una degradación del 100% y un porcentaje de mineralización de 70.1; esto con el ensayo donde se utilizó una dosificación de 60 mg/L FeCl_3 y 1.0 mL/L de H_2O_2 . **Conclusión.** El agua coloreada degrada y mineraliza más rápidamente con el FeCl_3 que con el H_2O_2 .

* Derivado del proyecto de investigación: "FeCl₃ and TiO₂ interaction with H₂O₂ in the liquid waste treatment from the textile industry using artificial light trough factorial model", para optar al título de doctor of Science in Environmental Engineering.

** Director de Investigación. Grupo de Investigación GAMA. Corporación Universitaria Lasallista

Use of two photo sensitizers to treat dyed water: an analysis from the factorial model

Abstract

Introduction. Sensitized photo degradation with TiO_2 or FeCl_3 is a technique that can be used as a depuration system or as a third process, especially for industrial waste treatments. **Objective.** To evaluate TiO_2 and FeCl_3 interaction with H_2O_2 from textile liquid waste by the use of artificial light with an exponential model. **Materials and methods.** To make the tests, a 60 Hz MIGHTY PURE ultra violet light lamp was used, with a 41 cm x 25,5 cm x 20 cm glass bucket containing 15 L of the sample. This system was complemented with a pump that manages a 0,047 L/s flow. **Results.** A 100% degradation and a 70.1 mineralization were obtained with the test in which a 60 mg/L FeCl_3 and 1.0 mL/L of H_2O_2 dose was used. **Conclusion.** Dyed water's degradation and mineralization is faster with the use of FeCl_3 than with the use of H_2O_2 .

Introducción

Las tecnologías fotocatalíticas son consideradas muy prometedoras para ser aplicadas en la solución de problemas de contaminación de aguas residuales. Dichas tecnologías resultan muy atractivas para su implementación en el mundo¹⁻⁴. El empleo de esta técnica para degradar y mineralizar colorantes puede imponerse como una alternativa más adecuada que otros procesos de oxidación tradicionales²⁻¹⁰.

La oxidación avanzada se define como aquellos procesos en los cuales existe formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) altamente reactivos, ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ=2.8\text{V}$), característica que los hace de gran efectividad para la oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno. Es decir, se generan radicales orgánicos libres (reacción 1), los que pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxirradicales (reacción 2). Incluso, pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos¹¹⁻¹⁹.



En estos procesos se generan radicales hidroxilo, y en algunos casos no son la única especie oxidante implicada en el proceso. Sin embargo, en la mayoría de procesos de oxidación avanzada, a partir de diferentes combinaciones de ozono,

peróxido de hidrógeno, radiaciones UV y dióxido de titanio, o mediante el reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) se producen radicales hidroxilo¹⁵⁻²³.

Las principales ventajas de los proceso de oxidación avanzada son^{2,18-25}:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono y iones (cloruros, nitratos...).
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales, que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.

Los procesos de oxidación avanzada son muy útiles en el tratamiento de aguas residuales como pretratamiento antes de un tratamiento biológico en el caso de contaminantes recalcitrantes a la biodegradación, o se pueden utilizar como pos-tratamiento para mejorar las características de las aguas antes de ser vertidas a las fuentes de aguas receptoras.

El reactivo fentón y el dióxido de titanio en los procesos de oxidación avanzada²⁶⁻³³

Existen numerosos procesos utilizados en la actualidad para la degradación de sustancias presentes en el agua. Algunos de ellos son los procesos de oxidación avanzada, los cuales se constituirán, en uno de los recursos tecnológicos más utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes industriales. Estos procesos implican la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), altamente reactivos, que actúan como iniciadores de la oxidación. Entre estos procesos, los de mayor auge son la fotólisis y la fotocatalisis. La fotodegradación sensibilizada se ha usado para degradar y/o mineralizar una variedad de compuestos orgánicos; algunos de ellos son de gran uso industrial o agrícola.

La investigación en tecnologías como la oxidación fotocatalítica, alternativa a procesos de oxidación tradicionales (ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito) está plenamente justificada para estos fines. Los sistemas de oxidación avanzada, en los que se combina la energía radiante ultravioleta y un oxidante, como aire, en presencia de semiconductores estables, como el dióxido de titanio o el reactivo fenton, se presentan como una alternativa sencilla y económica para la mineralización completa de compuestos orgánicos, para la adecuación de efluentes industriales a su vertido y posterior tratamiento de redes de saneamiento.

El reactivo fentón o fotofenton (Fe^{3+})³⁰⁻³³

Uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo consiste en la adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno; esta adición es conocida como reactivo Fenton, y tiene como resultado uno

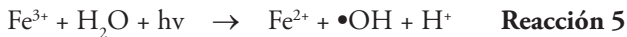
de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH 3 – 5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica (ver reacciones 3 y 4).



Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. En concreto, los radicales hidroxilo reaccionan con compuestos orgánicos, generando radicales orgánicos (C-centrados) que aceleran el grado de oxidación. Aunque el reactivo fenton es un potente e indiscriminado agente oxidante, existen especies resistentes al mismo como los alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano, cloroformo, entre otras), n-parafinas y ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, oxálico, acético, malónico).

Se ha comprobado cómo la radiación UV/visible acelera las reacciones fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+}), lo que favorece el grado de degradación de contaminantes orgánicos, incluidos los compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, debido a la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales a pH mayor de 3, lo cual hace necesaria su separación, mediante un proceso adicional de tipo coagulación, sedimentación o filtración. Además, algunos intermedios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la formación de complejos.

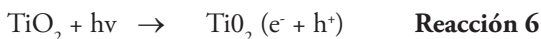
En las reacciones de Fenton tradicional, el Fe^{2+} actúa como catalizador en la descomposición del H_2O_2 dando lugar a la formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ (reacción 3). En esta reacción, los iones Fe^{3+} se van acumulando a medida que el Fe^{2+} se consume y la reacción finalmente se detiene (reacción 4). En este proceso se intenta solucionar este problema, mediante la regeneración fotoquímica de los iones Fe^{2+} reduciendo el ión férrico según la reacción 5.



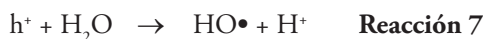
El dióxido de titanio (TiO_2)²⁹⁻³³

En el caso de la fotocatalisis heterogénea, existen referencias de aplicaciones con múltiples semiconductores como Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente utilizado es el dióxido de titanio, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso; se han evaluado diferentes estructuras del mismo.

Al irradiar TiO_2 , en su forma anatasa, con una longitud de onda inferior a 400 nm, se genera un exceso de electrones (e^-) en la banda de conducción, y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia (reacción 6)



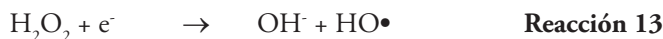
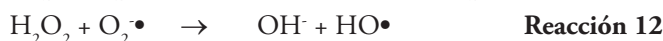
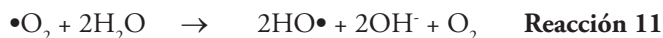
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida, como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ (reacciones 7 y 8):



Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno (reacciones 9 y 10):



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos así (reacciones 11 a 13):



El radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría iniciar la eficiencia de su degradación oxidativa (reacción 14):



Materiales y métodos

La investigación consistió en encontrar las condiciones óptimas para el tratamiento de aguas residuales con colorantes utilizados en la industria textil como lo es el amarillo novactive F4GL, por procesos de oxidación avanzada empleando luz artificial para la eliminación de sustancias recalcitrantes en el agua; es decir, contaminantes sintéticos presentes en aguas residuales, mediante el uso de FeCl_3 y TiO_2 y un agente oxidante como es el H_2O_2 . Este sistema permite aprovechar la energía de la luz artificial para, sin ninguna etapa intermedia, provocar una serie de reacciones químicas que den lugar a la mineralización o eliminación de los contaminantes disueltos en las aguas objeto de estudio.

Se utiliza la luz artificial absorbida por un semiconductor en contacto con una disolución acuosa que contiene sustancias tóxicas, para provocar unas reacciones de oxidación-reducción muy enérgicas en dichas sustancias, que logren eliminarlas del agua.

Una característica de este proceso es la necesaria presencia de un catalizador que absorba la luz. Los catalizadores que se utilizaron son el cloruro férrico (FeCl_3) y el dióxido de titanio (TiO_2) -productos químicamente estables, baratos y abundantes-, para que así, el sistema de degradación tuviera un semiconductor

en contacto con la disolución que contenía los agentes tóxicos, colocando posteriormente el conjunto a iluminación con luz artificial.

Para el montaje de los ensayos se utilizó una lámpara de luz ultravioleta de marca MIGHTY PURE de 60 Hz, con una cubeta de vidrio de longitudes 41 cm x 25,5 cm x 20 cm que almacena 15 L de muestra; este sistema lo complementa una bomba que maneja un flujo de 0,047 L/s como se muestra en la foto 1.



Foto 1. Montaje utilizado para los ensayos

Fuente: fotografía tomada por el autor.

El colorante en estudio es utilizado en la industria textil para el teñido de prendas. La concentración promedio en el agua fue de 300 mg/L, que es la concentración promedio típica de los efluentes industriales textiles que contienen este colorante. En la tabla 1 se presentan los ensayos que se llevaron a cabo; cada uno de ellos se hizo por triplicado para disminuir el error experimental. En los experimentos se utilizó el peróxido de hidrógeno como agente oxidante (H_2O_2). La duración de los ensayos fue de dos horas.

La degradación del colorante se evaluó midiendo la concentración del contaminante por seguimiento del color (fotometría) y la mineralización utilizando la técnica del carbono orgánico total (COT).

Para el montaje de los experimentos se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Se midieron 15 L de agua, los cuales se colocaron en el tanque de vidrio.
- Se adicionó el colorante en el tanque quedando con una concentración de 300 mg/L.
- Inicialmente se agitó manualmente la solución y luego se recirculó a través de la bomba y la lámpara.

- Se tomó la muestra para medir el color y el COT inicial.
- Se adicionaron las sustancias químicas de acuerdo con los experimentos de la tabla 1 (peróxido de hidrógeno, dióxido de titanio, cloruro férrico y sus respectivas mezclas).
- Se midió continuamente el pH para ajustarlo en 4 cuando se trabajó con FeCl_3 , se adicionó H_2SO_4 o NaOH , según los valores y con TiO_2 los valores de pH fueron medidos sin requerir adicionar ácido o base, por ser más estables (pH aproximados a 7).
- Se tomaron las muestras para ser analizadas en el laboratorio; estas fueron tomadas cada 20 minutos para medir el color y cada 40 minutos se midió el COT.
- Luego de terminar cada experimento se procedía a lavar la lámpara con solución de mezcla sulfocrómica diluida y bastante agua, para dejarlo limpio para el siguiente experimento.
- Los análisis de color y COT fueron hechos inmediatamente en el laboratorio.
- Los datos fueron recolectados y sometidos a los respectivos cálculos.

Tabla 1. Condiciones de los experimentos para los tres colorantes

Experimento	Amarillo Novactive F4GL (mg/L)	TiO_2 (mg/L) ó FeCl_3 (mg/L)	H_2O_2 (mL/L)
E1	300	0	0
E2	300	30	0
E3	300	30	0.5
E4	300	30	1.0
E5	300	60	0
E6	300	60	0.5
E7	300	60	1.0
E8	300	0	0.5
E9	300	0	1.0

Para el procesamiento de la información se empleó el programa R 2.7.2 y los métodos utilizados fueron: análisis de varianza (ANOVA) de tres factores con un nivel de confianza del 95% y un nivel de potencia para detectar diferencias significativas del 100%; análisis factorial 3^3 para optimizar las variables respuesta: porcentaje de degradación y porcentaje de mineralización. A continuación se plantean cada uno de estos dos modelos

Análisis de Varianza (ANOVA)

El modelo utilizado para el porcentaje de degradación y el porcentaje de mineralización como variables respuesta, fue un modelo de tres factores, efectos fijos

completamente aleatorizado y con tres replicas; el nivel de confianza es del 95% y la potencia para detectar diferencias significativas es de 100%.

$$y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + \varepsilon_{ijkl} \quad \varepsilon_{ijkl} \sim N(0, \sigma^2)$$

$$i = 1, \dots, 7; \quad j = 1, 2, 3; \quad k = 1, 2, 3; \quad l = 1, 2, 3$$

Donde:

y_{ij} = Denota la k -ésima observación del ij -ésimo tratamiento

μ = Media global

α_i = Efecto del factor tiempo con siete niveles

β_j = Efecto del factor TiO_2 ó FeCl_3

γ_k = Efecto del factor H_2O_2

$(\alpha\beta)_{ij}$ = Interacción entre el tiempo y TiO_2 ó FeCl_3

$(\alpha\gamma)_{ik}$ = Interacción entre el tiempo y H_2O_2

$(\beta\gamma)_{jk}$ = Interacción entre TiO_2 ó FeCl_3 y H_2O_2

ε_{ijkl} = Error experimental

Es importante anotar que $\alpha_i, \beta_j, \gamma_k$ son los efectos principales; $(\alpha\beta)_{ij}, (\beta\alpha)_{ji}, (\beta\gamma)_{jk}$ son los efectos de interacción de los factores. Estas son constantes y están sujetas a las siguientes restricciones:

$$\sum_i \alpha_i = \sum_j \beta_j = \sum_k \gamma_k = 0 \quad \sum_j (\beta\gamma)_{jk} = \sum_k (\beta\gamma)_{jk} = 0$$

$$\sum_i (\alpha\beta)_{ij} = \sum_j (\alpha\beta)_{ij} = 0 \quad \sum_i (\alpha\gamma)_{ik} = \sum_k (\alpha\gamma)_{ik} = 0$$

Las hipótesis con las que fue realizado el diseño experimental de tres factores y efectos fijos son las siguientes:

Factor: Tiempo acumulado (minutos)

$$H_0: \alpha_i = 0 \text{ con } i = 1, \dots, 7$$

$$H_a: \text{Algún } \alpha_i \neq 0$$

Factor: TiO_2 ó FeCl_3

$$H_0: \beta_j = 0 \text{ con } j = 1, 2, 3$$

$$H_a: \text{Algún } \beta_j \neq 0$$

Factor: H_2O_2

$$H_0: \alpha_k = 0 \text{ con } k = 1, 2, 3$$

$$H_a: \text{Algún } \alpha_k \neq 0$$

Interacción: Tiempo* TiO_2 ó FeCl_3

$$H_0: (\alpha\beta)_{ij} = 0 \text{ con } i = 1, \dots, 7 \text{ } j = 1, 2, 3$$

$$H_a: \text{Algún } (\alpha\beta)_{ij} \neq 0$$

Interacción: Tiempo*H₂O₂

$$H_0 : (\alpha\gamma)_{ik} = 0 \text{ con } i = 1, \dots, 7 \text{ } k = 1, 2, 3$$

$$H_a : \text{Algún}(\alpha\gamma)_{ik} \neq 0$$

Interacción: H₂O₂*TiO₂ ó FeCl₃

$$H_0 : (\beta\gamma)_{jk} = 0 \text{ con}$$

$$j = k = 1, 2, 3$$

$$H_a : \text{Algún}(\beta\gamma)_{jk} \neq 0$$

La regla de decisión para aceptar o rechazar la hipótesis nula H_0 , se basa en el siguiente criterio: Si el $Valor_p \leq \alpha = 0,05$ se acepta H_a ; en caso contrario, se rechaza.

Diseño factorial 3³

Para optimizar las variables respuesta: porcentaje de degradación y porcentaje de mineralización, se corrió un diseño factorial 3³ con las variables: tiempo acumulado, TiO₂ ó FeCl₃ y H₂O₂, cuyos niveles se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Variables independientes codificadas y naturales usadas para generar el diseño experimental 3³

Variables independientes	Variable Codificada			Variable Natural		
	-1	0	+1	Niveles		
Tiempo acumulado	-1	0	+1	40	80	120
TiO ₂ ó FeCl ₃	-1	0	+1	0	30	60
H ₂ O ₂	-1	0	+1	0	0.5	1.0

Se utilizó la metodología de la pendiente ascendente para optimizar las variables respuesta, la cual es una técnica de optimización que tiene como objetivo encontrar el y/o los puntos que maximizan o minimizan la ecuación de superficie de respuesta. Este proceso permite recorrer secuencialmente la trayectoria de la máxima o la mínima pendiente que conduce a la dirección del máximo o del mínimo aumento de la respuesta.

Resultados

En la tablas 3 se presentan los resultados para la degradación y la mineralización del agua con el colorante amarillo novactive F4GL.

Tabla 3. Resultados para la degradación y mineralización del amarillo novactive F4GL

Ensayo	Resultados con FeCl_3				Resultados con TiO_2			
	% degradación		% mineralización		% degradación		% mineralización	
	%	D.E.	%	D.E.	%	D.E.	%	D.E.
E1	34.3	1.2	7.3	0.3	34.3	0.3	7.3	0.9
E2	63.1	0.8	35.2	0.2	54.1	0.2	27.2	1.0
E3	73.6	0.5	40.8	0.1	68.2	0.4	35.1	1.2
E4	81.8	1.0	49.4	0.5	75.1	0.5	40.7	0.8
E5	70.3	0.3	40.1	0.9	62.0	0.7	33.9	0.7
E6	96.6	0.4	59.7	0.4	79.5	0.4	41.8	0.6
E7	100.0	0.3	70.1	0.2	92.3	0.1	63.4	0.4
E8	48.2	0.7	21.3	1.0	48.2	0.3	21.3	0.3
E9	59.4	0.2	36.7	0.9	59.4	0.4	36.7	0.2

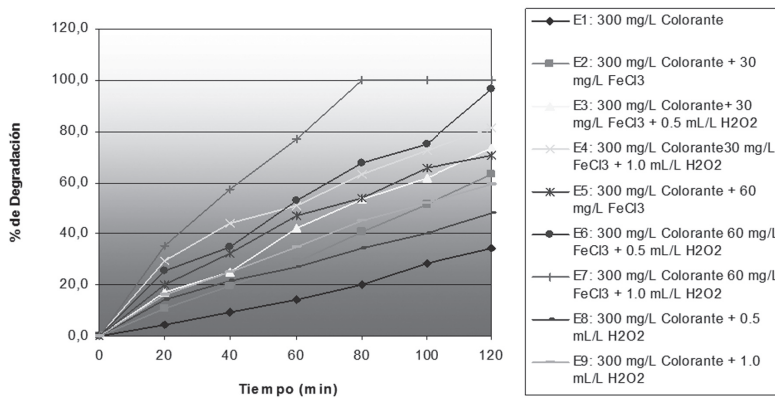


Figura 1. Porcentaje de degradación del colorante amarillo novactive F4GL con FeCl_3 en los diferentes ensayos

Fuente: elaboración propia.

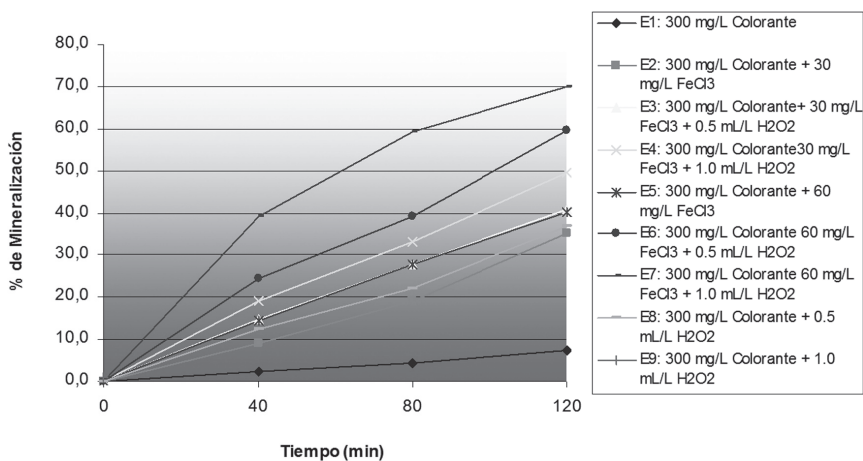


Figura 2. Porcentaje de mineralización del colorante amarillo novactive F4GL con FeCl₃ en los diferentes ensayos

Fuente: elaboración propia.

Como se observa en la tabla 3 y en las figuras 1 y 2, donde se muestran los porcentajes de degradación y mineralización para diferentes ensayos con FeCl₃, se infiere que en la fotólisis (E1) los porcentajes de degradación y mineralización fueron los resultados más bajos encontrados para este colorante: 34.3 y 7.3%, respectivamente. El empleo de 30 mg/L del FeCl₃ (E2) incrementó el porcentaje de degradación y mineralización del colorante en un 63.2 y 35.2%, respectivamente; este ensayo se realizó con el objetivo de determinar si el FeCl₃ fotoactivado es capaz de generar, a partir del agua, suficientes radicales hidroxilo libre como para degradar y mineralizar el amarillo novactive F4GL. Por esta razón se hizo la fotocatalisis sin peróxido de hidrógeno.

En comparación con el uso de solo FeCl₃, el empleo de 30 mg/L de FeCl₃ y 0.5 mL/L de H₂O₂ (E3) incrementó el porcentaje de degradación y mineralización del colorante en un 73.6 y 40.8%, respectivamente; esto es explicable ya que en este ensayo el agente oxidante es el radical hidroxilo. Con el aumento del peróxido de hidrógeno de 0.5 mL/L a 1.0 mL/L (E4) se pretendía incrementar la velocidad de degradación del amarillo novactive F4GL ya que esta es una fuente de radicales hidroxilo. Comparando los ensayos E3 y E4 se comprobó que a mayor peróxido de hidrógeno es mayor el porcentaje de degradación y mineralización del colorante (la cantidad de FeCl₃ fue constante).

El aumento del FeCl₃ de 30 mg/L a 60 mg/L, usando solo el fotosensibilizador (ensayos E2 y E5, respectivamente), incrementó el porcentaje de degradación

y mineralización del colorante en un 70.3% y 40.1%, respectivamente, aunque el aumento entre ambos ensayos no es significativo (7 y 5%, respectivamente). El ensayo con 60 mg/L de FeCl_3 y 0.5 mL/L (E6) incrementó el porcentaje de degradación y mineralización en un 96.6% y 59.7%; este ensayo es uno de los mejores para este colorante. Al aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno en 1 mL/L, se obtuvo un 100% de degradación y un 70.1% de mineralización en dos horas; se observó que para este experimento, en un tiempo de 80 minutos, ya se había degradado completamente el colorante, y se encontró en este mismo tiempo un porcentaje de mineralización del 59.3%; se dejó el ensayo hasta dos horas para comprobar la evolución de la mineralización, y dio, como se dijo anteriormente, un 70.1% en dos horas. Este es el mejor ensayo obtenido para el colorante amarillo novactive F4GL.

Para comprobar la importancia de la oxidación química con peróxido de hidrógeno, se realizaron los ensayos E8 y E9 con 0.5 mL/L y 1.0 mL/L; se obtuvo un 48.2 y un 59.4% de degradación y un 21.3 y 36.7% de mineralización, respectivamente. El porcentaje de degradación y mineralización del colorante aumentó con el incremento en la cantidad del peróxido de hidrógeno, probablemente, debido a que el H_2O_2 tiene un alto potencial de oxidación.

La tabla 3 y las figuras 3 y 4 muestran los porcentajes de degradación y mineralización para diferentes ensayos con TiO_2 ; para la fotólisis (E1) los porcentajes de degradación y mineralización fueron los resultados más bajos encontrados para este colorante, 34.3 y 7.3%, respectivamente. El empleo de 30 mg/L del TiO_2 (E2) incrementó el porcentaje de degradación y mineralización del colorante en un 54.1 y 27.2%, respectivamente; este ensayo se realizó con el objetivo de determinar si el TiO_2 fotoactivado es capaz de generar a partir del agua suficientes radicales hidroxilo libre como para degradar y mineralizar el amarillo novactive F4GL. Por esta razón se hizo la fotocatalisis sin peróxido de hidrógeno.

En comparación con el uso de solo TiO_2 , el empleo de 30 mg/L de TiO_2 y 0.5 mL/L de H_2O_2 (E3) incrementó el porcentaje de degradación y mineralización del colorante en un 68.2 y 35.1%, respectivamente. Esto es explicable ya que en este ensayo el agente oxidante es el radical hidroxilo, de gran poder oxidante. El radical hidroxilo se forma fácilmente a partir del peróxido de hidrógeno por la presencia de dióxido de titanio, cuando este es fotoactivado por la luz ultravioleta.

Con el aumento del peróxido de hidrógeno de 0.5 mL/L a 1.0 mL/L (E4) se pretendía incrementar la velocidad de degradación del amarillo novactive F4GL ya que esta es una fuente de radicales hidroxilo. Comparando los ensayos E3 y E4 se comprobó que a mayor peróxido de hidrógeno es mayor el porcentaje de degradación y mineralización del colorante (la cantidad de TiO_2 fue constante).

Es interesante determinar si el TiO_2 fotoactivado es capaz de generar, a partir del agua, suficientes radicales hidroxilo como para degradar y mineralizar el ama-

rillo novactive F4GL. Por esta razón se hizo la fotocatalisis sin peróxido de hidrógeno. El aumento del TiO_2 de 30 mg/L a 60 mg/L, usando solo el fotosensibilizador (ensayos E2 y E5, respectivamente), incrementó el porcentaje de degradación y mineralización del colorante en un 62.0% y 33.9%, respectivamente, aunque el aumento entre ambos ensayos no es significativo (8 y 6%, respectivamente).

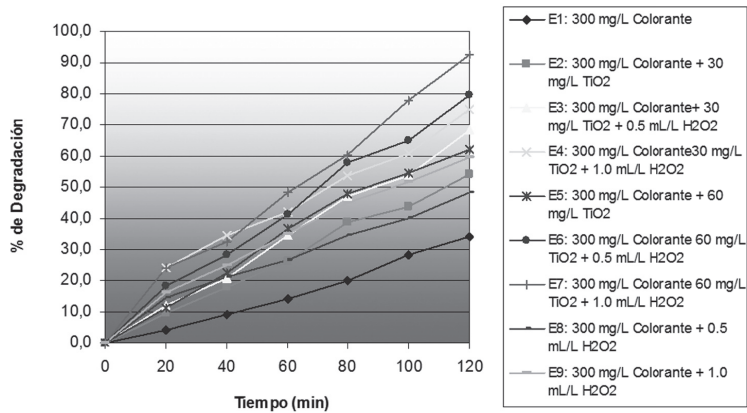


Figura 3. Porcentaje de degradación del colorante amarillo novactive F4GL con TiO_2 en los diferentes ensayos

Fuente: elaboración propia.

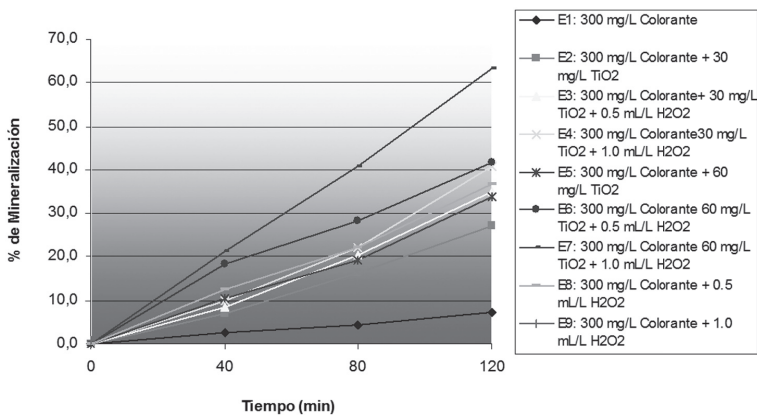


Figura 4. Porcentaje de mineralización del colorante amarillo novactive F4GL con TiO_2 en los diferentes ensayos

Fuente: elaboración propia.

El ensayo con 60 mg/L de TiO_2 y 0.5 mL/L (E6) incrementó el porcentaje de degradación y mineralización en un 79.5% y 41.8%; es este ensayo uno de los mejores para este colorante con el TiO_2 . Al aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno en 1 mL/L (E7) se obtuvo un 92.3% de degradación y un 63.4% de mineralización en dos horas. Este es el mejor ensayo obtenido para el colorante amarillo novactive F4GL con TiO_2 .

Si se comparan los fotocatalizadores utilizados para el colorante amarillo novactive F4GL (FeCl_3 y TiO_2), se concluye que el colorante degrada y mineraliza más rápidamente con el FeCl_3 ; esto sucedió en el ensayo E7 (60 mg/L FeCl_3 y 1.0 mL/L de H_2O_2), donde se obtuvo un porcentaje de degradación de 100 y un porcentaje de mineralización de 70.1. En este mismo experimento se obtuvieron los mejores resultados para la degradación y mineralización del colorante con el TiO_2 .

Discusión

Con el FeCl_3

Se obtuvo un valor p de ($p = 0,0001 \leq \alpha$), para los efectos principales “tiempo acumulado (minutos), cloruro férrico (mg/L), peróxido de hidrogeno (mL/L)” y sus interacciones; por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula con un nivel de confianza del 95%, con lo cual se concluye que estos efectos y sus interacciones son significativos; es decir, el cambio en el tiempo acumulado, la concentración de cloruro férrico (mg/L) y el peróxido de hidrogeno (mL/L), así como sus interacciones, influyen significativamente en el porcentaje de degradación y en el porcentaje de mineralización. Como las interacciones son significativas no se pueden evaluar los efectos principales por separados; por lo tanto, en la figura 5 se presenta el análisis de las interacciones para cada variable respuesta.

El R^2 para los modelos porcentaje de mineralización y el porcentaje de degradación es $R^2=0.9902$ y $R^2=0.9922$, lo que indica que cada modelo explica un 99,02% y 99,22% los datos obtenidos, por tanto, el error absorbe un 0,98% y 0,78%, respectivamente, debido a factores incontrolables desconocidos. Lo anterior indica que los factores fueron bien seleccionados y controlados para el experimento. Como cada modelo cumplió con los supuestos y, además, explica más del 90% de los datos obtenidos, concluimos que estos modelos son adecuados para explicar el porcentaje de degradación y el porcentaje de mineralización del colorante con FeCl_3 .

En la figura 5 se observa cómo el porcentaje de degradación aumenta durante el tiempo en minutos del experimento, con cualquier nivel de cloruro férrico y de peróxido de hidrogeno, pero es óptimo este aumento para 60 mg/L de FeCl_3 y 1 mL/L de H_2O_2 . Trabajar sin peróxido de hidrogeno y sin cloruro férrico proporciona la menor degradación. Se puede ver que las mayores degradaciones del colorante se obtienen cuando se combina 1 mL/L de peróxido de hidrogeno con 60 mg/L de cloruro férrico.

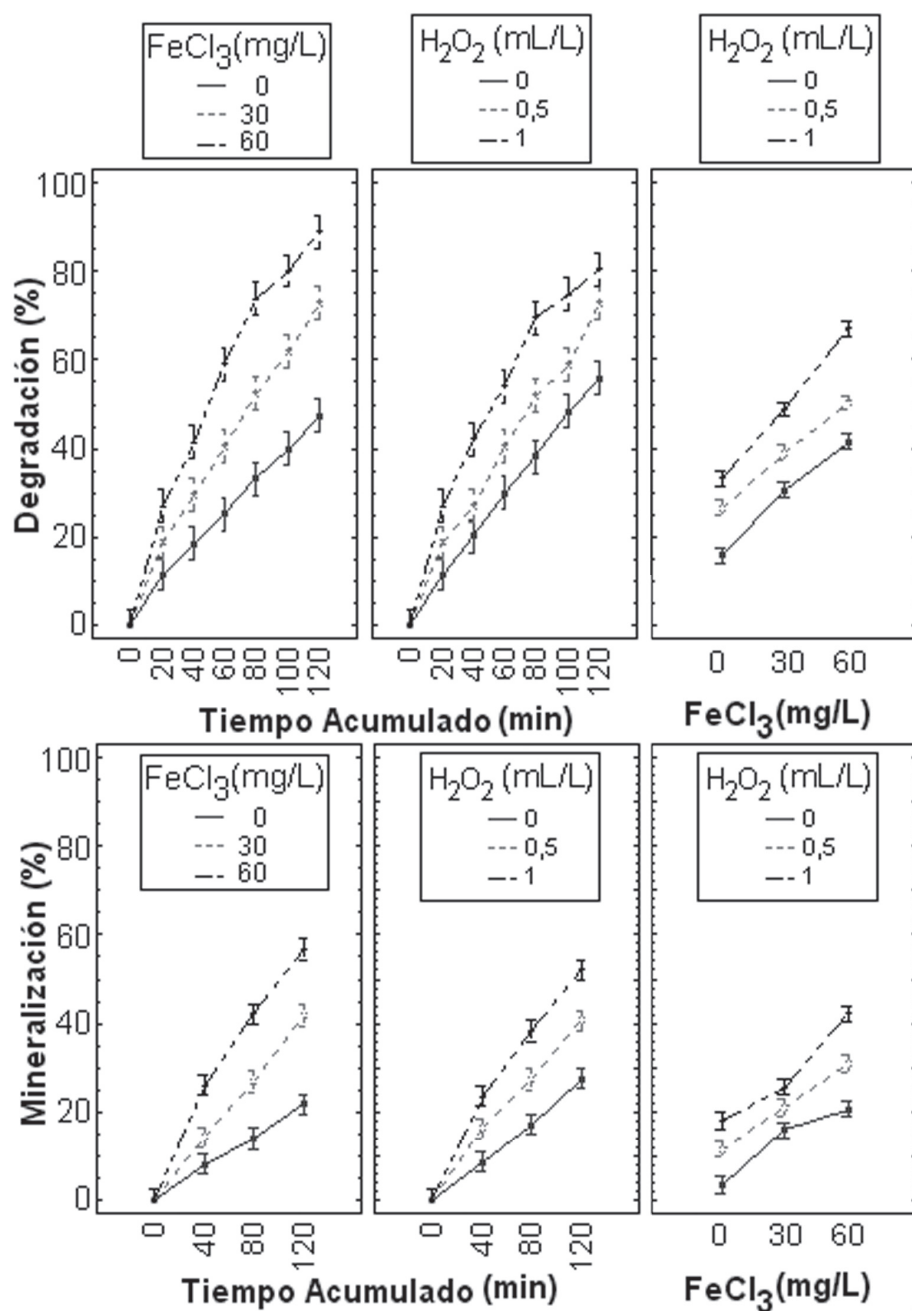


Figura 5. Porcentaje mineralización y degradación frente a tiempo en minutos, FeCl₃ y H₂O₂

Fuente: elaboración propia.

Cinética de degradación y mineralización

Para determinar si el orden de la reacción es uno, se representó gráficamente el logaritmo de la concentración residual del colorante contra el tiempo acumulado, para el porcentaje de degradación y porcentaje de mineralización (figura 6). Las reacciones fueron de primer orden (mayor valor en el coeficiente de correlación). La reacción de primer orden dependería de la constante de degradación del colorante. Los tiempos de vida media y las velocidades de reacción fueron calculados de acuerdo con los planteamientos realizados en la ecuación de orden de reacción 1.

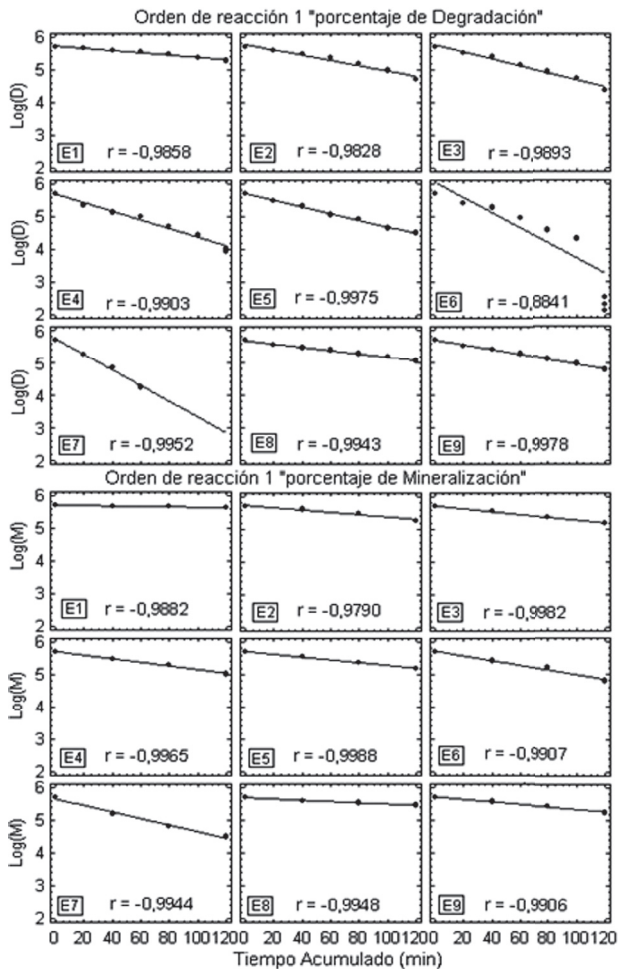


Figura 6. Gráficas de reacción orden 1, para el porcentaje de degradación y porcentaje de mineralización del colorante con FeCl_3

Fuente: elaboración propia.

La figura 7 presenta el resumen del logaritmo de la concentración de degradación y logaritmo de la concentración de mineralización del colorante con FeCl_3 . En esta figura se puede observar cómo el ensayo (E7) es el que presenta mayor pendiente en las líneas rectas.

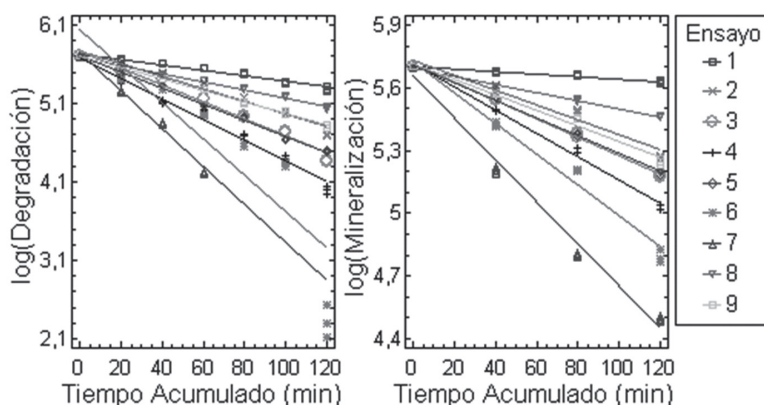


Figura 7. Resumen de gráficas de reacción orden 1, para la concentración de degradación y porcentaje de mineralización del colorante con FeCl_3 .

Fuente: elaboración propia.

El orden de la reacción, la constante de velocidad y el tiempo de vida media para cada uno de los ensayos realizados en el porcentaje de degradación y porcentaje de mineralización del amarillo con FeCl_3 , se observan en la tabla 4. Según la constante de velocidad, la reacción de degradación y mineralización del Amarillo con FeCl_3 más rápida fue con el ensayo 7 (E7), con un tiempo de vida medio de 28.76 y 69.30 minutos, respectivamente.

Diseño factorial 3^3 para optimizar las variables respuestas

Con la metodología de la pendiente ascendente se obtuvieron los valores de los factores que optimizan la variable respuesta en cada porcentaje desde 50 hasta 100%. La combinación de FeCl_3 , H_2O_2 y tiempo que genera el máximo de porcentaje de degradación y de mineralización se presenta en la tabla 5. La superficie de repuestas para las variables dependientes estudiadas, se presenta en la figura 8.

El máximo porcentaje de degradación no es estable; el FeCl_3 , H_2O_2 y tiempo, respecto al porcentaje de mineralización permanece constante en las variables FeCl_3 , H_2O_2 y tiempo desde 80% (tabla 5).

Tabla 4. Orden de reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media para el porcentaje de mineralización y porcentaje de degradación del colorante con FeCl_3

	Ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad (min^{-1})	Correlación	Tiempo de vida media (min)
Degradación (%)	E1	1	0,0035	-0,9858	198,00
	E2	1	0,0080	-0,9828	86,63
	E3	1	0,0107	-0,9893	64,77
	E4	1	0,0132	-0,9903	52,50
	E5	1	0,0101	-0,9975	68,61
	E6	1	0,0232	-0,8841	29,87
	E7	1	0,0241	-0,9952	28,76
	E8	1	0,0051	-0,9943	135,88
	E9	1	0,0073	-0,9978	94,93
Mineralización (%)	E1	1	0,0006	-0,9882	1155,0
	E2	1	0,0035	-0,9790	198,00
	E3	1	0,0043	-0,9982	161,16
	E4	1	0,0055	-0,9965	126,00
	E5	1	0,0042	-0,9988	165,00
	E6	1	0,0073	-0,9907	94,93
	E7	1	0,0100	-0,9944	69,30
	E8	1	0,0019	-0,9948	364,74
	E9	1	0,0037	-0,9906	187,30

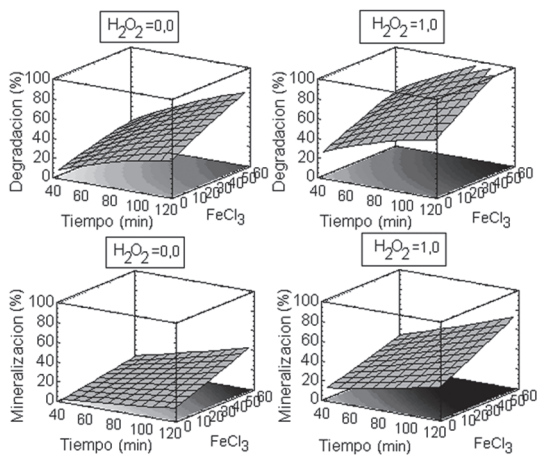


Figura 8. Superficies de respuesta que relacionan FeCl₃, H₂O₂ y tiempo

Fuente: elaboración propia.

Tabla 5. Combinación de FeCl₃, H₂O₂ y tiempo

Variables	Mínimo	Máximo	Degradación (%)						
			50	60	70	80	90	100	
Tiempo	40,0	120,0	75	88	101	112	120	111	
TiO ₂	0,0	60,0	28	33	37	43	49	58	
FeCl ₃	0,0	1,0	0.51	0.53	0.58	0.67	0.70	0.92	
Variables	Mínimo	Máximo	Mineralización (%)						
			50	60	70	80	90	100	
Tiempo	40,0	120,0	98	107	117	120	120	120	
FeCl ₃	0,0	60,0	52	60	60	60	60	60	
H ₂ O ₂	0,0	1,0	0.64	0.74	0.97	1	1	1	

Con el TiO₂

Se obtuvo un valor de ($p = 0,0001 \leq \alpha$), para los efectos principales “tiempo acumulado (minutos), dióxido de titanio (mg/L), peróxido de hidrogeno (mL/L)” y sus interacciones. Se rechaza la hipótesis nula con un nivel de confianza del 95%, con lo cual se concluye que estos efectos y sus interacciones son significativos, o sea, que el cambio en el tiempo acumulado, la concentración de dióxido de titanio (mg/L) y peróxido de hidrógeno (mL/L), así como sus interacciones,

influyen significativamente en el porcentaje de degradación y en el porcentaje de mineralización del colorante con TiO_2 . Como las interacciones son significativas no se pueden evaluar los efectos principales por separados, por lo tanto en la figura 9 se presenta el análisis de las interacciones para cada variable respuesta.

El coeficiente de determinación (R^2) para los modelos porcentaje de mineralización y porcentaje de degradación es $R^2=0.9904$ y $R^2=0.9952$, respectivamente, lo que indica que cada modelo explica un 99,04% y 99,52% los datos obtenidos; por tanto, el error absorbe un 0.96% y 0.48%, respectivamente, debido a factores incontrolables desconocidos. Lo anterior indica que los factores fueron bien seleccionados y controlados para el experimento. Como cada modelo cumplió con los supuestos y, además, explica más del 90% de los datos obtenidos, se concluye que son adecuados para explicar el porcentaje de degradación y el porcentaje de mineralización del colorante con TiO_2 .

En la figura 9 se observa cómo el porcentaje de degradación aumenta durante el tiempo en minutos del experimento, con cualquier nivel de dióxido de titanio y de peróxido de hidrogeno, pero es óptimo este aumento para 60 mg/L de TiO_2 y 1 mL/L de H_2O_2 . Trabajar sin peróxido de hidrógeno o sin dióxido de titanio proporciona la menor degradación. Se puede ver que la mayor degradación del colorante se obtiene cuando se combina 1 mL/L de peróxido de hidrógeno con 60 mg/L de dióxido de titanio.

Cinética de degradación y mineralización

Para determinar si el orden de la reacción es uno, se representó gráficamente el logaritmo de la concentración residual del colorante contra el tiempo acumulado, para la concentración de degradación y porcentaje de mineralización (figura 10). Las reacciones fueron de primer orden (mayor valor en el coeficiente de correlación). La reacción de primer orden dependería de la constante de degradación del colorante. Los tiempos de vida media y las velocidades de reacción fueron calculados de acuerdo con los planteamientos realizados en la ecuación de orden de reacción 1.

La figura 11 presenta el resumen del logaritmo de la concentración de degradación y logaritmo de la concentración de mineralización del amarillo con TiO_2 . En esta figuras se puede observar cómo el ensayo 7 (E7) es el que presenta mayor pendiente en las líneas rectas.

El orden de la reacción, la constante de velocidad y el tiempo de vida media para cada uno de los ensayos realizados en la concentración de degradación y de mineralización del colorante con TiO_2 se observan en la tabla 6. Según la constante de velocidad, la reacción de la concentración de degradación y la concentración de mineralización del amarillo novactive F4GL con TiO_2 más rápida fue con el E7, con un tiempo de vida medio de 36.47 y 84.51 minutos, respectivamente.

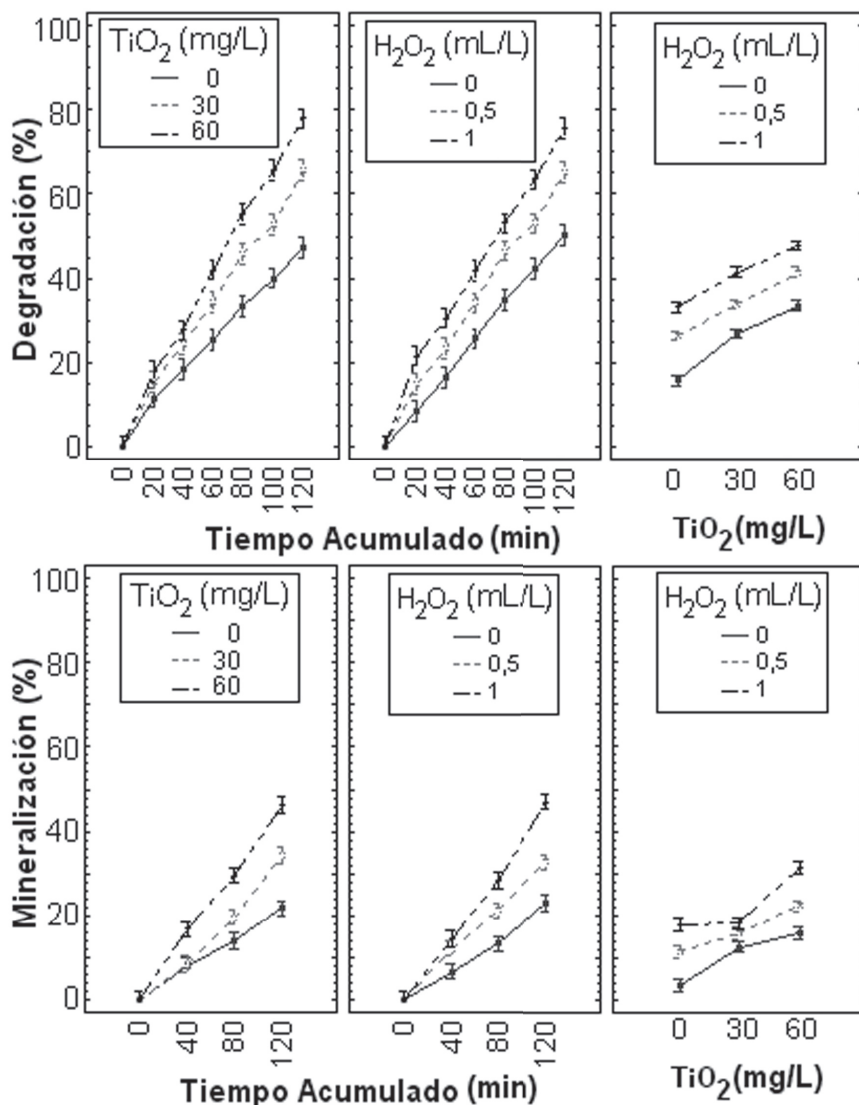


Figura 9. Porcentaje de mineralización y degradación frente a tiempo en minutos, TiO₂ y H₂O₂

Fuente: elaboración propia.

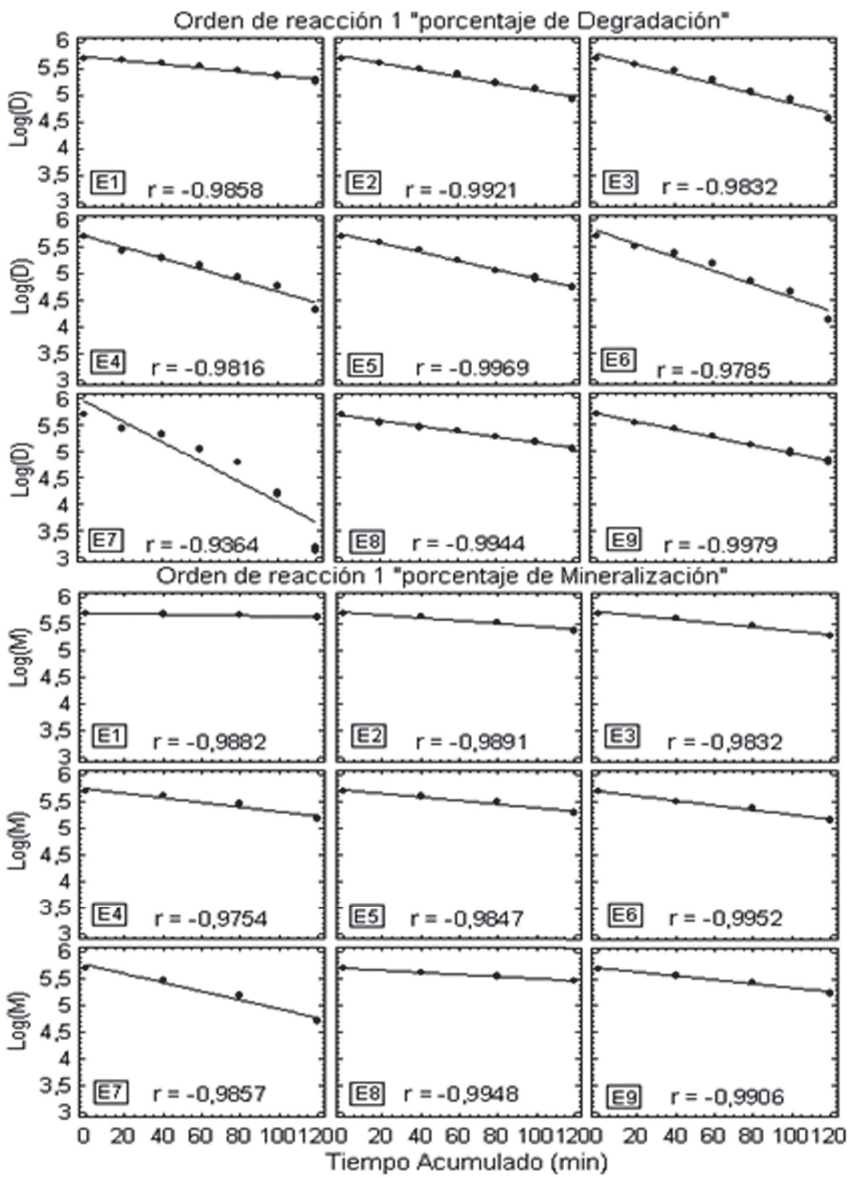


Figura 10. Gráficas de reacción orden 1, para la concentración de degradación y porcentaje de mineralización del colorante

Fuente: elaboración propia.

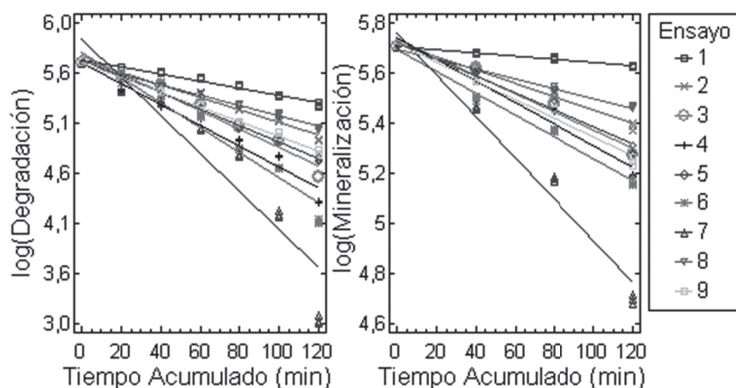


Figura 11. Resumen de gráficas de reacción orden 1, para la degradación y mineralización del colorante con TiO_2 .

Fuente: elaboración propia.

Tabla 6. Orden de reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media para la degradación y mineralización del colorante con TiO_2 .

	Ensayo	Orden de la reacción	Constante de velocidad (min^{-1})	Correlación	Tiempo de vida media (min)
Degradación (%)	E1	1	0,0073	-0,9979	94,93
	E2	1	0,0035	-0,9858	198,00
	E3	1	0,0063	-0,9921	110,00
	E4	1	0,0091	-0,9832	76,15
	E5	1	0,0104	-0,9816	66,63
	E6	1	0,0082	-0,9969	84,51
	E7	1	0,0190	-0,9785	36,47
	E8	1	0,0124	-0,9364	55,89
	E9	1	0,0051	-0,9944	135,88
Mineralización (%)	E1	1	0,0006	-0,9882	1155,0
	E2	1	0,0026	-0,9891	266,54
	E3	1	0,0035	-0,9832	198,00
	E4	1	0,0042	-0,9754	165,00
	E5	1	0,0033	-0,9847	210,00
	E6	1	0,0043	-0,9952	161,16
	E7	1	0,0082	-0,9857	84,51
	E8	1	0,0019	-0,9948	364,74
	E9	1	0,0037	-0,9906	187,30

Diseño factorial 3^3

Con la metodología de la pendiente ascendente se obtuvieron los valores de los factores que optimizan la variable respuesta en cada porcentaje desde 50 hasta 100%. La combinación de TiO_2 , H_2O_2 y el tiempo que genera el máximo del porcentaje de degradación y de mineralización se presentan en la tabla 7. La superficie de respuestas para las variables dependientes estudiadas se presenta en la figura 12.

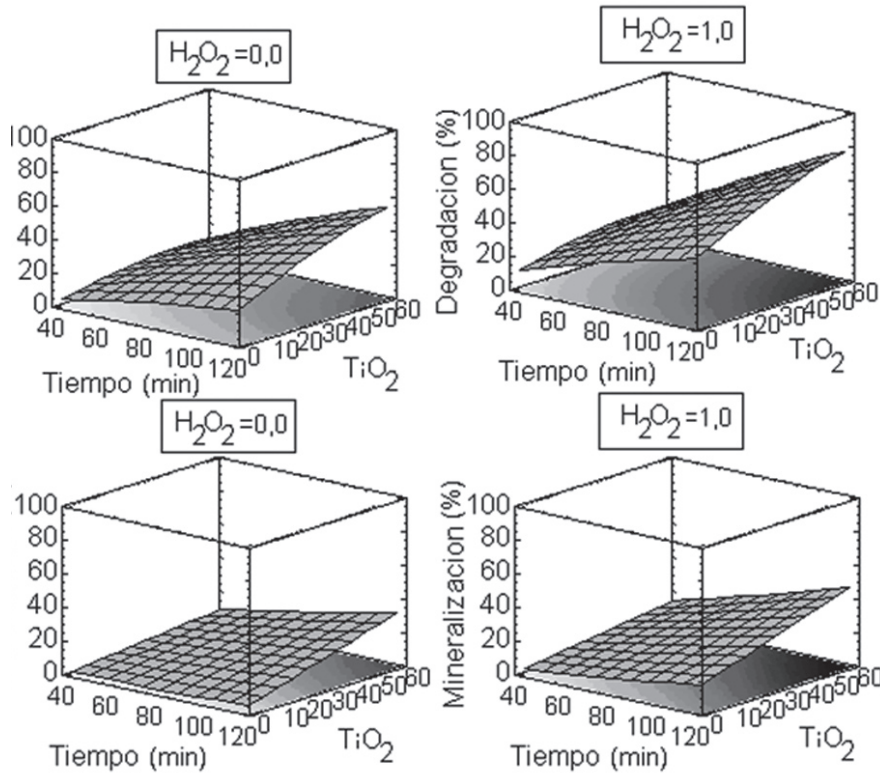


Figura 12. Superficies de respuesta que relacionan TiO_2 , H_2O_2 y tiempo del colorante.

Fuente: elaboración propia.

El máximo porcentaje de degradación se estabiliza en TiO_2 , H_2O_2 y el tiempo después de 70%; respecto al porcentaje de mineralización, éste permanece constante en las variables TiO_2 , H_2O_2 y tiempo constante, desde 50%.

Tabla 7. Combinación de TiO_2 , H_2O_2 y tiempo

Variables	Mínimo	Máximo	Degradación (%)					
			50	60	70	80	90	100
Tiempo	40,0	120,0	78	113	120	120	120	120
TiO_2	0,0	60,0	60	43	52	60	60	60
H_2O_2	0,0	1,0	0.98	0.63	0.76	1	1	1
Variables	Mínimo	Máximo	Mineralización (%)					
			50	60	70	80	90	100
Tiempo	40,0	120,0	120	120	120	120	120	120
TiO_2	0,0	60,0	60	60	60	60	60	60
H_2O_2	0,0	1,0	1	1	1	1	1	1

Conclusiones

Al aumentar la concentración del fotosensibilizador, se incrementaron la degradación y la mineralización de los colorantes estudiados, lo que ratifica que el aumento del fotosensibilizador permite que existan más sitios activos para generar radicales hidroxilos y, por ende, mayor porcentaje de degradación y mineralización.

La presencia de peróxido de hidrógeno favorece la generación de radicales hidroxilo, los cuales son fuertemente oxidantes y permiten la degradación y el rompimiento de las moléculas que componen los compuestos recalcitrantes de los colorantes.

A medida que se prolonga el tiempo de exposición e irradiación del colorante, se incrementa el porcentaje de remoción del mismo, debido al intervalo de tiempo en el cual se desarrollan las reacciones de oxidación y reducción de compuestos en los procesos de oxidación avanzada.

Comparando la fotocatalisis para el colorante amarillo novactive F4GL (FeCl_3 y TiO_2), se concluye que el colorante degrada y mineraliza más rápidamente con el FeCl_3 ; esto sucedió en el ensayo E7 (60 mg/L FeCl_3 y 1.0 mL/L de H_2O_2), donde se obtuvo un porcentaje de degradación del 100% y un porcentaje de mineralización del 70.1%. En este mismo experimento se obtuvieron los mejores resultados para la degradación y mineralización del colorante con el TiO_2 .

Referencias bibliográficas

1. PEÑUELA MESA, Gustavo Antonio. Fotólisis y fotodegradación sensibilizada con Fe^{3+} y TiO_2 de pesticidas en aguas naturales. Barcelona, 1998, 149p. Tesis doctoral

- (Química Analítica del Medio Ambiente y de la Polución). Universidad de Barcelona. Departamento de Química analítica.
2. GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando. Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, 2003, 220p. Tesis (Magister en Ingeniería Ambiental). Universidad de Antioquia. Ingeniería Ambiental.
 3. GARCÉS G., Luis F., y otros. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En: revista Lasallista de investigación. Corporación Universitaria Lasallista. Vol. 1. No. 1 (jun. 2004); p. 83-92.
 4. MALATO RODRÍGUEZ, Sixto et al. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. Madrid : Ciemat, 2001; 189 p.
 5. PORRAS, Paula et al. Tratamiento de los desechos líquidos de la facultad de ingeniería por medio de Fotocatálisis. En : Revista facultad de ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín. No. 21 (dic. 2000); p.11-18.
 6. FRANCO C., Alexander y ORTIZ, Natalia. Manejo y tratamiento de los residuos líquidos de la facultad de ingeniería. En: revista facultad de ingenierías. Universidad de Antioquia. Medellín, departamento de Ingeniería química. 2000. 226 p.
 7. LIU, G., et al. Photooxidation pathway of sulforhodamine-B. dependence on the adsorption mode on TiO_2 exposed to visible light radiation. En: Environmental science & technology. Vol. 34 (2000); p. 3982-3990.
 8. GÓMEZ, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No. 371; (sep. 2000); p. 211-216.
 9. VIDAL, A. et al. Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes cianurados. En : ingeniería química. Madrid. No 375 (ene. 2001); p.161-165.
 10. VIDAL, A. et al. Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de afluentes: aplicaciones al tratamiento de aguas de lavado conteniendo plaguicidas. En: ingeniería química. Madrid. No 386 (enero 2002); p106-111.
 11. BUMPUS, Jhon. Et al. Remediation of water contaminated with an azo dye: an undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. En: Journal of Chemistry Education. Vol 76. No. 12, December, 1999.
 12. PEÑUELA M., Gustavo. Destoxificación solar de aguas mediante Fotocatálisis o fotosensibilización. En Revista facultad de ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín. No 19 (dic. 1999).
 13. LAZLO, Joseph. Regeneration of azo-dye. Saturated sellulosic anion exchange resin by burkholdeara cepacia anaerobic dye reduction. En: Environmental science & technology. No. 34; (ene. 2000); p. 167-172.
 14. LI, X.Z. y LI, F.B. Study of Au/Au^{3+} - TiO_2 photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wasterwater treatment. En: Environmental science & technology. No. 35 (2001); p. 2381-2387.
 15. BEKBOLET, M. And BALCIOGLU, I. Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO_2 dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion. En: Water Science & Technology. Vol. 34. No. 9. p. 73-80. 1996.

16. FRANCO, A. et al. Fotocatálisis de Hg^{2+} y Cr^{6+} en aguas residuales. En: Revista Facultad de Ingeniería. U de A. No. 24. p 7-13, Diciembre, 2001.
17. MALATO, S., et al. Low concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentrating solar collector. En: Water Science & Technology. IAWQ. Vol. 35. No. 4. p 157-164. 1997.
18. LI and Y., X.Z. y Zhao., G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. En: Water Science & Technology. IAWQ. Vol. 39. No. 10-11. p 249-255, 1999.
19. HALMANN, Martín M. Photodegradation of water pollutants. CRC Press. New York. 2000.
20. PERALT Z., Patricio, et al. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation enzymatic and photochemical processes. En: Chemosphere. Vol. 38. No. 4. p 835-852, 1999.
21. ZHAO, Wei, et al. Photodegradation of Sulforhodanine-B dye in platinumized titania dispersions under visible light irradiation: Influence of Platinum as a functional co-catalyst. En: The Journal of physical chemistry. Vol. 16. No. 16, p 5022-5028. Mayo, 2002.
22. GULYAS, h. et al. Experiences with solar application of photocatalytic oxidation for dye removal from a model textile industry wastewater. En: Water Pollution VI. Modelling, Measuring and Prediction. Editorial C.A. Brebbia. p 153-165, 2001.
23. PÉREZ, L., y otros. Degradación de desechos de laboratorio mediante fotocátalisis solar. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. México, 2001.
24. NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. In : Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 20, No. 40. 31 (mar. 2005); p.1-26.
25. MANSILLA, H. et al. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. En: CYTED VII-G. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. La Plata, Argentina : CYTED VII-G, 2001. p. 60-84.
26. TELLO RENDON, Erick Danilo. Optimización de tecnologías fotocatalíticas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio. Las Palmas de Gran Canaria, 2000, 333p. Tesis doctoral. Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
27. GALINDO, Catherine; BARD, Allen J. And KISPERT, Lowell D. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , and VIS/ TiO_2 . Comparative mechanistic and kinetic investigations. In: Journal of Photochemistry and Photobiology. Vol. 130, No.1. (jan. 2000); p: 35-47.
28. POZZO, R.L. et al. Radiation extinction of slurried TiO_2 as a function of mechanical action and ionic composition of the suspending media: a key factor in the photocatalytic efficiency. In: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 38, No. 1 (jul. 2002); p: 61-69.
29. GRZECHULSKA, J. and WALDEMAR, A. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. In: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 36, No. 1 (feb. 2002); p: 45-51.

30. STOCK, N.L. et al. Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation. In: *Environmental Science and Technology*. Vol. 34, No. 9 (2000); p. 1747-1750.
31. Gulyas, H. et al. Experiences with solar application of photocatalytic oxidation for dye removal from a model textile industry wastewater. En: *WATER POLLUTION*. (6 : 2001 : Southampton). *Water pollution VI. Modelling, Mearuring and Prediction*. Southampton : Hrsg; Brebbia; WIT Press, 2001. p. 153-165.
32. INCE., N.H. and TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. In: *Water Science and Technology*. Vol. 10, No. 1. (1999); p.183-190.
33. BUMPUS, Jhon et al. Remediation of water contaminated with an azo dye: an undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. In : *Journal of Chemistry Education*. Vol. 76, No. 12 (dec. 1999); p.1680-1683.