

Vol. 3, No. 1, 22-35, 2010 ISSN 0718-378X

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica.

TRATAMIENTO DE COLORANTES TIPO AZO POR MEDIO DE UN PROCESO FOTOCATALÍTICO

Dorian Prato Garcia ¹ Jaime Pérez Trevilla ¹ Germán Buitrón Méndez ¹*

AZO DYES TREATMENT WITH PHOTOCATALYTIC PROCESS

ABSTRACT

By using advanced oxidation processes assisted by solar radiation in CPC (Compound Parabolic Concentrator) reactors it was possible the decolourisation (98%) of the azo dyes acid red 151 (AR151), acid orange 7 (AO7) and acid blue 113 (AB113). The dose of Fenton reagent was determined through a central composite design and by using response surface methodologies. The experimental strategy allowed the reduction of the reagent dose up to 40%, providing even the same decolourisation percentages as well as the generation of potentially biodegradable effluent.

Key words: Azo, optimization, photo-Fenton, response surface, solar collector

¹Instituto de Ingeniería, UNAM. Campus Juriquilla.

Contact Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados para el Tratamiento de Aguas, Campus Juriquilla. Blvd. Juriquilla 3001, 76230 Querétaro, QRO., México. e-mail: GBuitronM@ii.unam.mx



RESUMEN

Mediante el uso de un proceso de oxidación avanzada asistido con radiación solar en reactores CPC (Compound Parabolic Concentrator) se logró decolorar 98% los compuestos rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113). La dosis de reactivo Fenton requerida fue determinada a partir de un diseño experimental compuesto y mediante análisis de superficie de respuesta. El esquema experimental anterior permitió la reducción del consumo de reactivos un 40% en promedio, garantizando en todos los casos porcentajes equivalentes de decoloración y la generación de un efluente potencialmente biodegradable mediante un proceso biológico de pos-tratamiento.

Palabras clave: Azo, colector solar, foto-Fenton, optimización, superficie de respuesta

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de efluentes textiles ha recibido atención recientemente debido a las características tóxicas y/o recalcitrantes que presentan tanto los colorantes como los auxiliares aplicados a la fibra durante su procesamiento, los cuales limitan la eficiencia de procesos fisicoquímicos y biológicos (IPPC, 2003; Rai *et al.*, 2005; Hai *et al.*, 2007). Aunque los procesos biológicos han sido considerados como alternativas efectivas para el tratamiento de colorantes (van der Zee y Villaverde, 2005; Pandey *et al.*, 2007), la necesidad de aclimatación, los tiempos elevados de residencia y el carácter recalcitrante de algunos colorantes y auxiliares de tinción limitan de manera apreciable su estabilidad operativa (Anjaneyulu *et al.*, 2005; Rai *et al.*, 2005).

Los compuestos azo representan al menos 70% de las 10⁶ toneladas de colorantes producidas anualmente (dos Santos *et al.*, 2007; Hai *et al.*, 2007). Adicionalmente, los colorantes presentan rangos de fijación variable, por lo que se esperan pérdidas del mismo en el efluente en un intervalo del 5-20% en el caso de colorantes azo tipo ácido y hasta un 50% para los de tipo reactivo (O'Neill *et al.*, 1999). La descarga de tales efluentes resulta problemática debido a razones estéticas y a los efectos negativos causados por algunos de sus sub-productos de degradación, aminas aromáticas principalmente, los cuales podrían resultar tóxicos y mutagénicos (Ekici *et al.*, 2001; IPPC, 2003; Rai *et al.*, 2005; Sponza, 2006).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se perfilan como una de las alternativas más atractivas desde el punto de vista técnico y ambiental para la degradación de efluentes recalcitrantes debido a su versatilidad y eficiencia (Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Los POA en fase homogénea incluyen, entre otros, a los procesos Fenton y foto-Fenton asistidos con radiación solar natural (RSN) y con lámparas Ultravioleta (UV). Según el mecanismo propuesto por Haber y Weiss, (Pignatello *et al.*, 2006), la especie activa más importante generada en las reacciones Fenton son los radicales HO[•] (E⁰: 2.73 V vs. Electrodo Normal de Hidrógeno, ENH).



Comparado con otros procesos de tratamiento, los procesos Fenton y foto Fenton resultan atractivos ya que las materias primas (peróxido-hierro) son fáciles de manipular y no representan una amenaza potencial para el medio ambiente (Muñoz *et al.*, 2006). El mecanismo de reacción para la descomposición de peróxido en medio ácido en ausencia de compuestos orgánicos y de radiación consta de las siguientes ecuaciones (1 a 6):

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}$	ecuación (1)
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HOO^-$	ecuación (2)
$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet}_2 + H_2O$	ecuación (3)
$HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$	ecuación (4)
$HO^{\bullet}_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2H^+$	ecuación (5)
$\mathrm{HO}^{\bullet}_{2} + \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{H}^{+} \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}$	ecuación (6)

Aunque la degradación de compuestos recalcitrantes mediante procesos foto-asistidos se ha llevado a cabo generalmente en presencia de sales de Fe²⁺, el uso de Fe³⁺ como catalizador ha cobrado interés debido a la capacidad para generar radicales HO[•], aún en ausencia de H₂O₂ (ver ecuación 7). Este hecho resultaría crucial para el proceso de oxidación avanzada, puesto que reduciría los costos operativos, los cuales en la actualidad limitan su aplicación a escala industrial (Pignatello *et al.*, 2006).

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}$$
 ecuación (7)

El objetivo del presente trabajo consiste en la aplicación de un proceso foto-Fenton ($Fe^{3+}-H_2O_2$) para el tratamiento de los colorantes rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) azul ácido 113 (AA113). Mediante el uso de un diseño factorial de experimentos y la aplicación de superficies de respuesta, se espera determinar una condición operativa tal que sea posible una máxima reducción del color con el empleo de dosis mínimas de reactivos, garantizando simultáneamente la biodegradabilidad del efluente generado.



MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Azul ácido 113 (AA113, C.I. 26360, $\lambda_{máxima}$: 567 nm, 50% en peso, Sigma-Aldrich), los colorantes naranja ácido 7 (NA7, C.I: 15510, $\lambda_{máxima}$: 484 nm) y rojo ácido 151 (RA151, C.I. 26900, $\lambda_{máxima}$: 514 nm), fueron de grado comercial y de pureza desconocida (Clariant S.A. de C. V.). Metanol (J. T. Baker). FeCl₃ 6H₂O, (Sigma Aldrich, 99%, ACS). H₂O₂ (Reproquifin S.A de C.V., 50% en peso). NH₄VO₃ (Sigma Aldrich, 99%, ACS). Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada (Elix 3, Water Purifiaction System MILLIPORE[®]) y protegidas de la luz forrando los recipientes con papel aluminio autoadhesivo.

MÉTODOS ANALÍTICOS

El porcentaje de decoloración se determinó mediante espectrofotometría (Perkin-Elmer UV-25, USA) en celdas de cuarzo de 10 mm de trayectoria óptica a partir de la ecuación (8). Previo al análisis, las muestras fueron diluidas (1:5) mediante la adición de 1 mL de la muestra a un vial constituido por 4mL de metanol 200 mM (metanol-agua), para reducir la densidad óptica y detener de manera simultánea el avance de la reacción Fenton.

$D=(1-A_t/A_0)*100$

ecuación (8)

En la ecuación (8), D representa el porcentaje de decoloración, A_0 y A_t la absorbancia del colorante a la longitud de onda de máxima absorbancia al inicio de la prueba (t₀) y en un tiempo (t>t₀), respectivamente. Los principales productos de degradación fueron determinados mediante HPLC (High Performance Liquid Chromatography) y GC/MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry). El equipo de cromatografía líquida usado (HP 1050) constaba de un detector HP UV 79853 (arreglo de diodos) equipado con una columna 5µm, 250×4.6 mm. Como eluente se usó fosfato de potasio 25 mM a pH 2.5 (1 mL/min). El sistema operó a temperatura constante (40 °C) y en todos los casos se inyectaron 20 µL de la muestra filtrada (nitrato de celulosa, 0.45 µm MILLIPORE[®]). Los productos de degradación estudiados mediante HPLC fueron los ácidos fórmico, acético, oxálico, succínico, maléico, malónico. Las condiciones operativas del sistema GC/MS fueron obtenidas del método EPA 8270, (Feng *et al.*, 2000).

REACTORES EMPLEADOS

Durante la investigación se usaron dos reactores solares tipo CPC (Compound Parabolic Concentrator) para el tratamiento de los tres colorantes. El reactor tipo A es un CPC de 26 mL (Figura 1a) de capacidad que opera en condiciones estancadas con una relación V_R/V_T : 1 (siendo



 V_R/V_T la relación volumen de reacción al volumen total). El reactor tipo B (Figura 1b), es un sistema de foto-tratamiento tipo CPC de 600 mL de capacidad que opera en flujo cerrado y consta de un sistema de captación de radiación solar (reactor CPC), un tanque de mezclado y una bomba peristáltica (Masterflex M7553-70) con control de velocidad (Masterflex M7553-71). Los reactores fueron soportados en una plataforma con un ángulo de inclinación de 20° (latitud local de Juriquilla en Querétaro, QRO) para maximizar la energía captada por el reactor (Malato-Rodríguez *et al.*, 2004).



Figura 1: Reactores usados

a) Reactor tipo "A". d: diámetro, A: apertura, θ: ángulo aceptación b) Reactor tipo "B": 1) colector CPC, 2) soporte inclinado 20°, 3) tanque de mezclado, 4) accesorios, 5) bomba recirculación

Los experimentos se realizaron sobre una franja de horario fija desde las 10:00 AM hasta las 3:00 PM. La cinética de foto-tratamiento fue analizada en función de la energía acumulada por los reactores. La radiación incidente fue medida cada minuto con un piranómetro (Davis Instruments Vantage Pro2[™] Weather Stations) con un rango espectral entre 300-1100 nm. Los datos fueron suministrados por la estación ambiental del campus UNAM-Juriquilla cada minuto (Levresse *et al.*, 2008). La energía captada (W/m²) fue expresada como energía acumulada por unidad de volumen (kJ/L) como se indica en la ecuación 9 (Blanco y Malato, 2003).

$$\mathbf{Q}_{UV,n} = \mathbf{Q}_{UV,n-1} + \Delta t \times UV_{g,n} \times (\mathbf{A}_{colector} / V_{total})$$
 ecuación (9)

En la ecuación (9), Δt es el tiempo de muestreo (min), A_{colec} : el área colector CPC (m²), V_{Total} el volumen total del reactor (L) y $UV_{g,n}$, la radiación incidente (W/m²). Los datos de diseño más importantes de los reactores CPC utilizados se presentan en la Tabla 1.



ENSAYOS DE BIODEGRADABILIDAD

Los ensayos de biodegradabilidad inmediata fueron realizados según lo indicado en el test OECD 209, (1984) con lodos no aclimatados provenientes de una planta de aguas residuales urbanas de la ciudad de Querétaro (QRO, México). Los ensayos se realizaron en ausencia de compuestos orgánicos (respiración endógena) y en presencia de un sustrato fácilmente biodegradable como el acetato de sodio (respiración exógena).

La inhibición de la tasa de consumo de oxígeno (I,%) se calculó a partir de la ecuación (10). En dicha ecuación, E_1 representa la tasa de consumo exógena (acetato+medio mineral) y E_2 representa el consumo exógeno en presencia de la sustancia tóxica (acetato+efluente). Las pruebas fueron realizadas por triplicado y su resultado fue reportado como el porcentaje de inhibición (I,%) de la muestra por acción de las sustancias tóxicas presentes.

I, (%)=100*(E₁-E₂)/E₁

ecuación (10)

	Unidad	Reactor "A"	Reactor "B"
Tipo operación	-	No flujo (estancado)	Flujo cerrado
Longitud efectiva tubo	cm	14.7	46.0
Diámetro interno	cm	1.5	2.85
Diámetro externo	cm	1.7	3.00
Volumen total	mL	26.0	600
Material superficie reflectora	-	Papel aluminio autoadhesivo	

TABLA 1: Descripción general de los colectores empleados

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las dosis de Fe³⁺-H₂O₂ requeridas para decolorar 97% los compuestos AA113, RA151 y NA7 en concentraciones de 100 mg/L fue determinada a partir de un diseño compuesto de experimentos tipo 2² (dos niveles codificados -1 y +1). El diseño seleccionado constaba de 13 experimentos los cuales se indican en la Tabla 2; los experimentos fueron ejecutados de manera simultánea en 13 reactores tipo "A", para reducir el impacto de la variabilidad de la radiación incidente durante los ensayos. La selección de la mejor dosis de reactivos se realizó mediante la aplicación del concepto de máximo descenso de la pendiente mediante el uso de superficies de respuesta (Myers y Montgomery, 2002); en esta metodología, el movimiento desde la región experimental inicial hasta una región experimental final tiene como objetivo reducir el consumo de reactivos como se indica en la Figura 2.



Colorante	Reactivos,	Variables codificadas y naturales del				
colorante	mg/L	diseño experimental				
		-1.414	-1.0	0.0	+1.0	+1.414
NA7	H_2O_2	30	50	100	150	170
	Fe ³⁺	3	5	10	15	17
	H_2O_2	30	50	100	150	170
RAISI	Fe ³⁺	3	5	10	15	17
AA113	H_2O_2	174	220	330	440	485
	Fe ³⁺	8	10	15	20	27

TABLA 2: Diseño de experimentos

En la Figura 2, se puede apreciar que un movimiento desde el punto A (inicial) hasta B (final) a través de cada X_i permite la reducción del consumo de H₂O₂ y Fe³⁺. En la misma figura, cada X_i representa un sub-conjunto de experimentos, asimismo, se puede observar que a pesar del movimiento de una región a otra los porcentajes de decoloración son cercanos al 97%. La determinación de la dosis óptima de reactivos requirió de las siguientes etapas: 1) ajuste del diseño experimental a un modelo matemático; 2) determinación de la trayectoria minimiza el consumo de reactivos y maximiza el porcentaje de decoloración; 3) desarrollo de los modelos matemáticos y estimación de la pérdida de ajuste (Myers y Montgomery, 2002). El programa de cálculo usado constaba de las siguientes etapas: 1) normalización de las variables operativas; 2) estimación de los coeficientes para los modelos mediante mínimos cuadrados; 3) estimación de los términos de error (r² y r² ajustado) y; 4) salida grafica para los modelos. La validez de los resultados obtenidos a través de la metodología experimental fue probada mediante análisis de ANOVA.



Figura 2: Representación del proceso de selección de las mejores dosis de reactivos



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación de Colorantes Azo Mediante Procesos foto-Fenton

Los datos mostrados en la Tabla 3 sugieren que las dosis de reactivo Fenton encontradas mediante la estrategia experimental permiten una remoción de color mayor al 98% para los tres compuestos azo seleccionados. Asimismo, resultó factible la reducción de la absorbancia a 254 nm, lo anterior indica de manera indirecta la ruptura de los anillos aromáticos tipo benceno y naftaleno y la formación de sub-productos más simples (Pinheiro *et al.*, 2004). Los picos observados entre 235-265 nm (Figura 3b) son frecuentemente relacionados con un anillo aromático tipo benceno poli-sustituidos, mientras que los picos observados entre 300 y 330 nm representan por lo general naftalenos poli-sustituidos (Pinheiro *et al.*, 2004).

TABLA 3: Eficiencias de decoloración e	en sistemas de tratamiento foto-F	enton
--	-----------------------------------	-------

Variable	Foto-Fenton			
	Unidad	NA7	RA151	AA113
H ₂ O ₂	mg/L	100	122	355
Fe ³⁺	mg/L	5.0	5.0	10.0
Decoloración	%	98±0.5	98±0.6	98±0.7
Reducción absorbancia 254 nm	%	47	62	45
Reducción consumo H ₂ O ₂	%	64±1.1	50±0.7	39±0.5
Ensayos de inhibición	%	5±1.9	12±2.1	5±1.4

Nota: Los ensayos foto-Fenton indicados en la Tabla 3 fueron realizados en los reactores tipo "A". Las dosis de reactivo indicadas corresponden a los mejores resultados encontrados a partir del proceso de optimización descrito en la metodología.

Las determinaciones espectrofotométricas sugieren que la ruptura del enlace azo se llevó a cabo mayoritariamente durante los primeros 15 min de foto-tratamiento (50 kJ/L de energía acumulada, Figura 3a), esto se manifiesta como una reducción de la absorbancia de las muestras (Figura 3b, 3c, 3d). El velocidad de ruptura del enlace azo varia de un compuesto a otro debido a factores como pH, impedimentos estéricos, fortaleza de los enlaces (C-H) y la estabilidad de los radicales orgánicos generados (Gooding *et al.*, 1996; Pignatello y Mckay, 2001). El resultado global del proceso consiste en el reemplazo de un átomo de hidrógeno por otro sustituyente, que en el caso del proceso de oxidación, conduce a la hidroxilación del colorante (Gooding *et al.*, 1996; Pignatello *et al.*, 2006). La primera etapa de la sustitución es la adición del electrófilo, la segunda involucra la pérdida de un protón como se muestra en las ecuaciones (11) y (12).



Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica. ISSN 0718-378X

Vol. 3, No. 1, 22 – 35, 2010



Figura 3: Decoloración de compuestos azo mediante un proceso foto-Fenton a) Evolución de la decoloración en función de la energía acumulada, b) Evolución de la decoloración del NA7 c) Evolución de la decoloración del RA151 d) Evolución de la decoloración del AA113. La energía acumulada corresponde aproximadamente a 200 kJ/L, los ensayos fueron realizados por duplicado en el reactor B y la dosis de reactivos utilizada corresponde a la señalada en la Tabla 3.

DEGRADACIÓN DE COLORANTES AZO MEDIANTE PROCESOS FOTO-ASISTIDOS CON RADIACIÓN SOLAR NATURAL

La extensión de la decoloración en las reacciones de fotólisis y foto-reducción es dependiente de las características físico-químicas de cada colorante (Kusic *et al.*, 2003; Selvam, *et al.*, 2005).



Como se observa en la Tabla 4, tanto la fotólisis directa como la foto-reducción del Fe³⁺ (colorante+Fe³⁺+R.S., ver ecuaciones 13 a 15) del compuesto azo no constituyen una alternativa adecuada para su decoloración. Debido a que las estructuras aromáticas, las cuales son potencialmente tóxicas y recalcitrantes, no fueron eliminadas de manera satisfactoria. Sin embargo, el uso de Fe³⁺, logra prácticamente duplicar la eficiencia de decoloración para los tres compuestos como se indica en la Tabla 4. Por otro lado, la presencia de H₂O₂ como se indica en la Tabla 3, garantiza la remoción del color (98%) y la remoción de los compuestos aromáticos generados.

Colorante + hv → Colorante*	ecuación (13)
Colorante [*] + hv → Colorante	ecuación (14)
Colorante* + $hv \rightarrow$ sub-productos	ecuación (15)

TABLA 4: Decoloración de compuestos azo en sistemas de tratamiento foto-asistidos

Colorante	Sistema	Fe ³⁺ mg/L	Remoción Color, %	Remoción aromáticos, % λ: 254nm
AA113	R. S.	0	9±2.1	-2. ±2.5
RA151	R. S.	0	2±2.2	-2±2.4
NA7	R. S.	0	10±2.1	-5±2.7
AA113	Fe ³⁺ -R.S.	10	15±2.5	-4±2.6
RA151	Fe ³⁺ -R.S.	5	10±2.4	-6±2.5
NA7	Fe ³⁺ -R.S.	5	22±2.5	-9±2.1

Nota: R. S.: Radiación Solar; Tiempo de tratamiento 90 min (310±15 kJ/L). Las pruebas indicadas se realizaron por triplicado en el reactor B en ausencia de H_2O_2 .

Evolución de los Productos de Degradación de Colorantes en Procesos foto-Fenton

Los sub-productos observados durante el tratamiento de los colorantes permitieron suponer la presencia de estructuras con un carácter aromático en los primeros 15 min del tratamiento como se muestra en las Figuras 3 y 4. Dichas estructuras conservan una similitud con el compuesto original, lo cual podría conducir a un efluente más tóxico (Sarria, 2003). Los análisis de HPLC, GC/MS y espectrofotometría confirmaron la generación de estructuras orgánicas más sencillas como el ácido ftálico y los ácidos acético, succínico, maléico y oxálico (Figura 4). La desaparición posterior de los ácidos carboxílicos (Figura 4) está ligada principalmente a las



reacciones de foto-descarboxilación (ecuación 16), debido a que los ácidos de cadena corta presenta baja reactividad frente a los radicales HO• (Pignatello *et al.*, 2006).

$$Fe^{3+}(L)_n + hv \rightarrow Fe^{2+}(L)_{n-1} + L^{\bullet}_{oxidado}$$

ecuación (16)

Los ensayos respirométricos realizados sobre los efluentes pre-tratados con reactivo Fenton indicaron que no existe una inhibición notable de los microorganismos cuando se aplican las dosis de reactivos sugeridas en la Tabla 3. Los porcentajes de inhibición calculados para los efluentes tratados con la dosis optimizada de reactivos se encuentran en el rango del 5 al 12%, lo anterior sugiere un efecto negativo bastante limitado sobre el consorcio microbiano. Aunque los resultados mostrados en la Tabla 3 son alentadores, es necesario el desarrollo de ensayos de biodegradabilidad inherente para determinar la factibilidad de degradación en una planta de tratamiento convencional. Se debe destacar que la estrategia de optimización evaluada en este trabajo trae como ventajas directas no sólo la reducción de la dosis de reactivos, sino la generación de un efluente con potencial para ser degradado mediante un proceso biológico.



Figura 4: Esquema cualitativo de degradación para el colorante NA7 Nota: NA7 (100 mg/L) El tratamiento se realizó en el reactor B con las dosis de reactivo sugeridas en la Tabla 3



CONCLUSIONES

El uso de técnicas como el diseño de experimentos y la aplicación de superficies de respuestas permitió la selección de dosis de reactivo Fenton que garantizaron porcentajes de decoloración del orden del 98% para los compuestos azo NA7, RA151 y AA113. Mediante dichas técnicas fue posible reducir el consumo de peróxido en un 64, 50 y 39% para los colorantes NA7, RA151 y AA113, respectivamente y generar un efluente potencialmente biodegradable. Por otra parte, el tratamiento de los compuestos azo RA151, NA7 y AA113 mediante fotólisis directa y Fe³⁺- colorante no representa una alternativa satisfactoria para la eliminación eficiente del color, debido a la formación limitada de especies con alto poder oxidante como el radical HO[•].

REFERENCIAS

- Anjaneyulu, Y., Sreedhara, N., Suman-Raj, D. (2005) Decolourization of industrial effluentsavailable methods and emerging technologies- a review. *Revs. in Environ. Sci. and BioTechnol.*, **4**, 245-273.
- Blanco J., Malato, S. (2003) *Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almería*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- Ekici, P., Leupold., Parlar, H. (2001) Degradability of selected dye metabolites in activated sludge systems. *Chemosphere*, **44**, 721-728.
- Feng, W., Nansheng, D., Helin, H. (2000). Degradation mechanism of azo dye C.I. reactive red by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere*, **41**, 1233-1238.
- Gooding, J., Compton, R., Brennan, C., Atherton, J. (1996) The mechanism of the electroreduction of some azo dyes. *Electroanalysis*, **8**, 519-523.
- Hai, F., Yamamoto, K., Fukushi, K. (2007) Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Revs. in Environ. Sci. Technol.*, **37**, 315-377.
- IPPC, (2003) Integrated Pollution Prevention and Control. Reference document on best available techniques for the textiles industry. European Commission.





- Kusic, H., Koprivanac, N., Srsan, L. (2006). Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **181**, 195-202.
- Levresse, G., Cruzabeyro-Lopez, J., Trillta, J., Perez-Enriquez R., Kotzarenko, A. & Carrillo-Chavez, A., (2008). Centro de Geociencias UNAM, campus Juriquilla, QRO, México.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco Gálvez, J., Maldonado Rubio, M.I., Fernández Ibáñez, P, Alarcón Padilla, D., Collares Pereira, M., Farinha Mendes, J. (2004) Engineering of Solar Photocatalytic Collectors. *Solar Energy*, **77**, 513-524.
- Malato-Rodríguez, S., Fernández, P., Maldonado, M., Blanco, J., Gernjak, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, **147**, 1-59.
- Myers, R., Montgomery, D. (2002) *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using designed experiments*, John Wiley & Sons, USA.
- Muñoz, I., Domenéch, J., Peral., J., Ayllón, J., Malato, S., Passarinho, P. (2006) Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic–biological process for wastewater treatment. *Water Research*, **40**, 3533-3540.
- OECD, (1984) Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2: Effects on Biotic Systems. Test No. 209: Activated Sludge, Respiration Inhibition Test.
- O'Neill, C., Hawkes, F., Hawkes, D., Lourenco, N., Pinheiro, H., Delée, (1994) Color in textile effluents: sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 1009-1018.
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L. (2007) Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Internat. Biodet. & Biodeg.*, **59**, 73–84.
- Pignatello, J., MacKay, A. (2001) Application of Fenton based reactions for treating dye wastewaters: stability of sulfonated azo dyes in the presence of Iron (III). *Helvetica Chimica Acta*, **84**, 2589-2600.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006) Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2399-2406.
- Pinheiro, H., Thomas, O., Touraud, E. (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, **61**, 121-139.
- Rai, H., Bhattacharyya, M., Singh, J., Bansal, T., Vats, P., Banerjee, U. (2005) Removal of dyes from effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging



techniques with reference to biological treatment. *Crit. Revs. in Environ. Sci. Technol.*, **35**, 219-238.

- Sarria, V.M. (2003) Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. PhD thesis, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Selvam, K., Swaminathan, M., Murunganandham M. (2005) Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-Fenton degradation of reactive orange 4 by solar light. *Sol. Ener. Mat.* & *Sol. Cells*, **89**, 61-74.
- Sponza, D. (2006) Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. *J. of Hazard. Mat.*, **A138**, 438-447.
- van der Zee, F., Villaverde, S. (2005) Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes A short review of bioreactor studies. *Water Research*, **39**, 1425-1440.