

بررسی اثر غلظت تیتانیوم دی اکسید و هیدروژن پراکسید بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی ۲- نیتروفنول

مهرزاد فیلی زاده*⁺

دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

فرید عطار

گروه محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

منصور فیلی زاده

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

سید توفیق برارپور

گروه مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه کلگری، کلگری، AB، کانادا

سید محمد اسمعیل ذاکری

دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده: در این پژوهش، اثر متقابل فتوکاتالیست و هیدروژن پراکسید در تابش طبیعی خورشید، در تجزیه آلاینده‌ی صنعتی ۲-نیتروفنول بررسی شد. برای این منظور، از نانو فتوکاتالیست TiO_2 (P25) استفاده شد و اثر پارامترهای گوناگونی شامل غلظت نانو فتوکاتالیست، غلظت هیدروژن پراکسید و استفاده‌ی همزمان از فتوکاتالیست و هیدروژن پراکسید بر روی درصد حذف مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد، نقطه‌ی بهینه‌ی غلظت نانو فتوکاتالیست و هیدروژن پراکسید، زمانی که هر یک به تنهایی برای حذف ۲-نیتروفنول مورد استفاده قرار گیرند، به ترتیب ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۲۰۰ میلی‌مولار است. همچنین مشخص شد، در واکنش‌های حذف خورشیدی آلاینده ۲-نیتروفنول نرخ حذف توسط هیدروژن پراکسید به تنهایی می‌تواند بیش‌تر از این نرخ توسط P25 باشد. از سوی دیگر، استفاده‌ی همزمان از این دو ماده در بهبود بازدهی حذف آلاینده موثر بوده و موجب کاهش غلظت بهینه‌ی (مورد نیاز از) آن‌ها می‌شود. با این حال، غلظت‌های بالای هیدروژن پراکسید، به دلیل وجود اثر مخرب مقدار اضافی آن، باعث کاهش بازده می‌شود. در حالت بهینه‌نهایی، غلظت P25 و هیدروژن پراکسید، به ترتیب ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱۵۰ میلی‌مولار به دست آمد و در این نقطه، درصد حذف ۲-نیتروفنول، پس از تنها یک ساعت تابش نور خورشید، به ۹۵ درصد رسید.

واژگان کلیدی: ۲-نیتروفنول؛ حذف خورشیدی؛ نانو فتوکاتالیست؛ هیدروژن پراکسید؛ اثر متقابل.

KEYWORDS: 2-Nitrophenol; Solar degradation; Nanophotocatalyst; H_2O_2 ; Interaction effect.

+E-mail: m.feilizadeh@shirazu.ac.ir

*عهدہ دار مکاتبات

مقدمه

ترکیب‌های فنولی به صورت گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند و از آنجایی که به شدت سمی و سرطان‌زا می‌باشند، وجود آن‌ها در پساب‌های خروجی از کارخانه‌ها، یک تهدید جدی برای منابع آبی موجود و سلامت انسان‌ها به شمار می‌آید [۱].

۲- نیترو فنول یکی از ترکیب‌های فنولی است که به عنوان معرف در تولید سموم ارگانوفسفات، علف کش‌ها و مواد منفجره و همچنین به عنوان ماده‌ی واسطه در سنتز رنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. این ماده توسط مرکز حفاظت از محیط‌زیست آمریکا^(۱)، در زمره آلاینده‌های درجه اول طبقه‌بندی می‌شود و به صورت معمول در آب‌های سطحی و پساب کارخانه‌ها وجود دارد [۳]. اثرهای کوتاه مدت این ماده‌ی سرطان‌زا در آب باعث سوزش و اختلال‌های شدید پوستی و اثرهای بلند مدت آن باعث سردرد، سرگیجه و سرطان می‌شود [۲]. این ترکیب در آب انحلال‌پذیر بوده و به دلیل پایداری شیمیایی بالای آن [۴] روش تصفیه‌ی میکروبی، قادر به تصفیه‌ی آن نخواهد بود و یا تصفیه‌ی آن به سختی صورت خواهد پذیرفت [۵]. به همین دلیل، باید از روش‌های تازه‌تری به منظور تصفیه‌ی این آلاینده بهره گرفت که در میان این روش‌ها، فرایندهای اکسایش پیشرفته می‌تواند گزینه‌ی مناسبی باشد [۶].

روش‌های اکسایش پیشرفته انواع گوناگونی دارد که در میان آن‌ها، روش فتوکاتالیستی ناهمگن، در حضور اکسید فلزهای نیمه‌رسانا، مانند تیتانیوم دی‌اکسید، تحت تابش‌های مصنوعی و یا تابش طبیعی نور خورشید، روش پرکاربردی می‌باشد [۷، ۸]. روش‌های اکسایش پیشرفته اغلب با تولید گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر^(۲) به خصوص OH^\bullet ، $O_2^{\bullet-}$ و HO_2^\bullet ، قادر به حذف بیش‌تر آلاینده‌های آلی آب می‌باشند [۹، ۱۰]. یکی از مزیت‌های روش فتوکاتالیستی خورشیدی، استفاده از انرژی تجدیدپذیر خورشید می‌باشد که در مقایسه با روش‌های مصنوعی تولید تابش فرابنفش، روشی اقتصادی‌تر بوده و نیاز به منبع الکتریکی را از بین می‌برد [۱۱، ۱۲]. طیف نور خورشید دارای ۵٪ نور UV می‌باشد و به همین دلیل پیش‌بینی می‌شود که نور خورشید توانایی فعال کردن فتوکاتالیست

و در نتیجه حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌ها را داشته باشد؛ این نکته نیز چشمگیر است که در صورتی که شدت تابش نور خورشید و نور فرابنفش برابر باشد، مقدار حذف تحت نور فرابنفش بیش‌تر است [۱۳]. ولی یکی از مشکل‌های اساسی روش فتوکاتالیستی ناهمگن، پایین بودن بازدهی واکنش، به دلیل بازترکیب الکترون-حفره می‌باشد [۱۴]. به همین منظور، مطالعه‌های زیادی برای کاهش این اثر، توسط روش‌های بسیاری از جمله روش الکتروشیمیایی، اصلاح سطحی کاتالیست و افزودن اکسیدانت‌های^(۳) بیرونی مانند هیدروژن پراکسید^(۴)، صورت گرفته است [۱۵].

در چندین پژوهش، استفاده از هیدروژن پراکسید، به عنوان گیرنده‌ی الکترون [۱۶]، روشی موثر در بهبود بازدهی حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌هایی همچون رنگ‌ها [۲۰ - ۱۷]، آلاینده‌های دارویی [۲۱]، حشره کش‌ها [۲۲] و علف کش‌ها [۲۳] معرفی شده است. ژنگ^(۵) و همکاران با استفاده از فتوکاتالیست، هیدروژن پراکسید و نور UV غلظت آلاینده‌ی متیلن بلو^(۶) را ۹۸٪ کاهش دادند [۱۵]. سو^(۷) و همکاران با استفاده از فتوکاتالیست، هیدروژن پراکسید و نور UV غلظت آلاینده‌ی پلی‌ونیل‌پیرولیدون^(۸) را ۸۰٪ کم کردند [۲۱]. ناندان^(۹) و همکاران با استفاده از فتوکاتالیست، هیدروژن پراکسید و نور UV غلظت حشره کش ارگانوفسفروس^(۱۰) را ۹۱٪ کم کردند [۲۲]. با استفاده از این ماده، هم می‌توان از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری نمود و هم غلظت رادیکال هیدروکسیل^(۱۱) تولید شده از تجزیه‌ی هیدروژن پراکسید را افزایش داد [۲۴، ۱۷]. هیدروژن پراکسید در اثر واکنش با الکترون تولید شده توسط کاتالیست منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود. از سویی اثر برخورد فتون‌های فرابنفش موجود در نور خورشید، هیدروژن پراکسید به طور مستقیم تجزیه شده و به ازای هر فتون جذب شده دو رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود [۲۴]. پتانسیل احیای رادیکال هیدروکسیل ۲٫۸ الکترون‌ولت بوده و پس از فلوتور دارای بیش‌ترین پتانسیل می‌باشد و از واکنش‌پذیری بالایی برخوردار است؛ به همین خاطر می‌تواند بیش‌تر آلاینده‌های آلی و غیرآلی را به طور کامل تجزیه نماید [۲۵]. انجام فرایندهای اکسایش پیشرفته در حضور

(۱) EPA

(۲) Reactive Oxygen Species (ROS)

(۳) Oxidant

(۴) H₂O₂

(۵) Zhang

(۶) Ethylene blue

(۷) Suave

(۸) Polyvinylpyrrolidone

(۹) Nandan

(۱۰) Organophosphorous

(۱۱) OH[•]

جدول ۱- ویژگی‌های Evonik TiO₂-P25 [۲۱ و ۲۲].

نسبت آناناز به روتایل	متوسط اندازه ذره‌ها (nm)	اندازه بلور (nm)
۸۰:۲۰	۳۰±۵	۲۵±۵

و همچنین هزینه‌های حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های صنعتی را کاهش داد.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش از کاتالیست (Evonik Degussa TiO₂-P25) استفاده شد که ویژگی‌های آن در جدول ۱ آمده است. این کاتالیست در کارهای گذشته این گروه پژوهشی نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است [۳۴، ۳۵]. برای انجام آزمایش‌ها، از ۲-نیتروفنول با مشخصه‌ی (Sigma-Aldrich، 98%، 2-NF) استفاده شد. هیدروژن پراکسید استفاده شده (Sigma-Aldrich) به صورت ۳۰ w/w% می‌باشد و آب مورد استفاده در محلول واکنش، از نوع Milli-Q Merck) NaOH و HCl و وسیله‌ی گرفته شده، به وسیله‌ی pH نمونه‌های گرفته شده، به تعیین میزان جذب آن در دستگاه اسپکتروفتومتر^(۶) تنظیم می‌شد.

روش انجام آزمایش

به منظور انجام آزمایش‌ها، از تعدادی ارلن مایر^(۷) با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر (که دارای ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ۲-نیتروفنول بوده) استفاده شده است. سپس کاتالیست دارای تیتانیوم دی‌اکسید (P25) را به آن افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه در مقابل امواج مافوق صوت توسط دستگاه اولتراسونیک (Soltec 2200 MH-SD) با توان ۱۳۰ وات و فرکانس ۴۰ کیلوهرتز قرار گرفت. این کار موجب پراکنده شدن کامل کاتالیست می‌شود و از توده شدن آن جلوگیری می‌کند. برای این‌که جذب سطحی ۲-نیتروفنول بر روی سطح فتوکاتالیست تغییری در نتیجه‌های نهایی ایجاد نکند؛ پیش از قرار دادن محلول موردنظر تحت نور خورشید، محلول دارای تیتانیوم دی‌اکسید (P25) به مدت ۳۰ دقیقه به همراه ۲-نیتروفنول بر روی استیرر مغناطیسی^(۸) در تاریکی قرار داده شد و پس از قرار دادن پارافیلیم بر روی دهانه‌ی ارلن مایر، به منظور جلوگیری از

هیدروژن پراکسید، دارای برتری‌های دیگری از جمله قابلیت انجام عملیات در دمای محیط، در دسترس بودن هیدروژن پراکسید از نظر تجاری و همچنین پایداری و حلالیت بالای آن در آب می‌باشد [۲۶]. از عیب‌های استفاده از هیدروژن پراکسید در حذف فتوکاتالیستی کاهش بازده در صورت استفاده بیش از حد و همچنین کنترل هیدروژن پراکسید باقی‌مانده در آب است [۲۷]. به همین دلیل افزایش میزان مصرف هیدروژن پراکسید به معنای بیش‌تر بودن بازدهی حذف نمی‌باشد و در برخی از مقاله‌ها دیده شده که بالاترین بازده در غلظت‌های پایین می‌باشد [۲۸]. همچنین برای برخی از آلاینده‌ها با غلظت مشخص، استفاده از هیدروژن پراکسید، می‌تواند به عنوان رادیکال خوار عمل کند و با مصرف رادیکال هیدروکسید باعث کاهش بازدهی حذف شود [۲۹]. پولوپلوس^(۱) و همکاران، با استفاده از هیدروژن پراکسید و در تابش نور فرابنفش، فنول را تجزیه کردند [۳۰]. بنابراین این ماده می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای حذف ترکیب‌های فنولی به حساب بیاید. پیرو^(۲) و همکاران با بهره‌گیری از P25 و در تابش نور فرابنفش، محلول‌های دارای ترکیب‌های فنولی را تصفیه نمودند [۳۱]. کیم^(۳) و همکاران با انجام آزمایش‌های بسیار بر روی چند نمونه‌ی تجاری تیتانیوم دی‌اکسید (از جمله P25)، موفق به حذف ترکیب‌های فنولی شدند [۳۲]. برکت^(۴) و همکاران، به منظور تجزیه‌ی ترکیب‌های فنولی، از ترکیب P25 و هیدروژن پراکسید، در تابش فرابنفش استفاده نمودند و توانستند به مقدارهای بالایی از حذف، دست یابند [۳۳]. فیلی زاده^(۵) و همکاران به وسیله‌ی کاتالیست TiO₂ به همراه نقره و گوگرد قادر به حذف ۹۹٪ آلاینده‌ی ۲-نیتروفنول در مدت ۱۵۰ دقیقه توسط نور خورشید شدند [۱۳]. با این وجود پژوهشی یافت نشد که در آن، اثر متقابل فتوکاتالیست معروف P25 و هیدروژن پراکسید، تحت نور خورشید، در حذف دسته آلاینده‌های مهم نیتروفنولی بررسی شود.

در این پژوهش، برای اولین بار، اثر متقابل فتوکاتالیست و هیدروژن پراکسید، زیر نور خورشید، در تجزیه آلاینده صنعتی ۲-نیتروفنول بررسی شد. همچنین تأثیر وجود و نبود هیدروژن پراکسید در فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیست P25 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در این پژوهش سعی شد که با استفاده از نور طبیعی خورشید، کاتالیست صنعتی (P25) و آلاینده‌ی موجود در پساب‌های صنعتی (۲-نیتروفنول) محیط انجام آزمایش را به محیط صنعتی نزدیک‌تر کرد

(۱) Pouloupoulos

(۲) Peiro

(۳) Kim

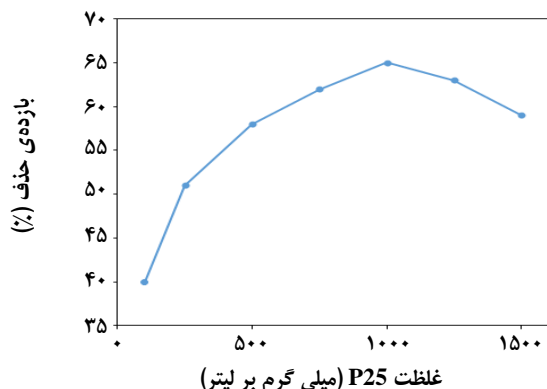
(۴) Barakat

(۵) Feilizadeh

(۶) PerkinElmer Lambda2S

(۷) Pyrex® glass Erlenmeyer

(۸) Magnetic stirrer

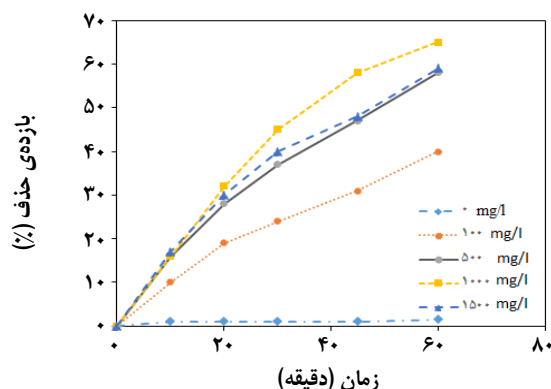


شکل ۲- تغییر درصد حذف ۲-نیتروفنول بر حسب غلظت P25، پس از یک ساعت تابش نور خورشید.

تغییرهای درصد حذف آلاینده بر حسب زمان، در غلظت‌های گوناگون P25، در شکل ۱ رسم شده است.

همان‌گونه که از این شکل مشخص است، افزایش P25 تاثیر قابل دیدنی در افزایش میزان حذف آلاینده دارد و نسبت به حالتی که فتوکاتالیستی در محلول واکنش وجود ندارد، درصد حذف رشد چشمگیری داشته است. طبق شکل ۱ با افزایش غلظت P25 تا یک غلظت بهینه، بازدهی حذف افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر از مقدار بهینه‌ی کاتالیست، میزان حذف تغییر چشمگیری نداشته و حتی تا حدی افت می‌کند که این اثر در شکل ۲ به صورت روشن‌تر نشان داده شده است.

طبق شکل ۲، با افزایش غلظت P25 تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف ۲-نیتروفنول، پس از یک ساعت از زمان واکنش، از ۴۰ درصد به ۶۵ درصد افزایش می‌یابد و با افزایش بیش‌تر غلظت P25، تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف به ۵۹ درصد افت می‌کند. تاثیر مثبت کاتالیست در غلظت‌های ابتدایی، به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های فعال بر روی کاتالیست و تولید رادیکال هیدروکسیل، در اثر برخورد فتون‌های تابشی می‌باشد. تأثیر منفی کاتالیست بعد از غلظت بهینه (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، به دلیل کدروی محلول و پراکندگی نور تابشی می‌باشد (۳۸، ۳۹). درحالی که تا قبل از نقطه‌ی بهینه، فرض بر این است که یکی از دو فاکتور سطح کاتالیست و میزان جذب پرتوهای نور تابشی، در نقش محدودکننده ظاهر می‌شوند (۳۳). از سوی دیگر در غلظت‌های بالای P25، به دلیل تجمع ذره‌های کاتالیست، تعداد نقاط فعال روی سطح کاتالیست کاهش یافته و در نتیجه میزان حذف آلاینده نیز کاهش خواهد یافت (۴۰). واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با ۲-نیتروفنول، سرانجام منجر به حذف آن خواهد شد. واکنش‌های منتج‌شده به تولید رادیکال هیدروکسیل در زیر آورده شده است.



شکل ۱- تغییر درصد حذف ۲-نیتروفنول بر حسب زمان تابش خورشید، در مقادیرهای P25.

تبخیر، در معرض نور خورشید قرار می‌گیرد و در صورت نیاز، به مقدار لازم هیدروژن پراکسید به آن افزوده شد. در طول فرایند حذف تحت نور خورشید نیز، به منظور اختلاط کامل، محلول موردنظر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. pH محلول پیش از انجام واکنش به صورت خنثی و برابر با ۷ بوده است و پس از پایان آزمایش در زیر نور خورشید، مقدار pH ثابت باقی می‌ماند. آزمایش‌ها در محیط طبیعی و در بازه‌ی زمانی ۱۲ تا ۱۳ بعد از ظهر انجام شد. برای حذف اثر تغییرهای تابش خورشید، همه‌ی آزمایش‌های همانند، در یک روز انجام گرفت و همه آزمایش‌ها در روزهای به طور کامل آفتابی (آسمان صاف) از تاریخ ۲۰ تا ۲۵ مرداد ماه ۱۳۹۴ در شهر شیراز انجام شد. پس از هر آزمایش، ۵ میلی‌لیتر نمونه از محلول آزمایش گرفته شد و به وسیله‌ی دستگاه سانتریفیوژ^(۱) ذره‌های جامد آن جدا می‌شد. سپس pH محلول موردنظر در ۱۲/۱ که بیش‌ترین جذب نمونه در دستگاه اسپکتروفتومتر در این pH رخ می‌دهد [۳۶]، تنظیم می‌شد. سرانجام میزان حذف ۲-نیتروفنول در نمونه‌ی نهایی، با اندازه‌گیری میزان جذب آن در طول موج ۴۱۴ نانومتر (که در این طول موج بیش‌ترین جذب نور اتفاق می‌افتد [۳۷]) توسط دستگاه اسپکتروفتومتر^(۲)، مورد ارزیابی قرار می‌گرفت. درصد حذف از فرمول $D = (A_0 - A/A_0) \times 100$ محاسبه شده است که در آن، A_0 نشان دهنده‌ی مقدار جذب نوری نمونه پیش از قرار گرفتن زیر نور خورشید و A نشان دهنده‌ی مقدار جذب نوری نمونه پس از قرار گرفتن نمونه، به مدت یک ساعت، زیر نور خورشید می‌باشد.

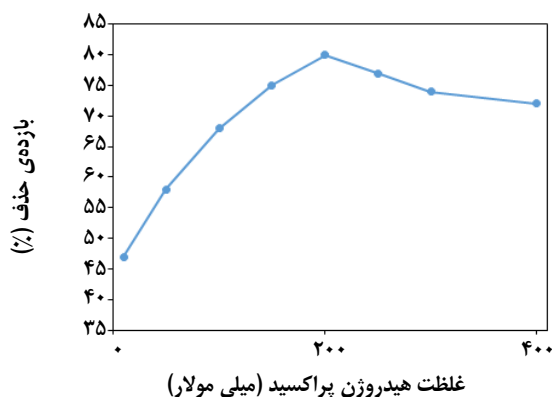
نتیجه‌ها و بحث

بررسی اثر غلظت فتوکاتالیست

به منظور بررسی تاثیر غلظت P25 در میزان حذف ۲-نیتروفنول،

(۱) Laboratory centrifuge

(۲) UV-vis spectrometer (PerkinElmer Lambda2S)



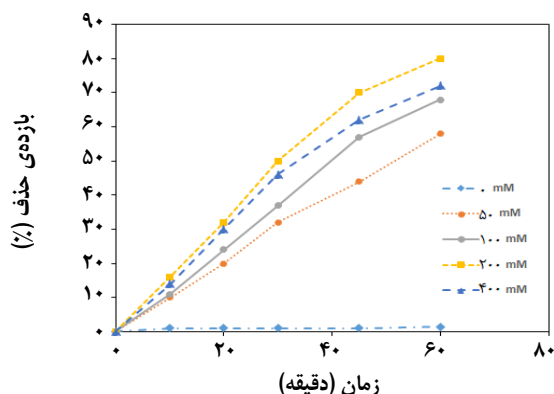
شکل ۴- تغییرهای درصد حذف ۲-نیتروفنول بر حسب غلظت هیدروژن پراکسید، پس از یک ساعت تابش نور خورشید.

بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید

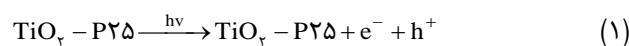
تأثیر غلظت هیدروژن پراکسید در حذف ۲-نیتروفنول، در غیاب کاتالیست، در شکل ۳ بررسی شده است. این شکل روند تغییرهای درصد حذف آلاینده را، بر حسب زمان، در غلظت‌های گوناگون هیدروژن پراکسید، نشان می‌دهد.

در این شکل نیز مانند شکل ۱، رشد قابل دیدنی، در میزان حذف آلاینده، دیده می‌شود. با دقت در شکل ۳ و همچنین شکل ۴ که در آن درصد حذف آلاینده بر حسب غلظت هیدروژن پراکسید، رسم شده است؛ دیده می‌شود که میزان حذف آلاینده با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید تا ۲۰۰ میلی‌مولار، پس از یک ساعت از زمان واکنش، از ۴۷ درصد به ۸۰ درصد افزایش می‌یابد؛ ولی با افزایش بیش‌تر غلظت هیدروژن پراکسید تا ۴۰۰ میلی‌مولار، درصد حذف به ۷۲ درصد افت پیدا می‌کند.

نخست با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، به دلیل تجزیه‌ی آن به وسیله‌ی پرتوهای فرابنفش موجود در نور خورشید (طبق واکنش (۴))، غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محلول واکنش افزایش یافته و به تبع آن درصد حذف افزایش خواهد یافت [۴۳]. ولی افزایش بیش از حد هیدروژن پراکسید موجب پیشرفت واکنش (۵) شده که بر اثر آن رادیکال‌های قدرتمند هیدروکسیل به رادیکال ضعیف‌تر هیدروپروکسیل تبدیل خواهند شد [۴۴، ۱۵]، در نتیجه بازدهی حذف کاهش خواهد یافت. هیدروپروکسیل تولید شده نیز می‌تواند طبق واکنش (۶) با رادیکال هیدروکسیل واکنش دهد و اثر آنرا خنثی کند و به عنوان رادیکال خوار عمل کند. از سویی وجود مقدار زیاد



شکل ۳- تغییرهای درصد حذف ۲-نیتروفنول بر حسب زمان تابش خورشید، در مقدارهای گوناگون هیدروژن پراکسید..



طبق این واکنش‌ها، از برخورد پرتوهای فرابنفش موجود در نور خورشید با P25، جفت‌های الکترون و حفره طبق واکنش (۱) تولید می‌شوند که این جفت‌های تولید شده، می‌توانند بازترکیب شده و انرژی جذب شده را به صورت گرما آزاد کنند و یا به سطح کاتالیست مهاجرت کرده و در اثر واکنش با اکسیژن و آب موجود در محلول واکنش، طبق واکنش‌های (۲) و (۳) به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید^(۱) بیانجامد [۴۱].

وجود آب و اکسیژن برای پیشبرد واکنش‌های فتوکاتالیستی ضروری می‌باشد. در غیاب اکسیژن، بازترکیب الکترون-حفره نقش زیادی در کاهش بازدهی واکنش دارد، ولی اکسیژن، بوسیله‌ی واکنش با الکترون تولید شده توسط کاتالیست و تولید رادیکال سوپراکسید، نه تنها بازترکیب الکترون-حفره را کاهش می‌دهد [۴۲]، بلکه می‌تواند منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و هیدروپروکسیل^(۲)، در اثر واکنش سوپراکسید با گونه‌های موجود در محلول واکنش شود [۹]. البته قدرت رادیکال هیدروپروکسیل در تجزیه‌ی آلاینده‌ها، به اندازه‌ی رادیکال هیدروکسیل نمی‌باشد، ولی هیدروپروکسیل نیز مانند اکسیژن خاصیت الکترون پذیرندگی دارد و حضور همزمان این دو گونه در محلول واکنش، جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره را افزایش خواهد داد [۴۳].

(۱) O₂^{•-}

(۲) HO₂[•]

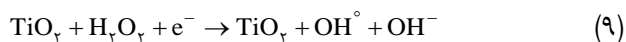
آلاینده خواهد شد. با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، در مقدار ثابت کاتالیست، بازده حذف تا رسیدن به مقدار بهینه هیدروژن پراکسید افزایش و سپس کاهش می‌یابد و همچنین در حالت بهینه نهایی، غلظت P25 و هیدروژن پراکسید، به ترتیب ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۱۵۰ میلی‌مولار به دست آمد و در این نقطه، درصد حذف ۲-نیتروفنول، تحت یک ساعت تابش نور خورشید، به ۹۵ درصد می‌رسد.

به‌منظور توجیه این نتیجه‌ها، به بررسی حضور هم‌زمان هیدروژن پراکسید و کاتالیست P25 و مکانیزم‌های قابل پیش‌بینی آن پرداخته می‌شود. به طور کلی نقش هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست را می‌توان در دو عبارت زیر خلاصه نمود:

- جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره، با پذیرش الکترون تولیدشده توسط فتوکاتالیست

- تولید رادیکال هیدروکسیل، طبق واکنش (۹) [۲۴]

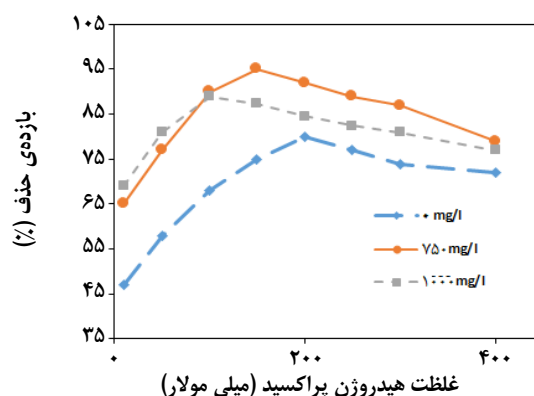
بنابراین علاوه بر واکنش‌هایی که در حضور کاتالیست تنها رخ می‌دهند، واکنش (۹) نیز در افزایش بازدهی حذف آلاینده، نقش به‌سزایی دارد.



در این واکنش (واکنش (۹))، هیدروژن پراکسید، نقشی همانند اکسیژن را بازی می‌کند، ولی با این تفاوت که هیدروژن پراکسید مؤثرتر از اکسیژن عمل کرده و نه تنها از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری می‌کند، بلکه می‌تواند به وسیله‌ی واکنش با الکترون، به طور مستقیم رادیکال هیدروکسیل را تولید نموده و باعث افزایش حذف آلاینده شود. همچنین تجزیه‌ی مستقیم هیدروژن پراکسید طبق واکنش (۴) نیز در افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل مؤثر می‌باشد [۴۳]. وقتی غلظت هیدروژن پراکسید از مقدار بهینه‌ی آن در هر حالت بیش‌تر شود؛ احتمال وقوع واکنش‌های (۵) و (۶) و کاهش مقدار رادیکال هیدروکسیل در محلول واکنش افزایش می‌یابد [۱۴] و به تبع آن درصد حذف آلاینده افت پیدا می‌کند. از سویی دیگر در غلظت‌های بالای هیدروژن پراکسید، ممکن است، به دلیل واکنش آن با حفره‌ی تولید شده بر روی سطح کاتالیست طبق واکنش (۱۰)، اثر حفره خنثی شده و موجب کاهش درصد حذف واکنش شود [۲۱].

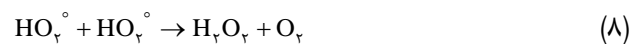
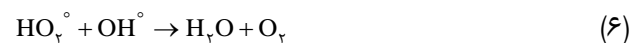
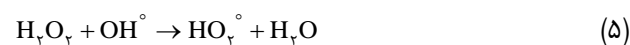
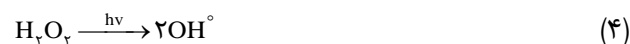


بنابراین با استفاده از مکانیسم‌های بیان‌شده، دلایل افزایش و سپس کاهش بازدهی حذف آلاینده، در مقدارهای گوناگون هیدروژن پراکسید، به خوبی مشخص می‌شود. همچنین بیش‌تر بودن بازدهی حذف



شکل ۵ - بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید بر روی درصد حذف ۲-نیتروفنول تحت تابش یک ساعته خورشید، در سه حالت: الف) بدون حضور P25 (صفر میلی‌گرم بر لیتر P25)، ب) در حضور ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر P25 و ج) در حضور ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر P25.

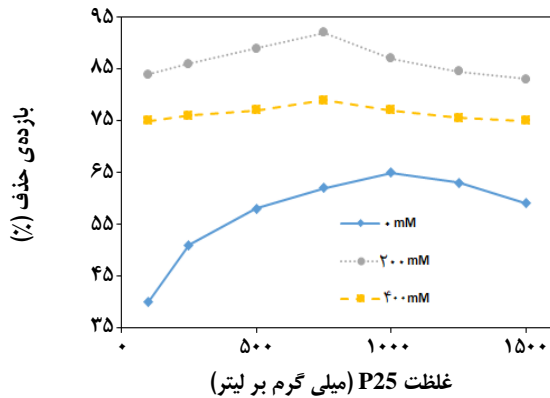
رادیکال‌های هیدروکسیل و هیدروپروکسیل در محلول واکنش، می‌تواند موجب پیشرفت واکنش‌های (۷) و (۸) شده که بر اثر مصرف رادیکال‌ها در این دو واکنش، درصد حذف کم‌تر از مقدار پیش‌بینی شده می‌شود [۴۴، ۴۵].



بررسی اثر متقابل هیدروژن پراکسید و P25

به‌منظور بررسی اثر متقابل هیدروژن پراکسید و P25، در حذف آلاینده‌ی ۲-نیتروفنول، تغییرهای درصد حذف آلاینده بر حسب غلظت هیدروژن پراکسید در غلظت‌های ثابت P25، در شکل ۵ رسم شده است. در این شکل (شکل ۵)، با ثابت نگه‌داشتن مقدار P25 در غلظت‌های ۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و تغییر غلظت هیدروژن پراکسید در بازه‌ی ۱۰-۴۰۰ میلی‌مولار، گراف‌هایی به دست آمده است که با مقایسه‌ی این گراف‌ها، رفتار کلی هیدروژن پراکسید و P25، هنگامی که به‌صورت هم‌زمان در محلول واکنش موجود باشند، قابل پیش‌بینی خواهد بود.

با توجه به شکل ۵ مشخص می‌شود که افزودن P25 به محلول محتوی هیدروژن پراکسید، موجب بهبود در میزان حذف



شکل ۶ - بررسی اثر غلظت P25 بر روی درصد حذف ۲-نیتروفنول تحت تابش یک ساعته خورشید در سه حالت: الف) بدون حضور هیدروژن پراکسید (صفر میلی مولار هیدروژن پراکسید)، ب) در حضور ۲۰۰ میلی مولار هیدروژن پراکسید و ج) در حضور ۴۰۰ میلی مولار هیدروژن پراکسید.

حذف آلاینده می‌باشد. از سویی دیگر، در شکل ۶ و در نمودارهای ب و ج، دیده می‌شود که در حضور هیدروژن پراکسید، درصد حذف آلاینده با تغییر غلظت P25 به تقریب ثابت مانده و تغییر چشمگیری نکرده است، ولی در شکل ۵، شدت تغییرهای بیش‌تر بوده و دور یک مقدار ثابت نمی‌باشد که این نتیجه نیز، تأییدکننده تأثیر بالای هیدروژن پراکسید و غلبه‌ی آن بر تأثیر P25 می‌باشد؛ به این معنی که وقتی هیدروژن پراکسید در محلول واکنش موجود باشد، بر روی میزان حذف آلاینده نقش کنترل‌کننده داشته و اجازه تغییر شدید درصد حذف آلاینده را با تغییر غلظت کاتالیست نمی‌دهد. همچنین با مقایسه‌ی شکل‌های ۲ و ۴، و دقت در مقدار بیشینه‌ی حذف آلاینده در حضور هیدروژن پراکسید و فتوکاتالیست نیز، بیش‌تر بودن تأثیر هیدروژن پراکسید بر بازدهی حذف ۲-نیتروفنول تأیید می‌شود. همچنین با توجه به نتیجه‌ها می‌توان این نتیجه‌گیری را انجام داد که در صورتی که عمق راکتور استفاده شده ثابت نگه داشته شود، می‌توان این نتیجه‌ها را از مقیاسی بزرگ‌تر از مقیاس آزمایشگاهی به دست آورد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای اولین بار، اثر متقابل فتوکاتالیست و هیدروژن پراکسید بر روی حذف ۲-نیتروفنول تحت نور خورشید، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد، در صورت استفاده مجزای دو ماده‌ی هیدروژن پراکسید و P25، غلظت‌های بهینه‌ی آن‌ها به ترتیب ۲۰۰ میلی مولار و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشند. از سوی دیگر،

در نمودار ب و ج نسبت به گراف الف در شکل ۵، به دلیل تولید بیش‌تر رادیکال هیدروکسیل در مقادیرهای بیش‌تر کاتالیست، براحتی قابل توجهی می‌باشد.

نتیجه‌ی دیگری که می‌توان از شکل ۵ استخراج نمود کاهش مقدار بهینه‌ی هیدروژن پراکسید، با افزایش مقدار کاتالیست می‌باشد. طبق این شکل، وقتی کاتالیستی در محلول واکنش موجود نیست، غلظت بهینه‌ی هیدروژن پراکسید ۲۰۰ میلی مولار و وقتی مقدار کاتالیست ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد، غلظت بهینه‌ی هیدروژن پراکسید به ترتیب به ۱۵۰ و ۱۰۰ میلی مولار کاهش خواهد یافت. این نتیجه، تأییدکننده‌ی این نکته است که افزایش P25، موجب تولید هر چه بیش‌تر رادیکال هیدروکسیل شده که باعث می‌شود در غلظت‌های بهینه‌ی کم‌تر هیدروژن پراکسید، به غلظت مناسب رادیکال هیدروکسیل دست یابیم و پس از آن درصد حذف شروع به افت می‌کند.

نموداری همانند شکل ۵، در غلظت‌های ثابت هیدروژن پراکسید نیز، در شکل ۶ رسم شده است. در این شکل (شکل ۶) غلظت هیدروژن پراکسید، در مقادیرهای ۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی مولار، ثابت نگهداشته شده و غلظت P25، در بازه‌ی ۱۰۰ - ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، تغییر داده شد. در این شکل (شکل ۶) نیز می‌توان نتیجه‌های همانند نتیجه‌های به دست آمده از شکل ۵ را استخراج نمود.

در هر سه نمودار شکل ۶، با افزایش غلظت P25 تا مقدار بهینه‌ی آن در هر حالت، درصد حذف افزایش یافته و پس از آن کاهش پیدا می‌کند. به منظور بررسی علت افت درصد حذف آلاینده، در مقادیرهای بالای کاتالیست نیز، می‌توان به همان دلایلی که در حضور کاتالیست تنها به آن‌ها اشاره شد، یعنی افزایش کدوری محلول و تجمع ذره‌های کاتالیست در مقادیرهای بالای آن، اشاره کرد. همچنین غلظت‌های بهینه نیز با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید (نمودار الف و ب شکل ۶)، به دلیل تولید بیش از حد رادیکال هیدروکسیل، کاهش خواهد یافت. مقایسه‌ی نمودارهای ب و ج در شکل ۶ نیز نشان می‌دهد، افزایش بیش از حد هیدروژن پراکسید به محلول واکنش، ممکن است بر روی بازدهی حذف تا حدی تأثیر منفی بگذارد.

شکل‌های ۵ و ۶ دو تفاوت عمده دارند. با مقایسه‌ی نمودارهای الف و ب در این دو شکل، می‌بینیم که در نمودار ۶، درصد حذف، در نمودار ب نسبت به نمودار الف رشد قابل دیدنی داشته است، در حالی که در شکل ۵ این تفاوت خیلی چشمگیر نمی‌باشد که نشان دهنده‌ی تأثیر بالای هیدروژن پراکسید در افزایش بازدهی

در واکنش‌های حذف خورشیدی آلاینده ۲-نیتروفنول، هیدروژن پراکسید، در صورت وجود تأثیر بیشتری در بازدهی حذف آلاینده نسبت به P25 می‌گذارد.

قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند از شرکت مدیریت منابع آب ایران به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۵/۱۴

استفاده‌ی همزمان از این دو ماده، موجب کاهش این مقادارهای بهینه می‌شود. یکی از دلایل افت مقادارهای بهینه، تولید بیش از حد رادیکال هیدروکسیل در مقادارهای بالای این دو ماده می‌باشد که باعث می‌شود غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محلول واکنش، در مقادارهای کمتری از این دو ماده به مقدار کافی خود برسد. بررسی‌های صورت گرفته نشان داد، اثر متقابل این دو ماده در بهبود بازدهی حذف ۲-نیتروفنول مؤثر بوده و موجب می‌شود، درصد حذف آن تحت یک ساعت تابش نور خورشید در شرایط بهینه از آن دو ماده (۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر P25 و ۱۵۰ میلی‌مولار هیدروژن پراکسید)، به ۹۵ درصد برسد. همچنین مشخص شد،

مراجع

- [1] Boruah P.K., Sharma B., Karbhal I., Shelke M.V., Das M.R., [Ammonia-Modified Graphene Sheets Decorated with Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for the Photocatalytic and Photo-Fenton Degradation of Phenolic Compounds under Sunlight Irradiation](#), *Journal of Hazardous Materials*, **325**: 90-100 (2017).
- [2] Tijani J., Mouele M., Tottito T., Fatoba O., Petrik L., [Degradation of 2-Nitrophenol by Dielectric Barrier Discharge System: The Influence of Carbon Doped TiO₂ Photocatalyst Supported on Stainless Steel Mesh](#), *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **37(5)**: 1343-1373 (2017).
- [3] Shen X., Zhu, L. Liu G., Yu H., Tang H., [Enhanced Photocatalytic Degradation and Selective Removal of Nitrophenols by Using Surface Molecular Imprinted Titania](#), *Environmental Science & Technology*, **42(5)**: 1687-1692 (2008).
- [4] Hameed A., Aslam M., Ismail I.M., Chandrasekaran S., Kadi M., Gondal M., [Sunlight Assisted Photocatalytic Mineralization of Nitrophenol Isomers over W₆₊ Impregnated ZnO](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **160**: 227-239 (2014).
- [5] Marais E., Klein R., Antunes E., Nyokong T., [Photocatalysis of 4-Nitrophenol Using Zinc Phthalocyanine Complexes](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **261(1)**: 36-42 (2007).
- [6] Gaya U.I., Abdullah A.H., [Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9(1)**: 1-12 (2008).
- [7] Toor A.P., Verma A., Jotshi C., Bajpai P., Singh V., [Photocatalytic Degradation of Direct Yellow 12 Dye Using UV/TiO₂ in a Shallow Pond Slurry Reactor](#), *Dyes and pigments*, **68(1)**: 53-60 (2006).
- [8] خانی، وجیهه؛ شریفی، لیلا؛ پیامی، آرش؛ کوهانی، حسین؛ میرحسینی، سید حسین؛ تهیه نانوپودر روی اکسید به روش سوختن ژل و استفاده از آن در ساخت پوشش‌های مقاوم به خوردگی کامپوزیتی پلیمر/روی اکسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۴(۲)**: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۴).

- [9] Augugliaro V., Bellardita M., Loddo V., Palmisano G., Palmisano L., Yurdakal S., [Overview on Oxidation Mechanisms of Organic Compounds by TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13(3)**: 224-245 (2012).
- [۱۰] [بشارتی سیدانی، عباسک؛ غلامی، محمدرضا؛ تخریب فوتوکاتالیستی یک نمونه رنگ آزو به کمک نانوکامپوزیت‌های بر پایه TiO₂ اصلاح شده با فلزهای Pd، Pt و Ni، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۴: ۳۹ تا ۴۹ (۱۳۹۴)].
- [11] Moradi S., Vossoughi M., Feilizadeh M., Zakeri S., Mohammadi M.M., Rashtchian D., Yoosefi Booshehri A, [Photocatalytic Degradation of Dibenzothiophene Using La/PEG-Modified TiO₂ under Visible Light Irradiation](#), *Research on Chemical Intermediates*, **41(7)**: 4151-4167 (2015).
- [12] Jallouli N., Elghniji K., Trabelsi H., Ksibi M., [Photocatalytic Degradation of Paracetamol on TiO₂ Nanoparticles and TiO₂/Cellulosic Fiber under UV and Sunlight Irradiation](#), *Arabian Journal of Chemistry*, **10**: S3640-S3645 (2017).
- [13] Feilizadeh M., Delparish A., Bararpour S.T., Najafabadi H.A., Zakeri S.M.E., Vossoughi M., [Photocatalytic Removal of 2-Nitrophenol Using Silver and Sulfur Co-Doped TiO₂ under Natural Solar Light](#), *Water Science and Technology*, **72(3)**: 339-346 (2015).
- [14] Antolín A.M., Contreras S., Medina F., Tichit D., [Silver/Platinum Supported on TiO₂ P25 Nanocatalysts for Non-photocatalytic and Photocatalytic Denitration of Water](#), *Topics in Catalysis*, **60(15-16)**: 1156-1170 (2017).
- [15] Zhang Q., Li C., Li T., [Rapid photocatalytic Decolorization of Methylene Blue Using High Photon Flux UV/TiO₂/H₂O₂ Process](#), *Chemical Engineering Journal*, **217**: 407-413 (2013).
- [16] Konstantinou I.K., Albanis T.A., [TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **49(1)**: 1-14 (2004).
- [17] Muruganandham M., Swaminathan M., [Photocatalytic Decolourisation and Degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV Process](#), *Dyes and Pigments*, **68(2-3)**: 133-142 (2006).
- [18] Kang S., Zhang L., Liu C., Huang L., Shi H., Cui L., [Hydrogen Peroxide Activated Commercial P25 TiO₂ as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst on Dye Degradation](#), *International Journal of Electrochemical Science*, **12**: 5284-5293 (2017).
- [19] Saquib M., Tariq M.A., Haque M., Muneer M., [Photocatalytic Degradation of Disperse Blue 1 Using UV/TiO₂/H₂O₂ Process](#), *Journal of Environmental Management*, **88(2)**: 300-306 (2008).
- [20] Fernández J., Kiwi J., Baeza J., Freer J., Lizama C., Mansilla H., [Orange II Photocatalysis on Immobilised TiO₂: Effect of the pH and H₂O₂](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **48(3)**: 205-211 (2004).
- [21] Suave J., José H.J., Moreira R.d.F.P.M., [Photocatalytic Degradation of Polyvinylpyrrolidone in Aqueous Solution Using TiO₂/H₂O₂/UV System](#), *Environmental Technology*, **39(11)**: 1-9 (2017).

- [22] Nandan S., Tailor D., Yadav A., [Malathion Pesticide Degradation by Advanced Oxidation Process \(UV-Irradiation\)](#), *International Research Journal of Advanced Engineering and Science*, **1(4)**: 153-156 (2016)
- [23] Evgenidou E., Bizani E., Christophoridis C., Fytianos K., [Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Prometryn in Aqueous Solutions under UV-Vis Irradiation](#), *Chemosphere*, **68(10)**: 1877-1882 (2007).
- [24] Mir N.A., Khan A., Muneer M., Vijayalakshmi S., [Photocatalytic Degradation of a Widely Used Insecticide Thiamethoxam in Aqueous Suspension of TiO₂: Adsorption, Kinetics, Product Analysis and Toxicity Assessment](#), *Science of the Total Environment*, **458**: 388-398 (2013).
- [25] Zhang A., Li Y., [Removal of Phenolic Endocrine Disrupting Compounds from Waste Activated Sludge Using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ Oxidation Processes: Effects of Reaction Conditions and Sludge Matrix](#), *Science of the Total Environment*, **493**: 307-323 (2014).
- [26] Basturk E., Karatas M., [Decolorization of Antraquinone Dye Reactive Blue 181 Solution by UV/H₂O₂ Pocess](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **299**: 67-72 (2015).
- [27] Karak T., Bhagat R., Bhattacharyya P., [Municipal Solid Waste Generation, Composition, and Management: the World Scenario](#), *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **42(1)**: 1509-1630 (2012).
- [28] Janson O., Unosson E., Strømme M., Engqvist H., Welch K., [Organic Degradation Potential of a TiO₂/H₂O₂/UV-vis System for Dental Applications](#), *Journal of Dentistry*, **67**: 53-57 (2017).
- [29] Bessa E., Sant'Anna Jr G.L., Dezotti M., ["Photocatalytic/H₂O₂ Treatment of Oil Field Produced Waters](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **29(2)**: 125-134 (2001).
- [30] Pouloupoulos S., Arvanitakis F., Philippopoulos C., [Photochemical Treatment of Phenol Aqueous Solutions Using Ultraviolet Radiation and Hydrogen Peroxide](#), *Journal of Hazardous Materials*, **129(1-3)**: 64-68 (2006).
- [31] Peiro A.M., Ayllón J.A., Peral J., Doménech X., [Tio₂-Photocatalyzed Degradation of Phenol and ortho-Substituted Phenolic Compounds](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **30(3-4)**: 359-373 (2001).
- [32] Kim S., Choi W., [Visible-Light-Induced Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and Phenolic Compounds in Aqueous Suspension of Pure Titania: Demonstrating the Existence of a Surface-Complex-Mediated Path](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, **109(11)**: 5143-5149 (2005).
- [33] Barakat M., Tseng J., Huang C., [Hydrogen Peroxide-Assisted Photocatalytic Oxidation of Phenolic Compounds](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **59(1-2)**: 99-104 (2005).
- [34] Hosseini L., Ghafurian N., Hosseini S.N., Hassanzadeh S.M., [Immobilization of TiO₂ on Leca Granules for Photocatalytic Degradation of Furfural](#), *Caspian Journal of Applied Sciences Research*, **3(8)**: - (2014).

- [35] Feilizadeh M., Alemzadeh I., Delparish A., Estahbanati M. K., Soleimani M., Jangjou Y., Vosoughi A., [Optimization of Operating Parameters for Efficient Photocatalytic Inactivation of Escherichia Coli Based on a Statistical Design of Experiments](#), *Water Science and Technology*, **71(6)**: 823-831 (2015).
- [36] Thomas O., Burgess C., ["UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater"](#). Elsevier, (2017).
- [37] Sahiner N., Ozay H., Ozay O., Aktas N., [New Catalytic Route: Hydrogels as Templates and Reactors for in Situ Ni Nanoparticle Synthesis and Usage in the Reduction of 2-and 4-Nitrophenols](#), *Applied Catalysis A: General*, **385(1-2)**: 201-207 (2010).
- [38] Sahoo C., Gupta A., [Optimization of Photocatalytic Degradation of Methyl Blue Using Silver Ion Doped Titanium Dioxide by Combination of Experimental Design and Response Surface Approach](#), *Journal of Hazardous Materials*, **215**: 302-310 (2012).
- [39] Li G., An T., Chen J., Sheng G., Fu J., Chen F., Zhang S., Zhao H., [Photoelectrocatalytic Decontamination of Oilfield Produced Wastewater Containing Refractory Organic Pollutants in the Presence of High Concentration of Chloride Ions](#), *Journal of Hazardous Materials*, **138(2)**: 392-400 (2006).
- [40] Sakkas V., Calza P., Medana C., Villioti A.E., Baiocchi C., Pelizzetti E., Albanis T., [Heterogeneous Photocatalytic Degradation of the Pharmaceutical Agent Salbutamol in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **77(1-2)**: 135-144 (2007).
- [41] Gupta V., Jain R., Mittal A., Mathur M., Sikarwar S., [Photochemical Degradation of the Hazardous Dye Safranin-T Using TiO₂ Catalyst](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **309(2)**: 464-469 (2007).
- [42] Chen S., Liu Y., [Study on the Photocatalytic Degradation of Glyphosate by TiO₂ Photocatalyst](#), *Chemosphere*, **67(5)**: 1010-1017 (2007).
- [43] Chong M.N., Jin B., Chow C.W., Saint C., [Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review](#), *Water research*, **44(10)**: 2997-3027 (2010).
- [44] Lanao M., Ormad M., Mosteo R., Ovelleiro J., [Inactivation of Enterococcus sp. by Photolysis and TiO₂ Photocatalysis with H₂O₂ in Natural Water](#), *Solar Energy*, **86(1)**: 619-625 (2012).
- [45] Asghar A., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W., [Advanced Oxidation Processes for in-Situ Production of Hydrogen Peroxide/Hydroxyl Radical for Textile Wastewater Treatment: A Review](#), *Journal of Cleaner Production*, **87**: 826-838 (2015).