
Degradación de rojo congo en un fotorreactor tubular de tecnología excimer. Estudio cinético

M.D. Murcia*, M. Gómez, S. Ortega, A.M. Hidalgo, E. Gómez, J.L. Gómez
Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Químicos,
Bioquímicos y de Membrana, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia, Spain.

Degradació de vermell congo en un fotoreactor tubular de tecnologia excimer. Estudi cinètic

Degradation of congo red in a exciplex flow-through photoreactor. Kinetic study

Recibido: 5 de febrero de 2014; revisado: 10 de abril de 2014; aceptado: 25 de abril de 2014

RESUMEN

Como ampliación al estudio realizado sobre la fotodegradación de rojo congo con lámparas discontinuas de tecnología excimer de XeBr, KrCl y Cl₂, en este trabajo se ha estudiado la fotodegradación de dicho colorante mediante un fotorreactor continuo de KrCl, con recirculación, con H₂O₂ y con reactivo Fenton. Del estudio de la influencia de las condiciones de operación, se han seleccionado los valores de caudal y de concentración inicial de rojo congo óptimos para su degradación. Adicionalmente, se ha comprobado que la degradación de rojo congo mejora al aumentar la cantidad de H₂O₂ adicionada al medio hasta una relación molar H₂O₂: rojo congo de 75:1 a partir de la cual ya no aumenta más. Además, la fotodegradación de rojo congo también se ve favorecida al aumentar la concentración de Fe²⁺ al utilizar el reactivo Fenton.

El modelo modificado de pseudo primer orden propuesto previamente se ha aplicado a este tipo de reactor. Del ajuste del modelo, se ha obtenido la tendencia de la constante de velocidad (k), para las diferentes series experimentales. Además, los valores calculados con el modelo para la conversión de rojo congo se han comparado con los experimentales, obteniéndose un buen ajuste lineal. Finalmente, se ha realizado un análisis ANOVA confirmando la validez del modelo.

Palabras clave: Rojo congo; modelo cinético; fotodegradación; UV; lámpara excimer; KrCl fotoreactor.

SUMMARY

After the study of congo red photodegradation using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier discharge excilamps, in this work the photodegradation of the same dye in a KrCl flow-through photoreactor has been studied in the presence of oxidants such as H₂O₂ and Ferrous ion.

From the study of the influence of the operating conditions on congo red efficiency removal, optimum values of flow rate and initial congo red concentration have been selected. Additionally, it has been checked that congo red degradation improves when the amount of H₂O₂ added in the medium is increased until a molar ratio H₂O₂: congo red

of 75:1. Besides, congo red photodegradation is also favored by increased the concentration of Fe²⁺ when using Fenton reagent.

The modified pseudo first order model, previously proposed, for the discontinuous lamps, has been applied to this type of reactor. From the fitting of the model, the tendency of rate constant (k) has been obtained for all the experimental series. Besides, the calculated congo red conversion with the model are compared with the experimental ones obtaining a good linear fit. Finally, an ANOVA analysis has been done, confirming the validity of the model.

Keywords: Congo red; kinetic model; photodegradation; UV; excilamp; KrCl photoreactor

RESUM

Com a ampliació a l'estudi realitzat sobre la fotodegradació de vermell congo amb llums discontinues de tecnologia excimer de XeBr, KrCl i Cl₂, en aquest treball s'ha estudiat la fotodegradació d'aquest colorant mitjançant un fotorreactor continu de KrCl, amb recirculació, amb H₂O₂ i amb reactiu Fenton. De l'estudi de la influència de les condicions d'operació, s'han seleccionat els valors del cabal i de la concentració inicial de vermell congo òptims per a la seva degradació. Adicionalment, s'ha comprovat que la degradació de vermell congo millora en augmentar la quantitat de H₂O₂ adicionada al medi fins a una relació molar H₂O₂: vermell congo de 75:1 a partir de la qual ja no augmenta més. A més, la fotodegradació de vermell congo també es veu afavorida en augmentar la concentració de Fe²⁺ en utilitzar el reactiu Fenton.

El model modificat de pseudo primer ordre proposat prèviament s'ha aplicat a aquest tipus de reactor. A partir de l'ajust del model, s'ha obtingut la tendència de la constant de velocitat (k), per les diferents sèries experimentals. A més, els valors calculats amb el model per a la conversió de vermell congo s'han comparat amb els experimentals,

*Autor para la correspondencia: md.murcia@um.es; Tel. +34868889101; Fax +34868884148;

obtenint un bon ajust lineal. Finalment, s'ha realitzat una anàlisi ANOVA confirmant la validesa del model.

Paraules clau: Vermell congo; model cinètic; fotodegradació; UV; llum excimer; fotoreactor de KrCl.

1. INTRODUCCIÓ

Rojo congo (RC) es un colorante sintético soluble en agua cuya estructura química es la sal sódica del ácido bencidinadiazobis-1-naftilamina-4-sulfónico. Atendiendo a su estructura química, RC pertenece al grupo de colorantes azoicos, siendo uno de los más importantes dentro de este grupo. Sus principales aplicaciones son, en medicina (como tinte biológico) y como indicador, ya que cambia de color de rojo a azul al pasar de medio ácido a básico. También se ha usado en la industria textil y como dosímetro de rayos gamma ya que su decoloración decae con la intensidad de la radiación. Como consecuencia de su uso extendido, numerosos colorantes, incluyendo el RC, se vierten a las aguas residuales produciendo un fuerte impacto ambiental, no sólo por su contaminación visual sino también por su toxicidad.

Sin embargo, los tratamientos convencionales biológicos, físicos o químicos tienen un porcentaje de eliminación bajo de estos colorantes debido a su complejidad estructural [1].

Se han publicado muchos estudios sobre la eliminación de colorantes mediante procesos aeróbicos y anaeróbicos [2], de membrana [3] y adsorción sobre distintos materiales [4, 5], pero todos esos métodos presentan inconvenientes como son que normalmente transfieren el contaminante de una fase a otra y que no son capaces de degradar altas concentraciones de colorantes debido a su alta estabilidad físico-química [6].

Recientemente, los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs), definidos como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio, se han presentado como alternativa a los tratamientos convencionales. Los procesos de oxidación avanzada se clasifican en no fotoquímicos [7-9] y fotoquímicos [10-12] y ambos se han utilizado para estudiar la oxidación de rojo congo.

El grupo de investigación Análisis y Simulación de Procesos Químicos, Bioquímicos y de Membrana, de la Universidad de Murcia, ha trabajado con lámparas excimer UV para estudiar la eliminación de compuestos fenólicos, solos o en combinación con oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno, con configuraciones discontinuas de las lámparas [13-15] y fotoreactor tubular con recirculación [16].

Una vez que estas lámparas han demostrado su capacidad para eliminar compuestos fenólicos en aguas sintéticas, el siguiente paso es estudiar su eficacia en aguas con más de un contaminante [17]. Una vez probada la eficacia de estas lámparas en la degradación del colorante azul de metileno y de compuestos fenólicos, se amplió este estudio a otros colorantes. De este modo se ha estudiado

la fotodegradación de RC con lámparas discontinuas de tecnología excimer de XeBr, KrCl y Cl₂ [18].

Sin embargo, los principales inconvenientes de toda nueva tecnología suelen estar relacionados con su uso limitado a sistemas discontinuos a escala de laboratorio con pequeños volúmenes de reacción. Así, en la bibliografía, se han encontrado estudios donde se eliminan el colorante RC en sistemas continuos mediante métodos físicos [19] y biológicos [20]. No se han encontrado estudios de la eliminación de este colorante mediante oxidación fotoquímica en sistemas continuos. Para escalar un proceso a nivel industrial se tienen que determinar las condiciones óptimas de operación, para lo que es conveniente establecer la cinética del proceso y la simulación del mismo.

Los modelos que se han utilizado para describir la fotodegradación de RC mediante procesos fotolíticos se pueden dividir en dos grupos: los modelos basados en reacciones químicas y fotoquímicas [21, 22], y los modelos basados en expresiones de velocidad empíricas [23, 24].

En un artículo anterior [18] se propuso un modelo cinético de pseudo primer orden para explicar la fotodegradación de RC con lámparas excimer de KrCl, XeBr y Cl₂ en presencia de H₂O₂. Solamente la lámpara de KrCl fue capaz de degradar el colorante RC en ausencia de peróxido de hidrógeno, por tanto el principal objetivo de este trabajo, como paso previo al estudio en un sistema continuo, ha sido el estudio de la degradación de RC en un fotoreactor tubular con recirculación en presencia de peróxido de hidrógeno e ión ferroso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

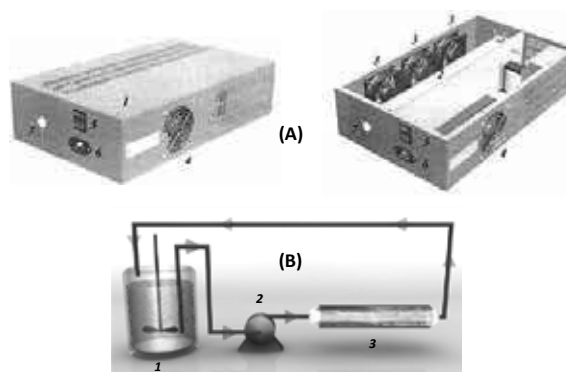


Figura 1. (A) Esquema de la lámpara excimer de KrCl: (1) caja; (2) bombilla de la lámpara; (3) ventiladores para la refrigeración de la lámpara; (4) ventilador de enfriamiento de la fuente de alimentación; (5) interruptor; (6) conexión para cable; (7) orificio para el tubo de cuarzo. (B) Esquema del sistema experimental: (1) tanque de alimentación, (2) bomba peristáltica, (3) lámpara excimer.

2.1. Reactivos y materiales

Rojo congo (C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂) y H₂O₂ fueron suministrados por Sigma-Aldrich Fine Chemicals. FeSO₄, químicamente puro fue suministrado por Probus. El resto de reactivos utilizados en la determinación analítica (metanol, ácido acético y agua) fueron suministrados por Panreac.

El equipo empleado en los ensayos de fotodegradación cuenta con un fotorreactor tubular con una lámpara excimer de KrCl suministrada por el Institute of High Current Electronics de Tomsk (Russia). La lámpara tiene la máxima emisión a la longitud de onda de 222 nm y una anchura en la zona de radiación de 30 cm. La Figura 1(A) muestra un esquema de la lámpara.

2.2. Método operativo de los ensayos de fotodegradación

El proceso de operación de las distintas series realizadas en este trabajo comenzó del mismo modo. La disolución de rojo congo, de la concentración deseada, se bombó desde el tanque agitado de alimentación al fotorreactor. Para los ensayos con peróxido de hidrógeno y hierro los correspondientes volúmenes de H_2O_2 y/o de $FeSO_4$ se añadieron al tanque de alimentación junto con el rojo congo. Después de que la fotodegradación ocurriera a lo largo de la zona de irradiación de lámpara, el volumen de reacción se recirculó al tanque de alimentación, actuando el sistema como un reactor discontinuo.

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (23-25 °C), con un tiempo de operación de 120 minutos y con un volumen total de reacción de 500 ml. En la Figura 1(B) se muestra un esquema del sistema experimental. Los ensayos se realizaron por duplicado con una desviación típica del 1.36%

La toma de muestras se realizó tomando alícuotas del tanque de alimentación, que está continuamente agitado para asegurar su homogenización, a diferentes tiempos de operación (0, 2.5, 5, 10, 20, 40, 60, 90 y 120 minutos).

2.3. Determinación analítica

La concentración de rojo congo se determinó mediante análisis por HPLC. La detección se realizó con un cromatógrafo Waters a 500 nm con un detector diodo array 2996 y una columna en fase reversa C18. La fase móvil es una mezcla de metanol, ácido acético y agua (60:2.5:37.5 v/v) con un caudal de 1 mL min⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia de las condiciones experimentales

3.1.1. Variación del caudal

En primer lugar, se varió el caudal de operación (caudales correspondientes a velocidades angulares de 10, 20 y 30 rpm) en ausencia de peróxido de hidrógeno e ión ferroso y con una concentración inicial de rojo congo de 12.5 mg L⁻¹. (La relación entre caudal suministrado, en mL min⁻¹, y la velocidad angular, en rpm, era: $Q = 2.3039 \text{ rpm}$, $R^2 = 0.9975$).

Los resultados experimentales se muestran en la Figura 2A, donde puede observarse que la variación del caudal no tiene una gran influencia en la eliminación de rojo congo. La velocidad de degradación de rojo congo ligeramente aumenta cuando el caudal aumenta de 10 a 20 rpm, no obstante un aumento hasta 30 rpm no conduce a una mejora del proceso. Por esta razón el caudal de 20 rpm ha sido el elegido para las siguientes series experimentales.

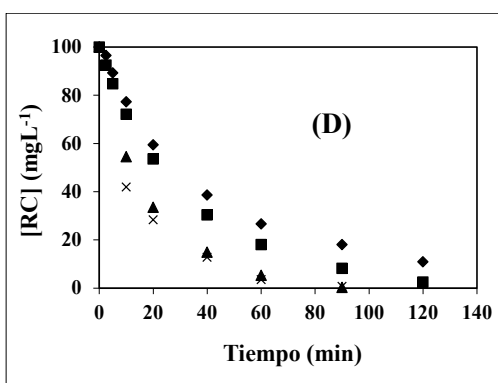
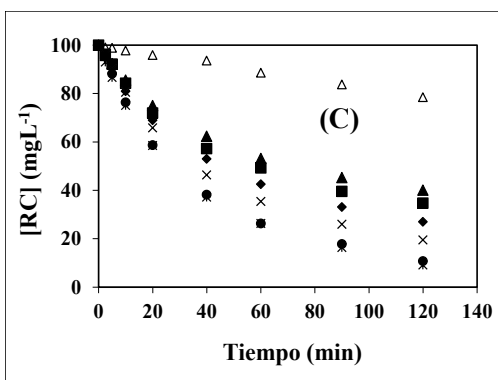
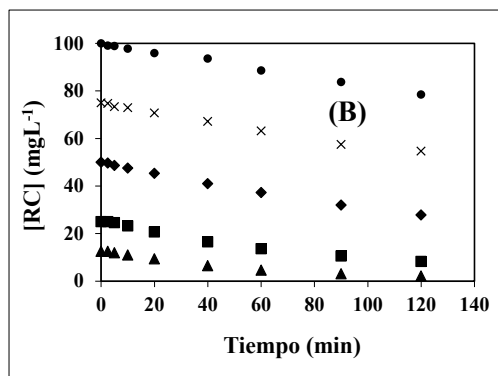
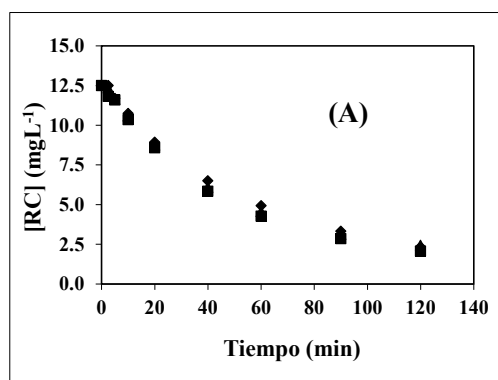


Figura 2. Variación de la concentración de rojo congo con el tiempo para las distintas series experimentales: (A) variación de caudal (rpm): (▲) 30, (■) 20 y (◆) 10; (B) variación concentración inicial de rojo congo (mg L⁻¹): (▲) 12.5, (■) 25, (◆) 50, (x) 75 y (●) 100; (C) variación de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y rojo congo con radio molar 1.1: (Δ) 0:1, (▲) 6.25:1, (■) 12.5:1, (◆) 25:1, (x) 50:1, (●) 75:1 y (*) 100:1; (D) variación de la concentración de Fe²⁺ (mg L⁻¹): (◆) 0, (■) 1, (▲) 3 y (x) 5.

3.1.2. Variación de la concentración inicial de rojo congo
 En esta serie, se ha tratado de comprobar la influencia de la concentración del propio compuesto en su degradación. Para ello se ha variado la concentración inicial de rojo congo en los siguientes valores: 12.5, 25, 50, 75 and 100 mg L⁻¹ en ausencia de peróxido de hidrógeno e ión ferroso. En la Figura 2B se muestran los resultados para esta serie experimental, al aumentar la concentración inicial de rojo congo se consigue una menor eliminación de este compuesto y se necesita un tiempo mayor para conseguir un grado de eliminación aceptable. Para poder estudiar la influencia de otros parámetros tales como la adición de peróxido de hidrógeno o de ión hierro (II), se ha elegido la concentración inicial de rojo congo de 100 mg L⁻¹ que es con la que se obtiene una menor eliminación de RC, y así poder estudiar la influencia del resto de variables.

3.1.3. Variación de la relación molar H₂O₂:rojo congo
 En esta serie se han realizado experimentos variando la relación molar peróxido de hidrógeno:rojo congo desde 0:1 hasta 100:1, con concentración inicial de RC de 100 mg L⁻¹ y en ausencia de ión hierro (II), con el fin de mejorar la fotodegradación de RC. Los resultados se recogen en la Figura 2C.

La Figura 2C muestra que la presencia de peróxido de hidrógeno es muy importante para alcanzar elevadas velocidades de degradación de rojo congo. Partiendo de un relación molar 0:1, la concentración inicial de rojo congo solo se redujo hasta 78.5 mg L⁻¹, al aumentar la relación molar H₂O₂:RC hasta 75:1 y 100:1 la concentración final de rojo congo para el mismo tiempo de operación fue de 10.7 mg L⁻¹. Para evitar un exceso de peróxido de hidrógeno en el medio al final del tratamiento, que aumentaría la DQO (Demanda Química de Oxígeno), se ha elegido la relación molar de 75:1 para el resto de series experimentales.

3.1.4. Variación de la concentración de Fe²⁺
 Para mejorar el proceso de fotodegradación de RC se ha realizado otra serie experimental variando la concentración de Fe²⁺ desde 0 hasta 5 mg L⁻¹. Esta serie se ha realizado con una concentración inicial de RC de 100 mg L⁻¹ y una relación molar H₂O₂:RC de 75:1. En la Figura 2D se muestra que la eliminación de rojo congo mejora al aumentar la concentración de Fe²⁺. La eliminación completa de rojo congo se consiguió en 90 minutos con una concentración de Fe²⁺ de 3 mg L⁻¹. Sin embargo al aumentar la concentración de Fe²⁺ hasta 5 mg L⁻¹ no se mejora la eliminación de rojo congo por lo que se ha elegido la concentración de 3 mg L⁻¹ como la óptima.

3.2. Cinética de la fotodegradación de rojo congo

3.2.1. Modelo cinético propuesto

La cinética de la fotodegradación del rojo congo con procesos fotolíticos típicos, tales como UV/H₂O₂, ha sido descrita con modelos basados en reacciones químicas y fotoquímicas [21,2 2] y en diferentes ecuaciones empíricas de velocidad [23]. Gran parte de esos modelos sostienen que el proceso de degradación de este compuesto sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración de colorante. En un estudio previo [18], se propuso un modelo modificado de pseudo primer orden para explicar la cinética de fotodegradación de rojo congo con estas clases de lámparas excimer pero en condiciones discontinuas. En este modelo, se asume una con-

centración límite de contaminante [RC]_{lim}, definida como una consecuencia de la formación de productos con alta capacidad de absorción de la radiación, los cuales se depositan parcialmente en la pared del tubo de cuarzo disminuyendo la eficacia de la radiación emitida por la lámpara excimer. La hipótesis general de este modelo es que al final de la fotodegradación permanece una concentración residual de rojo congo en el medio de reacción, que debe ser tenida en cuenta en la ecuación de velocidad de reacción.

La ecuación cinética de pseudo primer orden para el rojo congo es la siguiente:

$$\frac{d[RC]}{dt} = -k([RC] - [RC]_{Lim}) \quad (1)$$

siendo k la constante de velocidad de la cinética de pseudo primer orden propuesta.

con la condición inicial:

$$t = 0, [RC] = [RC]_0 \quad (2)$$

La ecuación (1) se integra de la siguiente forma:

$$[RC] = [RC]_{Lim} + ([RC]_0 - [RC]_{Lim}) \exp(-kt) \quad (3)$$

Teniendo en cuenta la conversión del rojo congo definida como:

$$X_{RC} = \frac{[RC]_0 - [RC]}{[RC]_0} \quad (4)$$

La concentración de rojo congo se puede expresar como:

$$[RC] = [RC]_0(1 - X_{RC}) \quad (5)$$

$$[RC]_{Lim} = [RC]_0(1 - X_{RCmax}) \quad (6)$$

Donde X_{RCmax} es la conversión máxima de rojo congo alcanzada al finalizar el proceso de degradación correspondiente a la concentración límite de dicho compuesto. Sustituyendo ecuación (5) y (6) en la ecuación (3), se obtiene la siguiente expresión para la conversión del rojo congo:

$$X_{RC} = X_{RCmax}(1 - \exp(-kt)) \quad (7)$$

Mediante el programa Curve Expert 1.3 se ajustan los datos experimentales a la ecuación (7). Los resultados del ajuste, para cada una de las series realizadas se muestran en la Figura 3. Los puntos se corresponden con los datos de conversión experimental y las líneas continuas con los valores calculados utilizando el modelo.

Además todos los valores de conversión obtenidos en la segunda serie experimental de variación de la concentración inicial de rojo congo se ha ajustado a la ecuación (7), estos resultados se muestran en la Figura 4 y en la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros cinéticos X_{RCmax} y k.

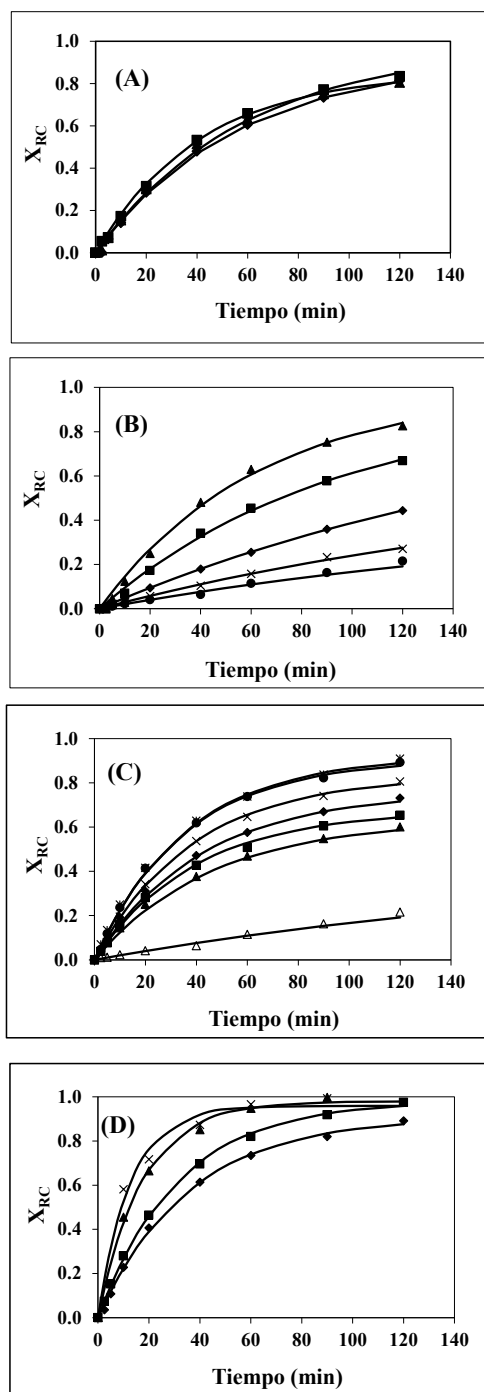


Figura 3. Ajuste de las conversiones de rojo congo al modelo propuesto para todas las series experimentales: (A) variación del caudal (rpm): (\blacktriangle) 30, (\blacksquare) 20 y (\blacklozenge) 10; (B) variación de la concentración inicial de rojo congo (mg L^{-1}): (\blacktriangle) 12.5, (\blacksquare) 25, (\blacklozenge) 50, (\times) 75 y (\bullet) 100; (C) variación de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y rojo congo con radio molar 1:1: (\triangle) 0:1, (\blacktriangle) 6.25:1, (\blacksquare) 12.5:1, (\blacklozenge) 25:1, (\times) 50:1, (\bullet) 75:1 y ($*$) 100:1; y (D) variación de la concentración de Fe^{2+} (mg L^{-1}): (\blacklozenge) 0, (\blacksquare) 1, (\blacktriangle) 3 y (\times) 5.

Tabla 1. Resultados del ajuste de los valores de conversión obtenidos en la segunda serie experimental a la ecuación (7).

X_{RCmax}	k (min^{-1})	Desviación estándar	r
0.903	0.268	0.021	0.996

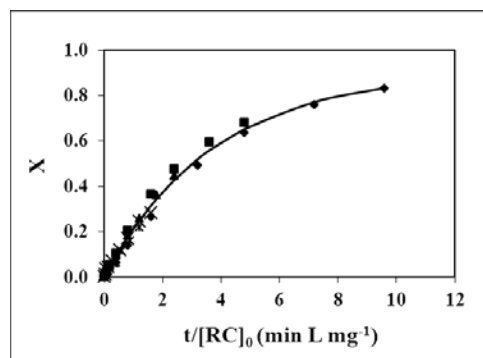


Figura 4. Ajuste de la conversión de rojo congo frente a $t/[RC]_0$ para la serie de variación de la concentración inicial de rojo congo.

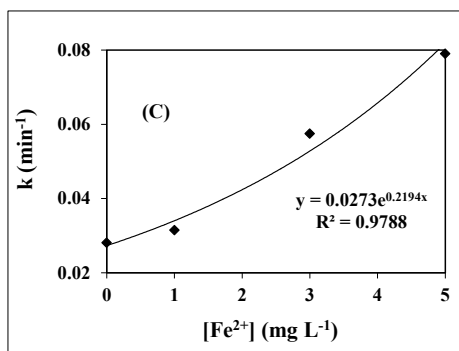
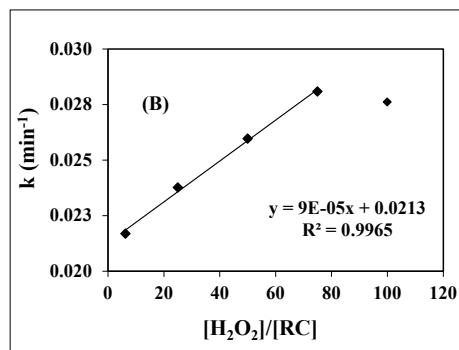
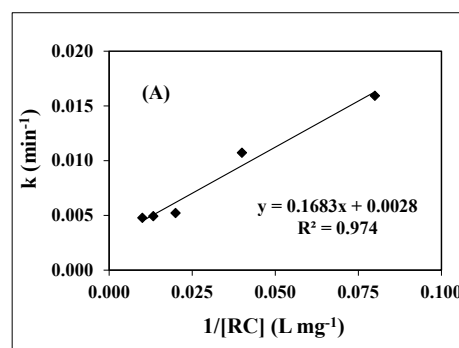


Figura 5. Comportamiento de la constante cinética k (min^{-1}) para las diferentes series experimentales: (A) variación de la concentración inicial de rojo congo, (B) variación del radio molar peróxido de hidrógeno: rojo congo en relación 1:1 y (C) variación de la concentración de Fe^{2+} .

3.2.2. Tendencia de los parámetros del modelo

Figura 5 muestra la variación del parámetro k (min^{-1}) con la concentración inicial de rojo congo (Figura 5A), con la relación molar (Figura 5B) y con la concentración de ión hierro (II) (Figura 5C).

En la Figura 5A se observa que el parámetro k (min^{-1}) es inversamente proporcional a la concentración inicial de rojo congo. Lo que significa que la reacción irá más rápida siendo mayor la constante de velocidad con las concentraciones iniciales de rojo congo más bajas.

En la Figura 5B se observa que el parámetro k (min^{-1}) aumenta linealmente con la relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{RC}]$ hasta el valor de 75:1. Estableciéndose una relación entre la velocidad de reacción y el radio molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RC}$.

La Figura 5C muestra la variación del parámetro k (min^{-1}) con el ión Fe^{2+} sigue una relación exponencial, aumentando la velocidad de reacción mucho con pequeñas adiciones de sulfato ferroso.

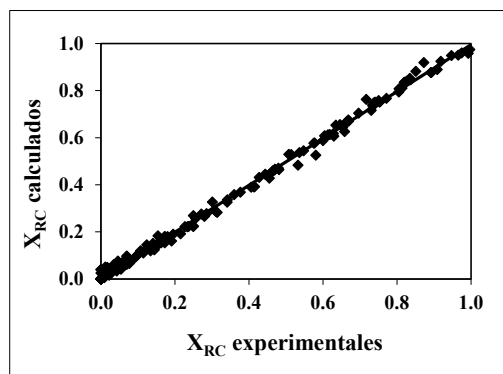


Figura 6. Conversiones experimentales y calculadas de rojo congo para todos los ensayos.

3.2.3. Conversiones experimentales y calculadas con el modelo: análisis estadístico

Finalmente, para validar el modelo, todos los datos experimentales de conversión y los calculados por el modelo se han ajustado con el software Sigma Plot v 10.0. En la Figura 6 los datos experimentales se han representado frente a los calculados por el modelo obteniéndose un buen ajuste a la diagonal. En la Tabla 2 se muestran los parámetros a y b de la regresión lineal, y se observa un buen ajuste lineal ya que ambos parámetros tienen un buen nivel de significación de acuerdo con los valores del coeficiente de determinación (0.9987), el coeficiente t (de Student) y el bajo valor de P (factor de probabilidad).

Con el mismo software, se ha realizado un análisis ANOVA, los resultados que también se presentan en la Tabla 2, confirman la validez del modelo ya que se obtienen bajos valores de P (factor de probabilidad) y altos valores del estadístico F (de Snedecor).

Tabla 2. Análisis estadístico.

Regresión lineal a la ecuación $y=a+bx$				
Parámetro	Valor	R^2	t	P
a	0.0017	0.9973	0.8901	0.3748
b	0.9930		239.5584	<0.0001
Análisis ANOVA				
Número total de pares	F		P	
162	57388.3255		<0.0001	

5. CONCLUSIONES

El colorante rojo congo ha sido eficientemente degradado con un fotoreactor tubular de KrCl con recirculación en presencia de peróxido de hidrógeno y/o de ión ferroso. Los valores óptimos de las distintas series experimentales han sido: caudal de 20 rpm, relación molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{RC}$ de 75:1 y concentración de Fe^{2+} de 3mg L^{-1} , consiguiéndose la eliminación completa de RC en 90 minutos de reacción.

El modelo cinético propuesto de pseudo primer orden se ha ajustado bien para todas las series experimentales, obteniéndose para cada una de las series la tendencia de la constante de velocidad (k). Se ha obtenido un excelente grado de ajuste entre los valores de conversión calculados y experimentales ($R^2 = 0.9977$). Finalmente, se ha realizado un análisis ANOVA confirmándose la validez del modelo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es resultado del proyecto de investigación 08683/PI/08, financiado por la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia (España). M.D. Murcia fue beneficiaria de la beca Juan de la Cierva de MICINN.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile dye-containing effluents. *Bioresour. Technol.* 58 (1996) 217–227.
2. P.C. Vandavivre, R. Biznchi, W. Vestræte, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289–302.
3. R. Han, S. Zhang, D. Xing, X. Jian, Desalination of dye utilizing copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone) ultrafiltration membrane with low molecular weight cut-off. *J. Membr. Sci.* 358 (2010) 1–6.
4. K. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36(2–3) (1997) 189–196.
5. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085.
6. S. Seshadri, P.I. Bishop, A.M. Agha, Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Manage.* 14 (1994) 127–137.
7. M.F. Elahmadi, N. Bensalah, A. Gadri, Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes, *J. Hazard. Mater.* 168(2–3) (2009) 1163–1169.
8. P. Gharbani, S.M. Tabataii, A. Mehrizad, Removal of Congo Red from textile wastewater by ozonation, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 5 (2008) 495–500.
9. H. Ma, M. Wang, R. Yang, W. Wang, J. Zhao, Z. Shen, S. Yao, Radiation degradation of Congo Red in aqueous solution, *Chemosphere.* 68(6) (2007) 1098–1104.
10. D. Kamel, A. Sihem, C. Halima, S. Tahar, Decolourization process of an azoïque dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, *Desalination.* 247 (1–3) (2009) 412–422.

-
11. H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal. B.* 39(1) (2002) 75–90.
 12. S. Erdemoglu, S.K. Aksu, F. Sayilkan, B. Izgi, M. Asilturk, H. Sayilkan, F. Frimmel, S. Gücer, Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS, *J. Hazard. Mater.* 155(3) (2008) 469–476.
 13. M. Gomez, M.D. Murcia, J.L. Gomez, G. Matafonova, V. Batoev, N. Christofi, Testing a KrCl excilamp as new enhanced UV source for 4-chlorophenol degradation: Experimental results and kinetic model, *Chem. Eng. Process.* 49(1) (2009) 113–119.
 14. M. Gomez, M.D. Murcia, N. Christofi, E. Gomez, J.L. Gomez, Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: A comparative study, *Chem. Eng. J.* 158(2) (2010) 120–128.
 15. M. Gomez, M.D. Murcia, E. Gómez, J.L. Gómez, R. Dams, N. Christofi, Enhancement of 4-chlorophenol photodegradation with KrCl excimer UV lamp by adding hydrogen peroxide, *Sep. Sci. Technol.* 45(11) (2010) 1603–1609.
 16. M. Gomez, M.D. Murcia, J.L. Gomez, E. Gomez, M.F. Maximo, A. Garcia, A KrCl exciplex flow-through photoreactor for degrading 4-chlorophenol: Experimental and modelling, *Appl. Catal., B.* 117–118 (2012) 194–203.
 17. M. Gómez, M.D. Murcia, E. Gómez, J.L. Gómez, N. Christofi, Degradation of phenolic pollutants using KrCl and XeBr excilamps in the presence of dye: A comparative study, *Desalination.* 274(1–3) (2011) 156–163.
 18. M.D. Murcia, M. Gomez, E. Gomez, J.L. Gomez, N. Christofi, Photodegradation of congo red using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier discharge excilamps: A kinetic study, *Desalination.* 281 (2011) 364–371.
 19. V. Vimonses, B. Jin, C. W.K. Chow, C. Saint, Development of a pilot fluidized bed reactor system with a formulated clay-lime mixture for continuous removal of chemical pollutants wastewater, *Chem. Eng. J.* 158(3) (2010) 535–541.
 20. M.C. Costa, S. Mota, R.F. Nascimento, A.B. Dos Santos, Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolorisation of the azo dyes reactive red 2 and congo red under anaerobic conditions, *Bioresour. Technol.* 101(1) (2010) 105–110.
 21. B.C.B. Salgado, M.I.C. Nogueira, K.A. Rodrigues, G.M.M.S. Sampaio, H.L.; Buarque, R.S. Araújo, Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H₂O₂ processes, *Engenharia Sanitaria e Ambiental.* 14 (2009) 1–9.
 22. M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler, A. Kettrup, Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation, *Dyes Pigm.* 53(2) (2002) 93–99.
 23. M.A. Behnajady, N. Modirshahla, H. Fathi, Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes, *J. Hazard. Mater. B.* 136(3) (2006) 816–821.
 24. P.K. Malik, S.K. Sanyal, Kinetics of decolorisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process, *Sep. Purif. Technol.* 36(3) (2004) 167–175.