

حذف تری بوتیل فسفات از محلول های آبی با استفاده از کاتالیست دی اکسید تیتانیوم

مریم اکبری^۱، مجید علی آبادی^۲، منصوره سلیمانی^{۳*}

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی شیمی، شاهرود، ایران

maryam.akbari13@yahoo.com

چکیده

افزایش روزافزون تولیدات صنعتی، حضور مولکولهای مقاوم و ترکیبات تخریب ناپذیر زیستی را در پساب صنایع گوناگون به دنبال داشته است که بسیاری از این ترکیبات با فرایندهای معمول در پساب زدایی قابل تصفیه نیستند. از طرفی تمرکز بر کاهش ضایعات و کاهش مصرف آب در سالهای اخیر، موجب تولید پسابهای غلیظ تر با حضور مواد سمی بیشتر شده است. از این رو دفع مناسب ضایعات و پسابهای صنعتی و کاهش آلاینده ها به منظور دستیابی به استانداردهای زیست محیطی روز به روز اهمیت بیشتری می یابد. در این میان ترکیبات آلی فسفردار برای حفظ زندگی ضروری می باشند، با این وجود استفاده بیش از اندازه از ترکیبات فسفر دار آلی این الزام را به همراه خواهد داشت که مسئولانه تر در مورد آلودگی محیط زیست و مشکلات ایجاد شده در مورد سلامتی انسانها، برخورد کنیم. در این میان استفاده گسترده از تری بوتیل فسفات در صنایع مختلف منجر به ورود این ترکیب به محیط زیست شده است. در این پژوهش، حذف تری بوتیل فسفات (TBP) از محلول های آبی با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی بررسی شده است. تاثیر پارامترهای مختلف مانند غلظت اولیه TBP، pH محلول و مقدار کاتالیست مشخص گردید و شرایط بهینه تعیین شد. نتایج آزمایش ها نشان داد که مقدار کاتالیست ۰/۱ گرم بر لیتر TiO_2 بهینه بوده و افزایش بیشتر در مقدار TiO_2 بازده حذف را کاهش می دهد. بر اساس نتایج آزمایش ها بیشترین میزان حذف TBP در غلظت اولیه ۴۰۰ ppm، pH=۱۱ و مقدار کاتالیست ۰/۱ g/l اتفاق افتاد و همچنین می توان نتیجه گرفت که فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از TiO_2 می تواند با موفقیت برای تصفیه فاضلاب های حاوی TBP استفاده گردد.

واژه های کلیدی: فتوکاتالیست، تری بوتیل فسفات، تجزیه، TiO_2

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - مهندسی محیط زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد بیرجند

۳- استادیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

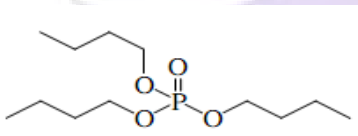
۱- مقدمه

ترکیبات آلی فسفردار برای حفظ زندگی ضروری می باشند. با این وجود استفاده بیش از اندازه از ترکیبات فسفات دار آلی به عنوان حشره کش، افزودنی صنعتی و عامل شیمیایی جنگی این الزام را به همراه خواهد داشت که مسئولانه تر در مورد آلودگی محیط زیست و مشکلات ایجاد شده در مورد سلامتی انسانها، برخورد کنیم.

آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده تأیید کرده است که این ترکیبات به کمک سوزاندن حذف می گردند، اما این فرآیند علاوه بر هزینه بر بودن و اتلاف انرژی، ممکن است منجر به تولید بالقوه گازهای سمی گردد. در نتیجه بسیاری از تحقیقات بر روی قابلیت اصلاح بیولوژیکی میکروارگانیسم ها نسبت به فسفات های آلی مختلف که روشی سریع، بی خطر و دارای فرآیند دفع مقرون به صرفه است، متمرکز شده اند [۱-۴]. تری بوتیل فسفات (TBP) ترکیب آلی فسفرداری است که به صورت گسترده ای در ترکیبات ضد کف، پلاستیسایزرها، آفت کش ها، به عنوان ماده اصلی فرمولاسیون مایعات هیدرولیک ضد آتش هواپیما به کار می رود و موجب تولید میزان زیادی مواد زائد می شود. این ترکیبات در محیط زیست طبیعی (خاک و آب) بصورت بسیار پایا بوده و تجزیه پذیری ضعیفی توسط فوتولیز طبیعی و هیدرولیز خواهد داشت. و به دلیل کاربردهای گسترده و ثبات نسبی در محیط زیست، TBP به عنوان یکی از معضلات آلودگی و مخاطرات سلامتی محسوب می شود بنابراین تولید زباله آن قابل توجه است. [۵-۷]

ساختار مولکولی و برخی خصوصیات فیزیکی شیمیایی TBP در جدول ۱ ارائه شده است. TBP سمیت بالایی برای موجودات زنده آب های شیرین مثل دلفین، ماهی ها و جلبک ها حتی در غلظت های کم دارد (۲ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر). [۵-۸] علاوه بر این، TBP در آب موجب مسمومیت های کولینرژیک و مسمومیت هایی که بر روی اعصاب تأثیرگذار هستند، شده که البته این موارد در صورت بلع و آشامیدن این آب ها روی می دهد. بر این اساس ضروری است که متدولوژی بی خطر توسعه زیست محیطی برای تجزیه TBP محلول اعمال گردد. [۹]

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی شیمیایی TBP

مقدار	خاصیت
$C_{12}H_{27}O_4P$; $(C_4H_9)_3O_4P$	فرمول مولکولی
	ساختار شیمیایی
۲۶۶/۳۱۴ g/mol	وزن مولکولی
۲۶۹/۸۵۱ Cm ³	حجم مولی
۲۸۹ °C	نقطه جوش (۷۶۰ mmHg)
-۷۹ °C	نقطه انجماد (۷۶۰ mm Hg)
۰/۶ g/100 ml	حلالیت در آب
۲۷ mm Hg	فشار بخار (۱۷۸ درجه سانتی گراد)
۵۰/۶۳۵ KJ/mol	آنتالپی تبخیر
۰/۹۷۹g/ml	دانسیته مایع (۲۵ درجه سانتی گراد)

از آنجائی که آلودگی های آلی در حال افزایش در هوا و فاضلاب می باشد، امروزه قوانین و آیین نامه های محیط زیستی بسیار دقیق و سختگیرانه شده است [۱۰ و ۱۱]. به همین جهت توسعه روش های دوستدار محیط زیست برای تخریب آلودگی ها یک وظیفه ضروری است. سرانجام تحقیقات علمی بر روی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) جهت تخریب مواد ترکیبی آلی مقاوم بصورت روشهای قراردادی متعارف انجام شد.

(AOPs) بر اساس تولید گونه های رادیکالی واکنش پذیر خصوصاً (OH^{*}) به وسیله استفاده از انرژی خورشید، انرژی شیمیایی و یا سایر انواع انرژی می باشد [۱۲ و ۱۳]. موضوع مهم در مورد AOPs این است که رادیکالی با اکسیداسیون قوی و قدرت زیاد باعث تخریب گسترده ی وسیعی از مواد شیمیایی آلی می گردد. در میان (AOPs)، فتوکاتالیست ناهمگن به عنوان یک ابزار کارآمد برای تجزیه آلاینده های آلی آبی و اتمسفریک می باشد [۱۴]. فتوکاتالیست ناهمگن شامل شتاب گرفتن یک واکنش فوتونی در حضور یک کاتالیست نیمه رسانا می باشد. یکی از کاربردهای اصلی کاتالیست ناهمگن، اکسیداسیون فتوکاتالیستی (PCO) جهت معدنی کردن جزئی یا کلی آلاینده های فاز گاز یا مایع به منظور تبدیل شدن به مواد بی خطر می باشد [۱۵]. هرچند تجزیه، با یک تجزیه جزئی شروع می شود، عبارت "تجزیه فتوکاتالیستی" معمولاً به اکسیداسیون فتوکاتالیستی کامل یا معدنی شدن فتوکاتالیستی بطور عمده به CO₂ و H₂O و NO₃⁻ و PO₄³⁻ و یون های هالید می باشد [۱۶].

اصول فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی پایه بر اساس فتوکاتالیست در تحقیقات زیادی گزارش شده است [۱۷ و ۱۸]. بسیاری از مولکول ها در دمای اتاق در پایین ترین سطح انرژی حالت الکترونی خود که به حالت پایه معروف است قرار دارند. به هنگام تابش UV (یا هر نوع تابشی که دارای انرژی کافی به ازای هر فوتون باشد) بر روی یک مولکول، ممکن است تابش جذب مولکول شده و باعث جهش مولکول به یک حالت برانگیخته گردد. یعنی یکی از الکترون های مولکول به سطح انرژی بالاتر یا سطح برانگیخته صعود می کند. اختلاف انرژی بین حالت پایه و حالت برانگیخته مربوط است به انرژی جذب شده $h\nu$ که U عبارت است از فرکانس تابش جذب شده و h ثابت پلانک است. مولکول ها در حالت برانگیخته دارای طول عمر کوتاهی (۹-۱۰ تا ۸-۱۰ ثانیه) می باشد به طوری که می توانند طی مکانیسم های مختلفی (فلورسانس، فسفرسانس، دگرگونی های داخلی، برخورد با یکدیگر و غیره) به حالت پایه خود برگردند و یا تجزیه شده و یا مولکول متفاوتی تشکیل می دهند. بدین صورت است که یک مولکول متحمل یک واکنش فتوشیمیایی می شود [۱۹].

واکنش فتوکاتالیستی هنگامی آغاز می شود که الکترون برانگیخته شده توسط فوتون از باند پر شده والانس نیمه رسانای فتوکاتالیستی (SC) به باند خالی رسانش جهش می یابد. نیمه رساناها (مانند ZnS، CdS، Fe₂O₃، ZnO، TiO₂) می توانند به دلیل ساختار الکترونیکی اتم های فلز در ترکیب شیمیایی به عنوان حساس کننده برای فرایند تقلیل متقابل برانگیخته شده نوری به کار روند که از ویژگی های آن ها باند پر شده والانس، و یک باند خالی رسانش است. در پرتو افکنی، الکترون های باند والانس به باند رسانش، ارتقا می یابد و حفره ای ایجاد می کند [۲۰ و ۲۱]. در میان تمام این نیمه رساناها، پر استفاده ترین کاتالیزور نیمه رسانا در فرایندهای برانگیخته شده توسط نور، دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) است. چرا که از نظر شیمیایی و بیولوژیکی بی اثر و از نظر فتوکاتالیزوری ثابت بوده، استفاده از آن نسبتاً آسان است و توانایی کاتالیز کردن موثر و ارزان را دارد و برای محیط زیست و یا انسان هیچ گونه خطری به همراه ندارد [۲۲] تنها محدودیت TiO₂ این است که توسط نور قابل رویت فعال نمی شود، بلکه برای این منظور نیازمند نور فرابنفش می باشد [۲۳ و ۲۴]. دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) یا تیتانیا به دلیل ثبات ساختار شیمیایی آن، سازگاری زیستی، و ویژگی های فیزیکی، نوری و الکتریکی ماده ای بسیار مشهور است که تحقیق در مورد آن بسیار راحت است. به چهار صورت (ماده) معدنی وجود دارد: [۲۵] یعنی آناتاز، روتیل، بروکیت و دی اکسید تیتانیوم (B) یا TiO₂(B).

طبق بررسی های به عمل آمده تاکنون تنها یک مقاله در رابطه با حذف فتوکاتالیستی آلاینده TBP موجود در محلول های آبی تحت شرایط محیطی ارائه شده که سشادری و سینها (۲۰۱۱) به مطالعه تجزیه فتوکاتالیستی تری بوتیل فسفات با کمک β -Ga₂O₃ در سایز نانو پرداخته اند [۹]. در این پژوهش نرخ تجزیه TBP به کمک فتوکاتالیست β -Ga₂O₃ در مقایسه با

دی اکسید تیتانیوم نشان داد که سینتیک $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ از دی اکسید تیتانیوم سریعتر است. این مطالعه مسیر شیمی سبز و دیدی نسبت به استفاده از نانوساختارهای $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ به منظور استفاده از تجزیه اکسایشی آلاینده های آلی موجود در محلول های آبی تحت شرایط محیطی را ارائه می کند ولی اثر بسیاری از پارامترهای مهم عملیاتی همچنان مبهم باقی مانده است [۹].

تجزیه شیمیایی و تجزیه رادیولیتیک (TBP (radiolytic نیز در منابع گزارش شده اند [۲۶]. حذف تری بوتیل فسفات از محلول های آبی با استفاده از کاتالیست TiO_2 در تحقیقات اندکی بررسی شده است. در این پژوهش فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از TiO_2 جهت تصفیه محلول های آبی حاوی تری بوتیل فسفات ارزیابی گردید و تاثیر پارامترهای مهم عملیاتی در انجام این فرایند بررسی شده است.

۲- مواد و روش ها

کاتالیست استفاده شده در این پژوهش، دی اکسید تیتانیوم P-25 می باشد که از شرکت دگوسا (Degussa) تهیه شده و برخی مشخصات آن در جدول ۲ آمده است. سایر مواد مورد استفاده در این پژوهش نیز دارای خلوص بالای ۹۹٪ می باشند. همچنین جهت تهیه محلول های آبی از آب مقطر آزمایشگاهی استفاده شد. pH اولیه محلول با اضافه کردن NaOH و H_2SO_4 ۰/۱ نرمال تهیه شده از شرکت Merck می باشد.

جدول ۲: مشخصات پودر آتروکسید TiO_2 -Degussa P25

واحد	TiO_2 - P25 آتروکسید	پارامتر (روش تست)
m^2/g	15 ± 50	سطح مخصوص (BET)
-	۳/۵ - ۴/۵	pH (۴ درصد تجزیه در آب)
nm	تقریباً ۲۱	اندازه متوسط اولیه ذره

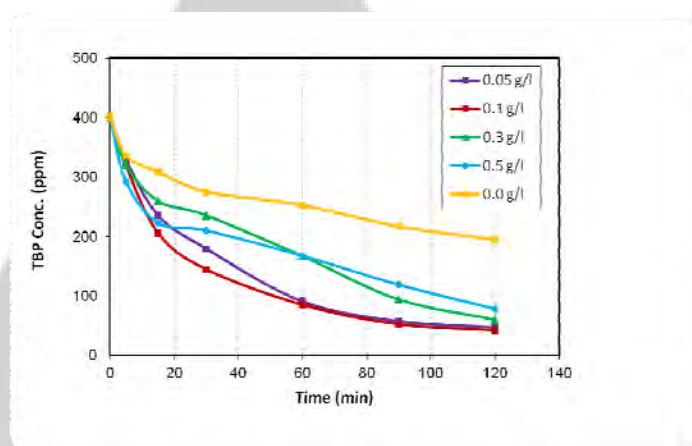
آزمایش ها در یک فتوراکتور دوغابی چندلوله ای انجام شد که سه عدد لوله کوارتز با فاصله های برابر از هم و به طور متقارن درون راکتور قرار داده شده است و منبع تابش لامپ فرابنفش (UV-C ۶ وات) درون آنها قرار می گیرند. جنس بدنه فتوراکتور استیل ضد زنگ است، طول بدنه فتوراکتور ۲۶ cm و قطر آن ۹ cm می باشد. در کف راکتور یک توزیع کننده هوا (sparger) قرار داده شده است که اکسیژن مورد نیاز جهت انجام واکنش را به کمک یک پمپ هوا تامین می کند. غلظت TBP توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل (Dany Italy) مجهز به یک ستون موئین با استفاده از FID (آشکارساز یونش شعله ای) مورد تحلیل قرار گرفت. گاز متحرک، گاز هلیوم و سرعت جریان نیز برابر با ۱۹/۱ میلی لیتر بر دقیقه می باشد.

در این پژوهش تاثیر پارامترهای مهم عملیاتی نظیر مقدار کاتالیست، غلظت آلاینده و pH محلول بررسی گردید و شرایط بهینه تعیین شد. تمامی آزمایش ها ۲ بار در دمای 25°C انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر مقدار کاتالیست

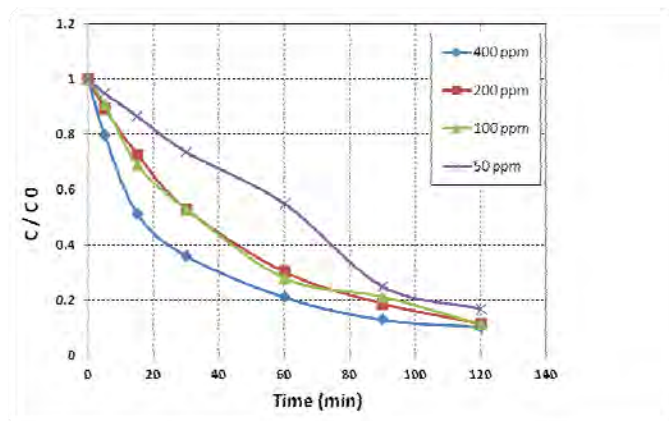
مقدار TiO_2 در فرایندهای دوغابی فاکتور مهمی می باشد که می تواند انجام فرایند را تحت تاثیر قرار دهد اگر چه مقدار بهینه TiO_2 بستگی به پارامترهای مختلفی نظیر مقدار آلاینده، سطح در حال تماس با لامپ UV بکار رفته و شرایط تحریک دارد [۲۷]. به منظور بررسی اثر مقدار کاتالیست بر بازدهی فرایند، آزمایشهایی با تغییر غلظت کاتالیست از ۰/۵ تا ۰/۵ گرم برلیتر انجام گرفت. تاثیر مقدار کاتالیست TiO_2 بر بازدهی فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است، همانطور که مشاهده می شود با افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۵ تا ۰/۱ گرم بر لیتر بازدهی حذف آلاینده بطور محسوسی افزایش می یابد. این امر احتمالا به این دلیل است که با افزایش مقدار کاتالیست، سطح تماس ذرات TiO_2 که برای جذب فوتون و جذب TBP مناسب است افزایش می یابد. با افزایش فتوکاتالیست بیش از مقدار ۰/۱ g/l، سرعت تخریب آلاینده کاهش می یابد. این پدیده ممکن است بدلیل بهم پیوستگی ذرات TiO_2 در غلظتهای بالا باشد که این امر باعث کاهش تعداد محل های فعال سطح و افزایش پراکندگی نور توسط ذرات TiO_2 می گردد که عبور تابش را از داخل نمونه کاهش می دهد [۲۷ و ۲۸]. از آنجا که حداکثر سرعت تخریب TBP در غلظت ۰/۱ g/l کاتالیست اندازه گیری شده است، این مقدار به عنوان غلظت بهینه TiO_2 در فرایند تخریب فتوکاتالیستی این آلاینده تعیین شد.



شکل ۱: تاثیر غلظتهای مختلف TiO_2 بر میزان حذف TBP

۳-۲- تاثیر غلظت اولیه TBP

شکل ۲ میزان حذف TBP را با افزایش زمان تابش در غلظتهای اولیه مختلف از این ماده (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ ppm) نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت آلاینده در غلظت های پایین آلاینده، مکان های فعال کاتالیست فاکتور محدود کننده نخواهد بود و سرعت تجزیه متناسب با غلظت آلاینده است که با توجه به نتایج موجود بیشترین سرعت واکنش مربوط به غلظت ۴۰۰ ppm آلاینده است در حالیکه با افزایش غلظت آلاینده در غلظتهای بالا، بازده تخریب کاهش می یابد علت این پدیده این است که در غلظت های بالای آلاینده مکانهای فعال کاتالیست، به وسیله مولکولهای TBP که بار منفی دارند پوشیده می شود.



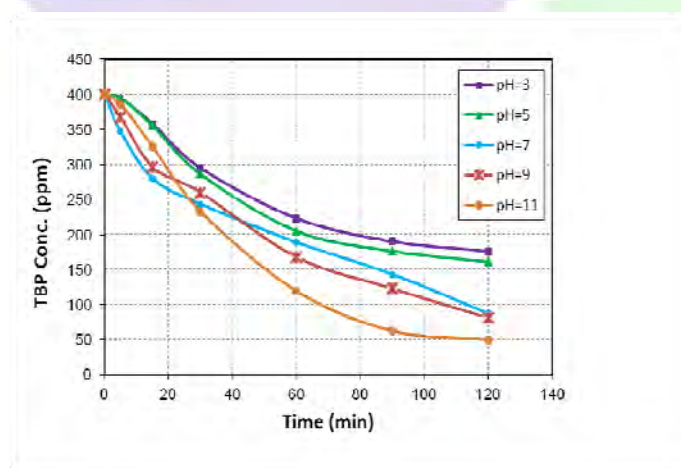
شکل ۲: تاثیر غلظت TBP بر بازدهی فرایند

۳-۳- تاثیر pH

تاثیر pH بر سرعت تخریب فتوکاتالیستی تحت شرایط بهینه مقدار کاتالیست (۰/۱ g/l) و غلظت اولیه آلاینده ۴۰۰ ppm بررسی شد. به طوری که دما ثابت بوده و pH از ۳ تا ۱۱ تغییر داده شد. در کلیه آزمایش ها، با افزودن NaOH و HCl تنظیم گردید. اثر pH بر تخریب TBP در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، تخریب آلاینده در pH قلیایی بهتر از pH اسیدی و خنثی صورت می گیرد به طوری که در pH=11، بیشترین میزان حذف TBP مشاهده شد. تاثیر pH با در نظر گرفتن واقعیت های زیر تشریح می شود:

الف) در محیط قلیایی، احتمال بیشتری برای تشکیل هیدروکسیل (OH) وجود دارد که می تواند بصورت یک عامل اکسید کننده عمل کند و سرعت تجزیه نوری را افزایش دهد [۲۹].

ب) تحت شرایط اسیدی، ذرات TiO_2 تمایل به بهم پیوستگی دارند و سطح تماس کم برای جذب آلاینده ها و فوتون، سرعت تخریب فتوکاتالیستی را کاهش خواهد داد [۳۰].



شکل ۳: تاثیر pH بر میزان حذف TBP

۴- نتیجه گیری

دگوسا p25 یک کاتالیست شناخته شده با فعالیت کاتالیستی بسیار زیاد می باشد. به دلیل مزایای آن، معمولاً به عنوان نمونه توصیه شده برای تست های فتوکاتالیستی در تحقیقات زیادی استفاده می شود. در این پژوهش حذف فتوکاتالیستی TBP با استفاده از (TiO₂) دگوسا p25 به عنوان کاتالیست تحت تابش UV انجام گرفت. مشاهده شد که غلظت اولیه TBP، pH محلول و مقدار کاتالیست به طور قابل توجهی در بازده حذف فتوکاتالیستی تاثیر می گذارد. نتایج آزمایش ها نشان داد که حذف بهینه TBP در غلظت اولیه ۴۰۰ ppm و pH=۱۱ و مقدار کاتالیست ۰/۱ g/l اتفاق افتاد. در نهایت می توان نتیجه گرفت که فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از TiO₂ می تواند با موفقیت برای تصفیه فاضلاب حاوی تری بوتیل فسفات به کار گرفته شود.

مراجع

- [1] S. Chapalamadugu, G.R. Chaudhry, Microbiological and biotechnological aspects of metabolism of carbamates and organophosphates. Crit Rev Biotechnol 12 (1992) 357-389.
- [2] S. Kumar, K.G. Mukerji, R. Lal, Molecular aspects of pesticide degradation by microorganisms. Crit rev microbiol 22 (1996) 1-26
- [3] F.M. Raushel, Bacterial detoxification of organophosphate nerve agents. Curr opin microbiol 5 (2002) 288-295.
- [4] B.K Singh, A. Walker, Microbial degradation of organophosphorus compounds. FEMS microbiol Rev 30 (2006) 428-471.
- [5] A. Nakamura. International program on chemical safety environmental health criteria 112_ tri-n-Butyl phosphate. World health organization, Geneva, Switzerland (1991).
- [6] US EPA, Chemical information collection and data development (testing)-tributyl phosphate test results. In: Agency UEP(ed) <http://www.epa.gov/opptinter/chemtest/tributph.htm>. US environmental protection agency, Washington, USA (1992).
- [7] Hernandez. SIDS Initial Assessment report for 12th Siam-tributyl phosphate. Organization for economic cooperation and development, Paris, France, (2002).
- [8] K. Michel, C. Brinkmann, S. Hahn, W. Dott, A. Eisentraeger, Acute toxicity investigations of ester-based lubricants by using biotests with algae and bacteria. Environ toxicol 19 (2004) 445-448.
- [9] H. Seshadri, P.K. Sinha, Photocatalytic performance of combustion synthesized β -Ga₂O₃ for the degradation of tri-n-butyl phosphate in aqueous solution, J Radioanal nucl chem (2011).
- [10] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, Adv. Environ. Res. 8 (2004) 501-551.
- [11] US EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, 40 CFR, part 63, 2006.
- [12] T. Kudo, Y. Nakamura, A. Ruike, Development of rectangular column structured titanium oxide photocatalysts anchored on silica sheets by a wet process, Res. chem. Intermed. 29 (2003) 631-639.
- [13] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, Solar Energy 77 (2004) 445-459.
- [14] C. Guillard, J. Disdier, J.-M. Herrmann, C. Lehaut, T. Chopin, S. Malato, J. Balanco, Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol, catal. Today 54 (1999) 217-228 (12).
- [15] W.A Zeltner, D.T. Tompkin, Ashrae Transactions, Vol, III, American society of heating and Air-Conditioning engineers Inc, Part 2, 2005, P 532.
- [16] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33-177.
- [17] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, Building and Environment 38 (2003) 645-654.
- [18] N.T. Dung, N.V. Khoa, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of reactive dye RED-3BA in aqueous TiO₂ suspension under UV-visible light. Int. J. Photoenergy 7 (2005) 11-15.
- [19] A. Matthew, Tarr, Chemical Degradation Methods for Wastes and Polutants Environmental and Industrial Applications. Mercel Dekker, New York, U.S.A., ISBN: 0-8247-4307-5.
- [20] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium oxide photoinduced reactivity of titanium oxide, Solid State Chem. 32 (2004) 33-177.
- [21] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental application of semiconductor photocatalysis, Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.

- [22] T.V. Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing*. 47 (2007) 781-789.
- [23] H. de Lasa, B. Serrano, M. Salaices, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, New York, (2005) 1-12.
- [24] A. Cassano, C. Martin, R. Brandi, O. Alfano, *Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications*, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 34 (1995): 2155-2201.
- [25] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev*. 9 (2008) 1–12.
- [26] S.H. Hasan, Shukla Abd, Tri-iso-amyl phosphate (TAP): an alternative extractant to tri-butyl phosphate (TBP) for reactor fuel reprocessing, *J Radional Nucl chem* 258 (3): 563-573, JP (2003).
- [27] X.R. Xu, S.X. Li, X.Y. Li, J.D. Gu, F. Chen, X.Z. Li, H.B. Li, Degradation of n-butyl benzyl phthalate using TiO_2/UV . *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 527-532.
- [28] T. Sauer, G.C. Neto, H.J. Jos-e, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO_2 slurry reactor, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149 (2002) 147-154.
- [29] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight, *Sol Energy Mater Sol Cells* 73 (2002) 287–303.
- [30] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357.

