

Elaboración de películas de TiO₂ por sedimentación para el pos-tratamiento de un efluente anaeróbico generado en un relleno sanitario

A. Arango-Parrado, D. Rivera-Calvo, M.M. Martínez-Salgado, A.K. Carrascal-Camacho, A.M. Pedroza-Rodríguez*
*Departamento de Microbiología. Grupo de Biotecnología Ambiental e Industrial. Pontificia Universidad Javeriana
 Carrera 7 No 43-82 Bogotá. Colombia*

A.B. Soto-Guzmán, C. Falcony-Guajardo
*Departamento de Física,. CINVESTAV-IPN
 Avenida Instituto Politécnico Nacional 2508. México D.F. México*

R. Rodríguez-Vázquez
*Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, CINVESTAV-IPN
 Avenida Instituto Politécnico Nacional 2508. México D.F. México
 (Recibido: 21 de enero de 2009; Aceptado: 16 de mayo de 2009)*

Se elaboraron películas de TiO₂ sobre vidrio empleando sedimentación bajo condiciones de acidez para evaluarlas a escala de laboratorio en la remoción de DQO, color y coliformes fecales presentes en un lixiviado pre-tratado por digestión anaeróbica. De acuerdo con los resultados de la prueba ANOVA para el diseño factorial 2², la interacción de X₁ (Número de ciclos de crecimiento asociados con sedimentación) y X₂ (Tiempo de reposo del TiO₂) no tuvo un efecto significativo sobre los miligramos de TiO₂ adheridos ($p = 0.138$). Sin embargo, el factor X₁ en su nivel alto (Dos ciclos compuestos por: 2 etapas de sedimentación de 1 h y 2 calcinaciones de 1 h a 450 °C) sí tuvo un efecto significativo ($p < 0.0001$) adhiriéndose 7.42 mg/cm² de TiO₂. Las películas presentaron una superficie rugosa, granular y con pequeñas fracturas. Con respecto al patrón de difracción de las películas de TiO₂ se observaron las fases rutilo (110), (101) y anatasa (101), (200), (211) y (004), las cuales se intensificaron después del tratamiento térmico. En las curvas de remoción se obtuvo 26 %, 40 % y 60 % de decoloración, remoción de DQO e inactivación de coliformes fecales respectivamente a las 12 h.

Palabras claves: Películas de TiO₂; Fotocatálisis; Lixiviados; Color; Demanda química de oxígeno y coliformes fecales

Films of TiO₂ were deposited over glass substrates using sedimentation under acidity conditions in order to evaluate in laboratory conditions the COD, colour and faecal coliforms removal in pre-treated leaching for anaerobic digestion. In agreement with the ANOVA results of factorial design 2², the interaction of X₁ (Number of cycles of growth associated with sedimentations) and X₂ (Steeping time of the TiO₂) did not have a significant effect on the glass adhered milligrams of TiO₂ ($p = 0,138$). Nevertheless, X₁ factor in its high level (Two cycles made up of: 2 sedimentations of 1 h and 2 calcinations of 1 h to 450 °C) results in a significant effect ($p < 0.0001$) adhering 7.42 mg/cm² of TiO₂ on the glass substrate. The films displayed a rough, irregular surface and presented small fractures. The X-ray diffractograms of these were TiO₂ films showed the presence of the phases rutile (110), (101) and anatase (101), (200), (211) and (004), which intensified after the heat treatment. In the photocatalytic curves the results were 26 %, 40 % and 60 % the colour, COD and faecal coliforms removal respect at 12 h.

Keywords: TiO₂ films; Photocatalysis; Colour removal; Chemical oxygen demand and faecales coliforms

1. Introducción

Los lixiviados generados en los rellenos sanitarios son los líquidos producidos por la degradación anaerobia de la materia orgánica. La composición de los mismos depende del tiempo de residencia, el grado de compactación y la degradación de los residuos llevada a cabo por consorcios microbianos anaeróbicos [1]. Este residual representa un grave problema de contaminación, ya que puede llegar a fuentes naturales que abastecen a comunidades, ganado y cultivos, convirtiéndose en una fuente de diseminación de infecciones gastrointestinales ó parasitosis para los consumidores primarios y secundarios [2]. Los tratamientos biológicos implementados para la depuración de los lixiviados, se enfocan con excelentes resultados en la reducción de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅),

demandada química de oxígeno (DQO), sólidos suspendidos totales, nitrógeno, fósforo, grasas y aceites [3]. No obstante, presentan deficiencias en cuanto a la remoción de color y microorganismos patógenos. Por esta razón, es importante valorar procesos complementarios y no convencionales que permitan la disminución de estos parámetros de tal forma que se logre el cumplimiento de lo estipulado en diversas legislaciones como la Colombiana (Decreto 1594 de 1984) y la Norma Oficial Mexicana (NOM- ECOL-003) [4,5].

Una posibilidad es la implementación de procesos de oxidación avanzada (POAs) como fotocatálisis con TiO₂; la cual se basa en la generación de los pares reactivos $h^+/\cdot e^-$ en la banda de valencia y en la banda de conducción una vez el óxido semiconductor es excitado con una fuente de energía que iguala ó supera el ancho de banda de

Tabla 1. Diseño Factorial 2² Selección de las condiciones para la elaboración de películas de TiO₂

Tratamientos	Factor X ₁ El número de ciclos de crecimiento asociados con la sedimentación de las partículas de TiO ₂	Factor X ₂ Tiempo en horas de reposo del TiO ₂ bajo condiciones de acidez	Variable dependiente TiO ₂ depositado (mg/cm ²)
1	-1	-1	3.56 ± 0.51 DS
2	+1	-1	7.42 ± 1.1 DS
3	-1	+1	3.7 ± 0.8 DS
4	+1	+1	5.6 ± 1.3 DS
Factor X ₁	Nivel bajo (-1) Un ciclo sedimentación 1 h, calcinación 1 h a 450 °C Nivel alto (+1) Dos ciclos sedimentación de 1 h y 2 calcinaciones de 1 h a 450 °C		
Factor X ₂	Nivel bajo (-1) TiO ₂ acidificado con HNO ₃ y reposado por 1 h a temperatura de 15 °C Nivel alto (+1) TiO ₂ acidificado con HNO ₃ y reposado por 6 h a temperatura de 15 °C		

energía prohibida del TiO₂ (GAP). Tanto el electrón promovido como el hueco fotogenerado pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas tales como agua, ión hidróxido (OH⁻), compuestos orgánicos y oxígeno [6].

Los huecos fotogenerados pueden oxidar directamente el compuesto orgánico adsorbido a la superficie del semiconductor ó podrían primero oxidar el agua adsorbida formando radicales hidroxilo, los cuales difunde en el medio acuoso y oxidan el compuesto orgánico ó inactivan los microorganismos. En la etapa reductiva los electrones fotogenerados son transferidos a un aceptor primario como el oxígeno (O₂), generando una reducción para formar el radical aniónico superperóxido (O^{·-}_{2(ads)}), que continua reduciéndose hasta dianión peróxido (O²⁻_{2(ads)}). Alternativamente, una secuencia de protonación-reducción-protonación genera peróxido de hidrógeno (H₂O₂), que puede contribuir a la degradación de los compuestos, bien sea actuando como aceptor directo de electrones o como fuente indirecta de radicales hidroxilo [6]. El éxito del dióxido de titanio en el tratamiento de aguas residuales no solo se debe a sus propiedades físicas y químicas sino que también depende de factores como la cantidad de titanio utilizada, la cristalinidad del material y la forma como se coloca en contacto con el afluente a tratar. Por consiguiente la elaboración de películas sobre diferentes sustratos tiene gran relevancia, ya que al inmovilizar el óxido semiconductor se elimina la etapa de recuperación del mismo y se puede reutilizar por varios ciclos [7,8,9, 14]. El objetivo de este trabajo fue elaborar películas de TiO₂ USP sobre vidrio, empleando un método de sedimentación bajo condiciones de acidez (pH 1.3), para evaluarlas a escala de laboratorio en la remoción de DQO, color y coliformes fecales presentes en un lixiviado pre-tratado en reactor anaeróbico, como tratamiento complementario en búsqueda de mejorar las características del efluente final.

2. Desarrollo experimental

2.1. Elaboración de películas de TiO₂

Se empleó TiO₂ USP (campota Ltda), el cual tiene una proporción aproximada de las fases anatasa/rutilo de 70:30. Las soluciones de trabajo se elaboraron mezclando 1 g de TiO₂ con 100 mL de agua destilada y 500 µL de HNO₃ para obtener un pH de 1.3; se prepararon dos lotes diferentes el primero se dejó en reposo 1 h y el segundo 6 h antes producir la películas. Como sustratos se emplearon láminas de vidrio de 2.5 x 3.7 cm, las cuales fueron lavadas y desengrasadas por sonicación en ciclos independientes de agua destilada, acetona, etanol y agua destilada, por 15 min cada uno [10].

Para la selección de las condiciones de elaboración de las películas de TiO₂ se llevó a cabo un diseño factorial 2². Los factores evaluados fueron: El número de ciclos de crecimiento asociados con la sedimentación del TiO₂ (factor X₁) y el tiempo de reposo de la solución de TiO₂ bajo condiciones de acidez (factor X₂). Como variable de respuesta se determinó los mg/cm² de TiO₂ adheridos al vidrio [11] (ver tabla I). Las películas se elaboraron sumergiendo los sustratos en las dos soluciones de TiO₂ o factor X₂ y en cada una de ellas los vidrios estuvieron por 1 h, posteriormente fueron secadas en horno a 100 °C y calcinadas por 1 h a 450 °C. Este protocolo se realizó por un ciclo y dos ciclos para ser considerados como los niveles -1 y +1 del factor X₁. La cantidad de TiO₂ depositado en cada ciclo, se obtuvo por la diferencia entre los pesos de las láminas con TiO₂ adherido y los pesos de las láminas solas [11].

El análisis de datos se realizó usando los programas SAS 9.0 para Windows y Desing Expert 6.0; los resultados fueron tratados con un modelo empírico el cual relaciona las respuestas cuantificadas con los factores evaluados y sus respectivos niveles. Para un diseño de dos factores el modelo de primer orden utilizado fue:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (1)$$

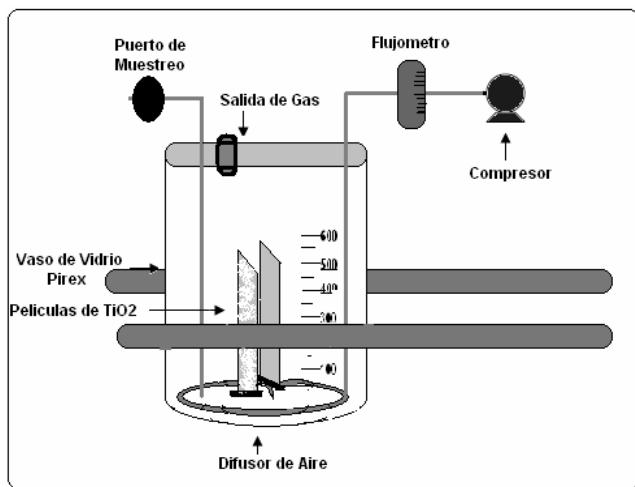
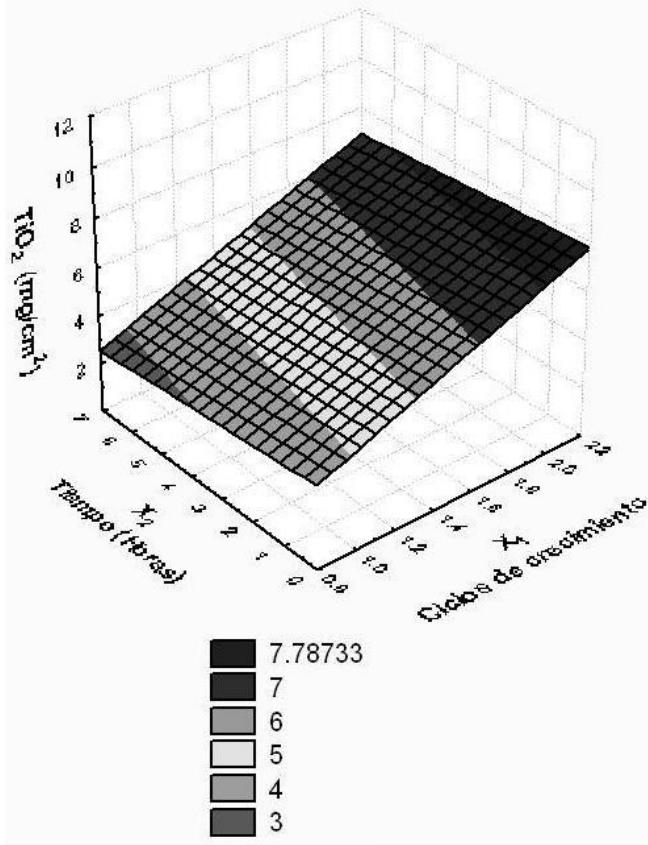
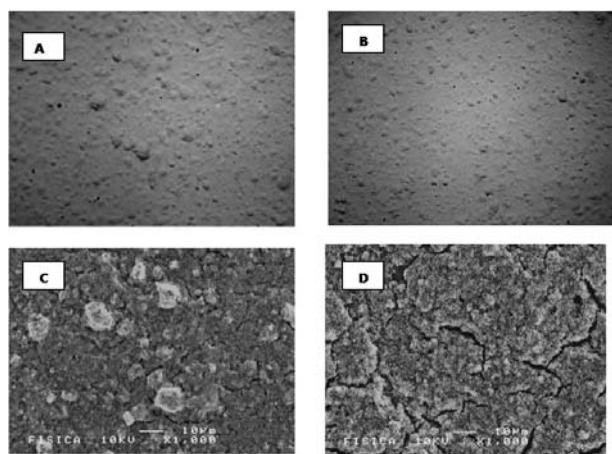


Figura 1. Reactor fotocatalítico de 1 L.

$$\text{mg/cm}^2 \text{ TiO}_2 = + 5.18 + 1.5X_1 - 0.32X_2 - 0.38X_1X_2$$

$$CV = 20, R^2 = 0.5$$

Figura 2. Efecto del número de ciclos de crecimiento asociados con la sedimentación del TiO_2 (X_1) y el tiempo de reposo del TiO_2 preparado bajo condiciones de acidez con HNO_3 (X_2).Figura 3. Vista anterior de las películas de TiO_2 sin tratamiento térmico (A) y con tratamiento térmico por 1 h a 450°C (B) observadas en estereoscópico con aumento de 10x. Microscopía electrónica de barrido con aumento de 1000x sin tratamiento (C) y con tratamiento térmico por 1 h a 450°C (D).

Donde y , corresponde a la variable dependiente; b_0 es el intercepto, b_1 , b_2 y b_{12} son los coeficientes lineales y X_1 X_2 son los factores ó variables independientes.

2.2. Caracterización de las películas

La superficie y morfología de las películas se observó empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300. Adicionalmente se realizó un análisis de difracción de rayos X por la técnica de ángulo rasante con un ángulo de incidencia de 1.5 grados, empleando un difractómetro de rayos X Siemens D-500 [10].

2.3. Actividad fotocatalítica

La pruebas de actividad fotocatalítica se realizaron empleando tres reactores cilíndricos de vidrio con un volumen total 1 L, los cuales fueron operados al 80 % de su capacidad (0.8 L). Cada uno de ellos tenía un difusor de vidrio poroso (3 mm de diámetro) para mantener una aireación constante de 1 L/min. Externamente se instalaron dos lámparas de 15 W cuya emisión fue de 254 nm. Para cada reactor se elaboraron 6 películas de TiO_2 más grandes con un área de 45 cm^2 (63.2 mg/cm^2 de TiO_2) y se colocaron paralelas a las paredes del vaso a una distancia de las lámparas de 7 cm (figura 1).

Las curvas de fotocatálisis se realizaron valorando dos tipos de lixiviados ó efluentes pre-tratados en reactor anaeróbico. Se identificaron como lixiviado de alta carga (IAC: 10.000 mg/L de DQO, 25 mL/L/h SS, pH 8.3 y 123 NMP/mL de coliformes fecales) y lixiviado de baja carga (IBC: 2.579 mg/L de DQO, 0.5 mL/L/h SS, pH 8.3 y 131 NMP/mL de coliformes fecales). Los muestreos se realizaron cada 2 h por 14 h, para determinar el porcentaje de remoción de DQO [12], porcentaje de decoloración [12] y porcentaje de inactivación de coliformes fecales [13].

3. Resultados y discusión

3.1. Diseño factorial 2²

De acuerdo con los resultados de la prueba ANOVA la interacción del factor X_1 y X_2 no tuvo un efecto significativo sobre los miligramos de TiO_2 depositados ($p=0.138$). Sin embargo, el factor X_1 (Número de ciclos) en su nivel alto si tuvo un efecto significativo sobre la variable dependiente ($p<0.0001$) lográndose depositar 7.42 mg/cm^2 de TiO_2 sobre las láminas de vidrio al realizar dos ciclos completos de sedimentación/calcalción y empleando la solución de titanio reposada por 1 h a 15°C (figura 2). Por tanto la variable dependiente pudo ser predicha por la ecuación de primer orden que se presenta a continuación:

$$\text{TiO}_2 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} = +5.18 + 1.5x_1 - 0.33x_2 - 0.38x_1x_2 \quad (2)$$

Las razones por la cuales al implementar este protocolo se favoreció la sedimentación del TiO_2 se pueden atribuir a dos factores. El primero hace referencia a la adición de ácido nítrico en la preparación del reactivo, este aditivo disminuyó el pH de la solución a 1.3 obteniendo un valor más bajo que el pH de carga cero del TiO_2 (pH 6.2), determinando que el TiO_2 se cargara positivamente por la adsorción de protones y fuera atraído por el sustrato cargado negativamente [10]. La segunda se relaciona con el número de ciclos de sedimentación ya que con el primero se formó una capa de TiO_2 que pudo actuar como base para la segunda y esta sería realmente la que estuvo implicada en el proceso photocatalítico. Adicionalmente la compactación y adherencia entre capas se favoreció por el tratamiento térmico de 1 h a 450°C .

3.2 Caracterización de las películas

En la figura 3 se presentan las películas de TiO_2 obtenidas a partir de la combinación (+1-1), sin tratamiento y con tratamiento térmico de 1 h a 450°C . La película que no fue sometida a calcinación presentó una superficie rugosa, irregular, porosa y se formaron algunos agregados de TiO_2 de aproximadamente $11.6 \mu\text{m} \pm 0.5$ de diámetro (figuras 3a, 3c). Con respecto a la película con tratamiento térmico se observó que la superficie continuo siendo rugosa, disminuyó la porosidad por la posible compactación del material, no se observaron agregados y el tamaño de las fracturas aumentó considerablemente (figura 3b, 3d). Esta morfología pudo ser generada por la sedimentación lenta, ya que la deposición del TiO_2 se fue dando gradualmente a medida que las partículas iban sedimentando sobre el sustrato y no es controlado por ningún factor externo como un campo eléctrico ó fuente de radiofrecuencia.

La figura 4 muestra el patrón de difracción de una película sin tratamiento térmico (A) y con tratamiento (B) después de dos ciclos completos de crecimiento, en las cuales se observan los picos 27.4° , 36.08° , 25.28° , 37.80° ,

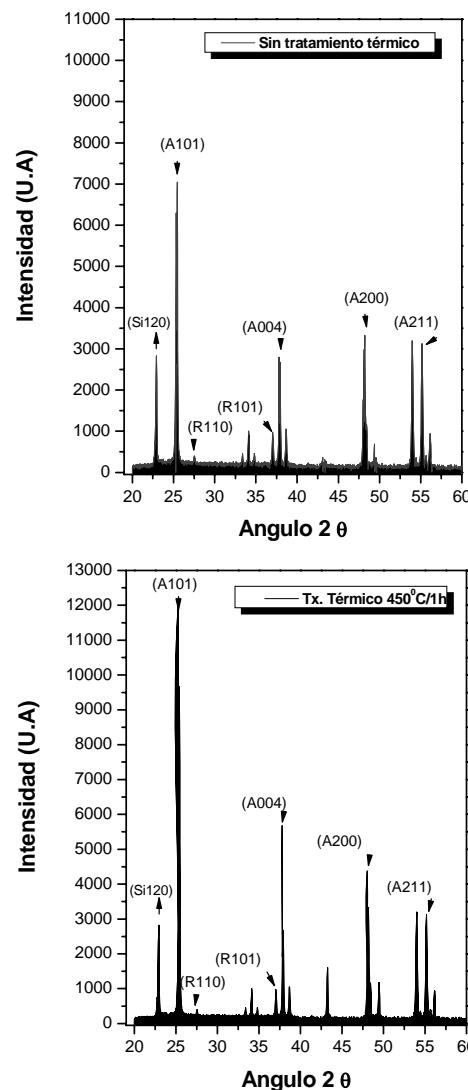


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X para las películas de TiO_2 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 1 h a 450°C .

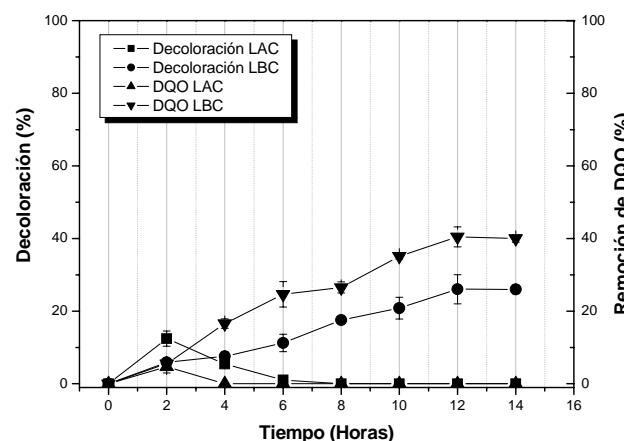


Figura 5. Porcentaje de decoloración y remoción de DQO para lixiviado de alta carga (LAC) y lixiviado de baja carga (LBC). Tiempo 12 h, aireación 1 L/min, pH 8.2.

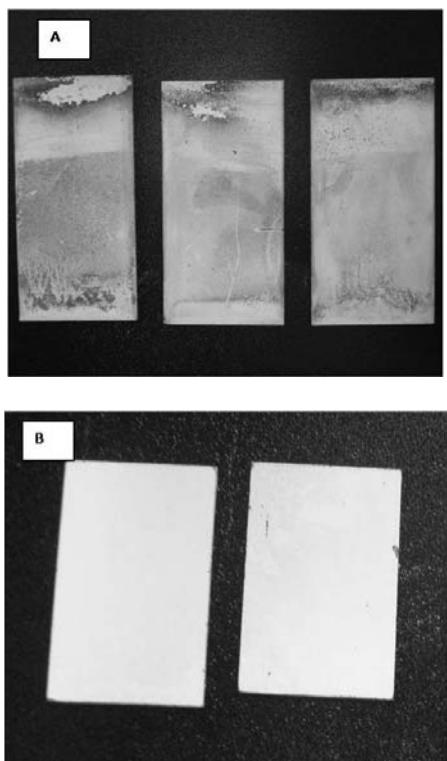


Figura 6. Películas de TiO_2 pos tratamiento del lixiviado de baja carga LBC (A). Películas de TiO_2 pos tratamiento del lixiviado de alta carga LAC. Tiempo 12h, aireación 1 L/min, pH 8.2.

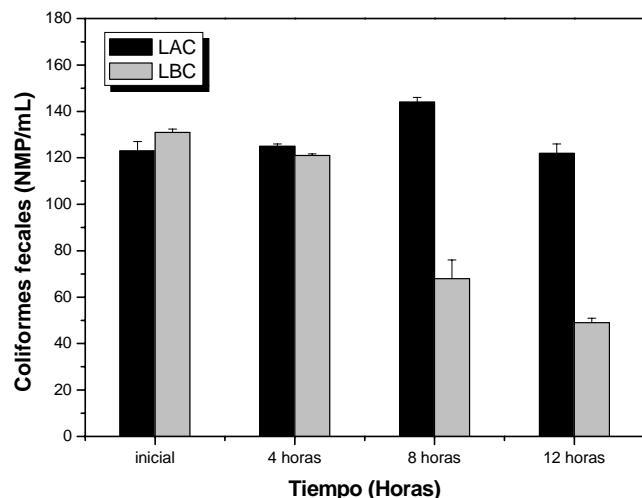


Figura 7. Inactivación fotocatalítica de coliformes fecales en el lixiviado al baja carga y alta carga. Tiempo 12 h, aireación 1 L/min, pH 8.2.

48.94°, 55.06°, que corresponde respectivamente a los planos (101), (110) para rutilo y (101), (004), (200) y (211) para anatasa. Adicionalmente se observan un pico 22.4° que corresponde al plano (120) de silicio. En las dos películas se observaron patrones similares sin embargo, cabe destacar que con el tratamiento térmico mejoró la cristalinidad de la película por que la intensidad de las fases expresada en unidades arbitrarias incremento notoriamente.

El efecto positivo del tratamiento térmico sobre las películas de TiO_2 ha sido reportado por varios autores quienes demostraron que el incremento de la temperatura de 35 °C a 500 °C favoreció la cristalinidad de las películas crecidas por RF-Magnetron Sputtering, ya que se obtuvieron picos 25.31° y 48.01° que corresponde a los planos (101) y (200) de anatasa [15]. Otros autores prepararon películas de TiO_2 por deposición anódica a partir de precursores amorfos, los cuales fueron transformados a formas cristalinas por la calcinación de las películas a 450 °C por 1 h [16]. La intensificación de la fase anatasa también fue reportada al someter películas elaboradas por sol-gel (75 °C) a un proceso de calcinación de 400 °C por 2 h [17].

El interés por la fase anatasa en las películas que se utilizan para remoción de contaminantes radica en que esta fase tiene una energía de banda prohibida igual a 3.23 eV valor más elevado que para el rutilo (3.02 eV), determinando que el proceso de recombinación electrón-hueco sea menor y por lo tanto las especies reactivas

podrían estar disponibles por mayor tiempo favoreciendo la transformación de los contaminantes presentes en el agua residual [18].

3.3. Actividad fotocatalítica

Para evaluar el efecto de la carga inicial de la materia orgánica y la concentración de sólidos sedimentables sobre la actividad fotocatalítica de las películas se trabajó con dos tipos de lixiviados. En las curvas con lixiviado de alta carga (LAC), no se observó remoción de color, DQO y la inactivación de coliformes fecales no superó el 10 % (figura 5). Demostrando que elevadas concentraciones de materia orgánica y sólidos totales afectaron negativamente la eficiencia del sistema, posiblemente porque la adsorción del material carbonáceo sobre el TiO_2 bloqueo los sitios activos formándose una capa oscura en ciertas zonas de las películas (figura 6a). Adicionalmente los sólidos impidieron el paso de la luz ultravioleta responsable de la excitación del óxido semiconductor. Este fenómeno fue reportado por Pintar *et al.*, 2001 quienes emplearon aguas residuales sin sedimentación primaria y observaron una disminución en los porcentajes de remoción atribuida específicamente a los sólidos que se adsorbieron sobre el TiO_2 [19].

Por el contrario con el lixiviado de baja carga (LBC) se obtuvo una remoción progresiva alcanzando valores del 26 % 40 % y 60 %, de decoloración, remoción de DQO e inactivación de coliformes fecales (46 NMP/mL)

respectivamente a las 12 h de tratamiento. Al finalizar las curvas de remoción, las películas de TiO₂ no presentaron zonas oscura asociadas con la adsorción excesiva de materia orgánica (figuras 5, 6b, 7). La disminución en el color y la DQO pudo estar asociada con la oxidación parcial ó mineralización total de la materia orgánica de alto y bajo peso molecular [19]. Un teoría similar de mineralización fue propuesta por Pintar *et al.* (2001), quienes demostraron que el TiO₂ puede remover el 40 % del carbono orgánico total y la decoloración da una evidencia de conversión completa de los compuestos de alto peso molecular provenientes de la madera y el cartón [19].

Al comparar nuestros resultados con otros trabajos observamos que a pesar de haber utilizado un TiO₂ comercial con menor proporción de las fases anatasa/rutilo (70:30) que el Degussa P25 (80:20) los porcentajes de remoción e inactivación microbiana fueron buenos. Demostrando que este material utilizado en Colombia para industria de alimentos y cosméticos, podría ser empleado como una alternativa para la elaboración de películas, disminuyendo los costos del proceso ya que es económico y de fácil adquisición. Con respecto a la cantidad de TiO₂ aproximada que se deposito sobre los sustratos (63.2 mg/cm²) el valor es mas elevado que los 1.56 mg/cm² reportados por Pedroza y col (2007) no obstante, la remoción de los mismos parámetros fue menor, lo cual puede atribuirse al tipo de TiO₂ utilizado, la mayor complejidad del residual y el método de crecimiento de las películas. Bajo nuestras condiciones experimentales no se empleo ningún factor adicional como un campo eléctrico que favoreciera adhesión del TiO₂ al sustrato, por el contrario los otros autores emplearon un método electroforético que permitió obtener películas más delgadas gracias al control de proceso durante el crecimiento [10]. Por otro lado, Yeber *et al.* 2000 [21] evaluaron la actividad del TiO₂ depositado sobre anillos de vidrio y la remoción de DQO no supero el 58 % después de dos horas de irradiación, lo que demuestra que la cantidad de óxido semiconductor es uno de los factores operacionales más importantes para garantizar la actividad fotocatalítica.

Con respecto al comportamiento de los coliformes fecales si bien la población inicial estaba por debajo de lo que exige la normatividad Colombia y Mexicana para aguas con fines de rehúso agrícola, la inactivación fue buena ya que con 12 h de tratamiento se disminuyó de 131 NMP/mL a 49 NMP/mL (figura 7). La inactivación de estos microorganismos se podría atribuir a la formación de los radicales hidroxilos previa oxidación del agua adsorbida al TiO₂, los cuales son considerados los principales responsables del daño celular. Básicamente por que causan una lesión irreversible a nivel de membrana celular que consiste en una peroxidación de los fosfolípidos no saturados, trayendo como consecuencia la perdida de la actividad respiratoria, disminución en la fluidez y aumento de la permeabilidad. [22].

4. Conclusión

Se elaboraron películas de TiO₂ UPS utilizando la técnica de sedimentación bajo condiciones de acidez, con propiedades de composición y estructura apropiadas para la remoción de contaminantes y se obtuvo una decoloración del 26 %, 40 % de remoción de DQO y 60 % de inactivación de coliformes fecales a las 12 h, los cuales estaban presentes en un lixiviado pre-tratado por digestión anaeróbica.

Agradecimientos

Convenio de Cooperación Internacional. Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México D.F. México y Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá. Colombia.
Empresa Bioagrícola del Llano S.A. E.S.P. Villavicencio. Meta. Colombia.
Universidad de los Andes. Departamento de Química. Bogotá. Colombia.

5. Referencias

- [1]. R. Méndez, E. Borges, M. Riancho, C. Franco, G. Vallejos, B. Jiménez, G. Giacoman, Ingeniería Revista Académica, **8-2**, 163 (2004).
- [2]. R. Devera, J. Cermeno, R. Julmar, S. Blanco, A. Talia. Parasitol Latinoamérica, **58**, 100 (2003).
- [3]. M. Chavarro, J. Garces, J. Guerrero, D. Salas, Scientia et a Técnica, **30**, 404 (2006).
- [4]. Ministerio del Medio Ambiente, Decreto 1584 para aguas, **25** (1994).
- [5]. Semarnat. Norma Oficial Mexicana Ecol-003, **35** (1997).
- [6]. P. Melo, J. Fabrin-Neto, S. Gomes de Moraes, M. Assalin, N. Durán, M. Haun, Chemosphere, **62**, 1213 (2006).
- [7]. J. Pérez-Álvarez, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, Superficies y vacío, **20**, 16 (2007).
- [8]. A. Ranga Rao, V. Dutta, Solar Energy Materials & Solar Cells, **91**, 1080 (2007).
- [9]. N. Baram, D. Starosvetsky, J. Starosvetsky, M. Epshtein, R. Armon, Y. Ein-Eli, Electrochimistry Communications, **9**, 1688 (2007).
- [10]. A.M. Pedroza, R. Mosqueda, N. Vante, R. Rodríguez, Chemosphere, **67**, 801 (2007).
- [11]. D.C. Montgemery, *Diseño y análisis de experimentos*, Editorial Limusa, España (2003).
- [12]. A. E. Greenberg. L.S. Cleceri. A.D. Eaton, *APHA Standard Methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, Washington D.C (2005).
- [13]. **EPA**, *Fecal coliforms sewage sludge (biosolids) by multiple tube fermentation using lauryl tryptose sulfate and EC medium*, Washington D.C (2006).
- [15]. S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, Electrochimica Acta, **49**, 3325 (2004).
- [16]. H. Natsuhabaa, K. Matsumotoa, N. Yoshidaa, T. Itohb, S. Nonomuraa, M. Fukawac, K. Sato, Solar Energy Materials & Solar Cells, **90**, 2880 (2006).
- [17]. K. Wessels, M. Maekawa, J. Rathousky, T. Yoshida, M. Wark, T. Oekermann, *Microporous and Mesoporous Material*, **111**, 61 (2008). [17] C.H. Ao, M.K.H. Leung, C.W. Lam, Y.C.

- Leung, L.P. Vrijmoed, W.C. Yam, S.P. Ng, Chemical Engineering Journal, **129**, 159 (2007).
- [18].K. Yoon, J. Noh, CH. Kwon, M. Muhammed, Materials and Chemical Physics, **95**, 83 (2006).
- [19].A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, Applied Catalysis B: Environmental, **31**, 290 (2001).
- [20].N. Chang, M. Shih, G. Cheng, A. Chao, Chemosphere, **56**, 1017 (2004).
- [21].M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, E. Dur, H. Mansilla, Chemosphere, **41**, 1197 (2000).
- [22].A.G. Rincón, C. Pulagarrín. Applied Catalysis B: Environmental, **49**, 112 (2004).