

DERLEME YAZISI

**TOKSİK ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE İLERİ OKSİDASYON  
TEKNOLOJİLERİ**

**Feryal AKBAL, Nilgün BALKAYA**

*Öndokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,  
Kurupelit-SAMSUN*

**Geliş Tarihi: 13.06.2002**

**ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES FOR REMOVING TOXIC ORGANIC CONTAMINANTS**

**SUMMMARY**

Several methods are currently used to remove hazardous chemicals from contaminated surface and ground waters. There is a need to effective methods for degradation to less harmful compounds or mineralization of these pollutants. In recent years, new treatment methods called advanced oxidation technologies have received increasing attention. These processes base on oxidative radicals produced by photolysis. Advanced oxidation technologies represent a valuable alternative for the elimination of toxic and bioresistant organic contaminants. This paper describes the advanced oxidation technologies and their applications in the treatment of waste waters and drinking water.

**ÖZET**

Su ortamındaki toksik maddelerin giderimleri önemli bir problem oluşturmaktadır. Bu tip kirleticilerin daha az zararlı bileşiklere ayrışması veya mineralizasyonu için etkili yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemler içerisinde, son yıllarda su ve atık su arıtımı için ileri oksidasyon teknolojileri olarak adlandırılan yeni yöntemler dikkat çekmektedir. Bu prosesler fotolizle meydana gelen oksitleyici radikallere dayanmaktadır. İleri oksidasyon teknolojileri toksik ve biyolojik olarak dirençli organik kirleticilerin gideriminde önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Bu makalede ileri oksidasyon teknolojileri tanımlanmakta ve proseslerin esası hakkında bilgi verilmektedir.

**1. GİRİŞ**

Günümüzde, su ve atık sularda bulunan toksik maddeler ve bu maddelerin sulardan giderimi önemli bir sorun oluşturmaktadır. Halen kullanımda olan geleneksel arıtım yöntemleri bu tip kirleticilerin gideriminde çoğu kez yetersiz kalmakta, ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması durumunda ise çok düşük kirletici seviyelerinde istenen verim alınamamakta yada proses çok masraflı olmaktadır. Bunun yanı sıra, birçok ileri arıtma prosesi arıtımda etkili olmasına rağmen, kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte yada bertaraf edilmesi gereken atık meydana getirmektedir (örn. adsorpsiyon, iyon değişimi). Biyolojik bozunma prosesi, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir.

Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görülmektedirler [1]. Bu proseste, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi sağlanmaktadır. Prosesin birçok organik kirleticinin (klorlu organikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb) gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, ileri oksidasyon yöntemleri bazı metallerin gideriminde (örn. siyanür) de denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

## 2. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir [2]. Hidroksil radikalleri (OH<sup>•</sup>), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler [3]. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar [4].

Doğal sulardaki OH<sup>•</sup> konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlacıklarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH<sup>•</sup> kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümik maddeler oksijeni süperoksit anyonu (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşumuna neden olmaktadır [5]. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi OH<sup>•</sup> oluşturmaktadır, fakat H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle OH<sup>•</sup> oluşumu nispeten yavaştır [4].



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH<sup>•</sup> oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir [6].

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır [7].

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır. Bu makalede, bahsedilen teknolojiler hakkında bilgi verilmektedir.

### 2.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri

UV/Oksidasyon Teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit yada ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda yada yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir [8]. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin

fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. OH<sup>\*</sup>, fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde OH<sup>\*</sup>, hidrojen peroksidin Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir [9].

### 2.1.1. Homojen prosesler

#### 2.1.1.1. UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidantlardır [10]. Hidrojen peroksit UV ışınlanması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksidin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH<sup>\*</sup> oluşturmaktadır [11]. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana gelmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in UV ışığıyla fotolizi ile OH<sup>\*</sup> oluşumu aşağıdaki denklemle verilmektedir.



#### 2.1.1.2. UV radyasyonu/ozon (UV/O<sub>3</sub>) prosesi

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH<sup>\*</sup> oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturmaktadır [6]. Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



yada



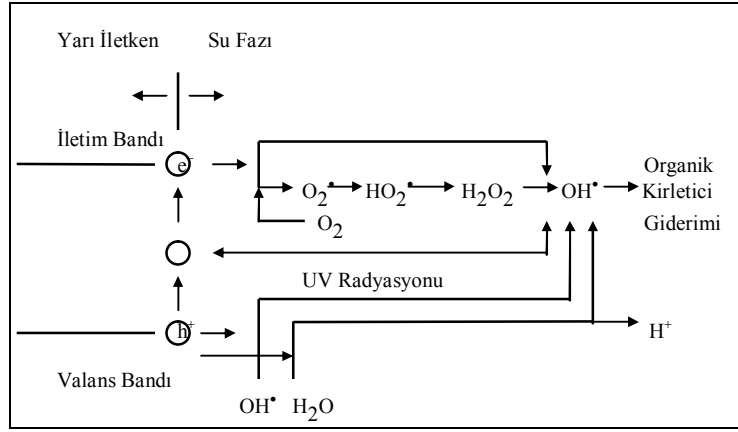
### 2.1.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirleticiler ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidantlardır [12].

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>NbO<sub>17</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, SiC ve ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıda organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [13, 14]. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO<sub>2</sub> olduğu belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub>, geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [15]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO<sub>2</sub>'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır [16-21].

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha

yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir [22]. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

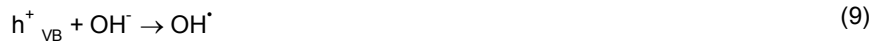


**Şekil 1.** Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması

UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir.  $\text{OH}^-$  iyonları ve  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri,  $\text{TiO}_2$  yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki  $\text{OH}^-$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gruplarının  $\text{TiO}_2$ 'in valans bant boşlukları ile  $\text{OH}^\cdot$  oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür [23].

Yarı iletkenlerde  $\text{OH}^\cdot$  oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan  $\text{H}_2\text{O}$  ya da yüzey  $\text{OH}^-$  grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2.  $\text{O}_2^-$  'den,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ( $\text{O}_2^-$ ) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda  $\text{O}_2^-$  ile  $\text{H}^+$  reaksiyonundan perhidroksil radikali ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.





$\text{H}_2\text{O}_2$ 'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması  $\text{OH}^{\cdot}$  meydana getirmektedir (22).  $\text{H}_2\text{O}_2$ , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve  $\text{OH}^{\cdot}$  meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.



Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir [24].



Günümüzde  $\text{TiO}_2$  varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirlenici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir [25].

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde,  $\text{TiO}_2$  iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halinde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize  $\text{TiO}_2$  kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon  $\text{TiO}_2$ 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş  $\text{TiO}_2$  kullanımı süspansiyon halinde  $\text{TiO}_2$  kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspansiyon halinde  $\text{TiO}_2$  kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır [26]. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür [27]. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

## 2.2. Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede  $\text{OH}^{\cdot}$  aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon  $\text{Fe}^{+2}$ 'in  $\text{OH}^{\cdot}$  meydana getirmek üzere  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyonudur [28].



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak

adlandırılmaktadır. Bu yöntemde  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  fotolizi ve  $\text{Fe}^{+2}$  ile  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaksiyonuyla oluşmaktadır [29].

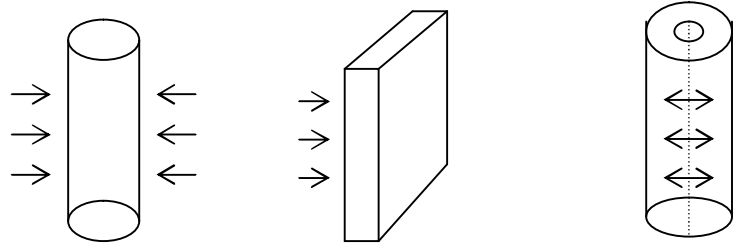


### 3. FOTOREAKTÖRLER

Fotoreaktör tasarımıdaki ilk aşamalar; ışık kaynağı, ışınlama sistemi, reaktör tipi ve en uygun katalizörün seçilmesidir. Tasarım aşamasında, birçok reaktör tipinin incelenmesi gerekli olabilir. Çoğu durumda, özellikle reaksiyon kinetiği bilinmiyorsa laboratuvar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları gerçekleştirilir. Bu sonuçlar daha sonra ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir [8]. Reaktör tasarımı ya sabit yatak yada akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir [14, 15, 26]. Eğer sabit yataklı reaktör kullanılırsa, katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve büyük reaktör hacmi gereklidir. Akışkan yataklı fotoreaktörler temas veriminin artırılması için daha uygundur. Fotoreaktör tipinin seçilmesinde bazı faktörlere öncelikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır [8]:

a. Işık kaynağı: Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Işık kaynağı reaktörde cam bir kılıf içersine yerleştirilir. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, cıva/ksenon lambaları veya güneş ışığı kullanılmaktadır [13, 14]. Güneş enerjisinin kullanılması düşünüülüyorsa, güneş ışığının UV bölümünün oldukça az olduğu hatırlanmalıdır.

b. Reaktör geometrisi: Fotoreaktörler için reaktör geometrisi çok önemlidir. Bir fotoreaktörün geometrik şekli genellikle ışınlamadan maksimum fayda alınacak şekilde seçilir. En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri silindirik, paralel levhalı ve daireseldir. Her üç reaktör için ışınlama reaktör yüzeyine dikey yöndedir. Eğer reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.



Silindirik Fotoreaktörler      Paralel Levhalı Fotoreaktörler      Dairesel fotoreaktörler

**Şekil 2.** Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri

c. Reaktör materyali: Fotoreaktörler için inşa materyalinin seçimi, kullanılacak materyalin ışık geçirgenliği sağlayacak özellikte olmasının gerekli oluşu nedeniyle sınırlıdır. Tasarımcı farklı tipte camlar arasında seçim yapmak durumundadır. Ticari olarak

bulunabilen materyaller; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. Kuvars en iyi ışık geçirgenliği sağlar, fakat maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, düşük dalga boylarında (<300 nm) kuvars en uygun materyaldir. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığı ile de artmaktadır. Bu yüzden reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları da sınırlıdır.

d. Karıştırma ve akım karakteristikleri: Homojen fotoreaksiyonlar için reaktantların fotonlarla temasının sağlanması gereklidir. Bu tür temaslar reaktör içindeki karıştırma ve akım karakteristiklerine bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktantlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki temas çeşitli yollarla sağlanabilir. Reaktörün karıştırılması, karıştırıcılar vasıtasıyla sağlanabilmektedir, özellikle sıvı-katı fotoreaktörler için bu en kolay yöntemdir. Reaktör, katalizörün sürekli hareketini sağlamak için döndürülerek de karıştırılabilmektedir.

#### 4. SONUÇLAR

Son yıllarda su arıtımı için yeni yöntemlerle ilgili araştırmalar, faz transferini içeren proseslerden, kirleticilerin kimyasal olarak zararsız hale getirilmesini kapsayan proseslere yönelmektedir. İleri oksidasyon teknolojileri, özellikle de fotokatalitik bozunma, organik kirleticilerin zararsız hale getirilmesini sağlayan ümit verici bir yöntemdir. Bu yöntem, su ortamının korunması için, toksik organik kimyasalların gideriminde alternatif bir arıtım yöntemi teşkil etmektedir.

Fotokimyasal arıtma teknolojilerinin maliyetleri UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için 4.40 \$/1000 gal, UV/TiO<sub>2</sub> prosesi için 5.22 \$/1000 gal ve solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için 60 \$/1000 gal olarak belirtilmektedir. UV oksidasyon teknolojileri ile dezenfeksiyon işlemi, içme suyu arıtma tesislerinde de kullanım alanı bulmaktadır. Klor ve ozonun kullanıldığı diğer metotlara göre içme suyunun UV ile dezenfeksiyonunun maliyeti çok daha düşüktür. Dezenfeksiyon işlemi için fotokimyasal proseslerin maliyeti, 1Mgal/gün tesis kapasitesi için, 0.0072 - 0.043 \$ arasında değişmektedir [8].

En önemlisi, bu teknolojiler doğanın kendi kendini temizleme mekanizması ile pek çok benzerliklere sahiptir. Ve bu prosesler gelişmiş ülkelerde olduğu kadar gelişmekte olan ülkelerde de çeşitli alanlarda kullanıma sunulabilmektedir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Augularo, V., Davi, E., Polmisano, L., et al., "Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion", Applied Catalysis, 65, 101-116,1990.
- [2] Glaze, W. H., Kenneke, J. F., Ferry, J. L., "Cholorinated Byproducts from the TiO<sub>2</sub>-Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water", Environ. Sci. Technol., 27, 27, 177-184,1993.
- [3] Sedlak, D. L., Andren, A. W., "Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals", Environ. Sci. Technol., 25, 25, 1419-1427,1991.
- [4] Zepp, R. G., Hoigne, J., Bader, H., "Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water", Environ. Sci. Technol., 21, 443-450, 1987.
- [5] Cooper, W., Zika, P. R., "Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight", Science, 200, 22, 711-712, 1983.

- [6] Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H., "The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 1, 54-60, 1993.
- [7] Kochany, J., Bolton, J. R., "Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH<sup>•</sup> Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2, 262-265, 1992.
- [8] Rajenshwar, K., "Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution", *Chemistry&Industry*, 454-458, 1996.
- [9] Sun, Y., Pignatello, J. J., "Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2, 304-310, 1993.
- [10] Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S., "Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation", *Water Res.*, 22, 663-668, 1988.
- [11] Draper, W. M., Crosby, D. G., "Solar Photooxidation of Pesticides in Dilute Hydrogen Peroxide", *J. Agric. Food. Chem.*, 32, 2, 231- 237, 1984.
- [12] Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R., "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions", *Solar Energy Materials*, 24, 564-583, 1991.
- [13] Malati, M.A., "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environ. Tech*, 15, 1093-1099, 1995.
- [14] Ha, H.Y. and Anderson, M.A., "Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania", *Journal of Environmental Engineering*, March, 1996.
- [15] Mehos, M.S., Turchi, C.S., "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199, 1993.
- [16] Davidson, R.S, Morrison, C.L and Abrahams, J., "A comparison of the Photochemical Reactivity of Polycrystalline (Anatase), Amorphous and Colloidal Forms of Titanium Dioxide", *J. Photochem.*, 24, 27-35, 1984.
- [17] Sclafani, A., Palmisano, L. and Schiavello, M., "Influence of the Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion", *J. Phys. Chem.*, 94, 829-832, 1990.
- [18] Tanaka, K., "The Effect of Crystal Form of TiO<sub>2</sub> on the Photocatalytic Degradation of Pollutants" The First International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992.
- [19] Suri, R.P.S, Liu, J., Hand, D.W., et al., "Heterogenous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", *Wat. Environ. Res.*, 65, 665-673, 1993.

- [20] Abrahams, J., Davidson, R.S and Morrison, C., "Optimization of the Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide", *J. Photochem.*, 29, 353-361, 1985.
- [21] Crittenden, J.C., Liu, J., Hand, D.W. et al., "Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water", *Water Res.*, 31, 3, 429-438, 1997.
- [22] Pelizzetti, E., Pramuro, E., Minero, C., et al., "Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems", *Waste Management*, 10, 65-71, 1990.
- [23] Turchi, C.S., Ollis, D.F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catalysis*, 122, 178-192, 1990.
- [24] Tseng, J.M., Huang, C.P., "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation", *Wat. Sci. Tech.*, 23, 377-387, 1991.
- [25] Kim, D.H. and Anderson, M.A., "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO<sub>2</sub> Thin-Film Electrode", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 3, 479-483, 1994.
- [26] Haarstrick, A., Kut, O.M. and Heinzle, E., "TiO<sub>2</sub>-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3, 817-824, 1996.
- [27] Manilal, V.B., Haridas, A., Alexander, R., et al., "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products", *Water Res.*, 26, 8, 1035-1038, 1992.
- [28] Leung, W. S., Watts, R. J., Miller, G. C., "Degradation of Perchloroethylene by Fenton's Reagent: Speciation on Pathway", *J. Environ. Qual.*, 21, 377-381, 1992.
- [29] Haag, W. R., Yao, C. C. D., "Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants", *Environ. Sci. Technol.* 26, 26, 1005-1013, 1992.
- [30] Yue, P. L., "Introduction to Modelling and Design of Photoreactors", *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Fundamentals and Developments of Photocatalytic and Photochemical Process*, Italy, 1984, D. Reidal Publishing Company, Dordrecht-Holland.