

## بررسی همزمان تولید برق و اکسیداسیون فتوکاتالیستی مواد آلی موجود در پساب

ز هرا ضمیرایی<sup>\*</sup>، سمیه باقی پور<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت مقاله:

۱۳۹۰/۳/۷

تاریخ پذیرش مقاله:

۱۳۹۰/۶/۲۳

چکیده:

حذف همزمان آلاینده های آلی از محلول آبی و تولید برق با یک ابزار آزمایشگاهی جدید که ترکیب یک راکتور فتوکاتالیستی و یک پیل الکتروشیمیایی است مورد مطالعه قرار گرفت. سیستم پیشنهادی متکی بر قابلیت کاهش یون های  $\text{Cu}^{+2}$  در حضور  $\text{TiO}_2$ ، تابش UV (خورشیدی) و یک ماده آلی فداشونده است در محلول آندی پیل فتوراکتوری،  $\text{Cu}^0$  به  $\text{Cu}^{+2}$  اکسید شده و دوباره  $\text{Cu}^{+2}$  به پایین ترین حالت اکسیداسیونی کاهش می یابد. استفاده از عوامل مختلف فداشونده مانند فرمیک اسید (FA) و گلیسرول (GLY) به همراه دو کاتد مختلف برای این پیل مورد بررسی قرار گرفت که براساس جفت اکسایشی - کاهش  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$  و دیگری براساس  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  عمل می کند. نتایج حاصل از این کار نشان می دهد که ترکیب یک راکتور فتوکاتالیستی و پیل الکتروشیمیایی برای دستیابی به حذف همزمان آلاینده های آلی از محلول آبی و تولید برق امکان پذیر است.

کلمات کلیدی:

کاهش فتوکاتالیستی، الکتروکود، ماده آلی، تولید برق

Zamiraei@gmail.com

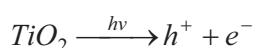
(۱) کارشناس ارشد شیمی آلی، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی  
(۲) کارشناس ارشد شیمی تجزیه، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی  
\* نویسنده مسئول

## مقدمه

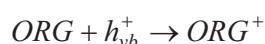
در طول دهه گذشته، انتشار گاز CO<sub>2</sub> حاصل از احتراق سوخت های فسیلی باعث افزایش نگرانی ها شده است. این امر سبب تحقیقات بیشتر برای یافتن راه حل جدید در تولید انرژی از مواد تجدیدپذیر (زیست توده) شده است که این مواد حاصل تصفیه پسماندها و پسابها می باشد. در این میان، پیل های سوختی میکروبی به دلیل توانایی استفاده کاتالیستی از فعالیت ارگانیسم ها در اکسید کردن مواد آلی و معدنی و تولید انرژی بسیار مورد توجه قرار گرفتند.

همچنین این هدف می تواند با جایگزین کردن یک سیستم غیربیولوژیکی که در آن اکسیداسیون مواد آلی منجر به تولید برق شود نیز انجام گردد. این امر ممکن است با استفاده از پیل الکتروشیمیایی که با یک راکتور فتوکاتالیستی ترکیب شده است، به دست آید. این فرایند قادر است در حضور ذرات TiO<sub>2</sub> و تابش UV خورشیدی (و در غیاب اکسیژن)، اکسیداسیون ماده آلی (بعنوان عامل فداشونده) (واکنش (۲)) و کاهش یون فلزی در محلول (واکنش (۳)) انجام شود.

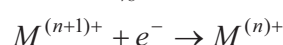
(۱)



(۲)



(۳)



ساده ترین راه دستیابی به این نوع دستگاه، آن است که یک پیل الکتروشیمیایی که در آن جفت اکسایشی-کاهشی یکسان ( $M^{(n+1)+} / M^{(n)+}$ ) در هر دو نیمه اما در غلظت های مختلف باشد مورد استفاده قرار گیرد. مشخص است که این دستگاه تا زمانی که غلظت های گونه های فعال در هر دو بخش مساوی شود، قادر به تولید خروجی الکتریکی است. واکنش های زیر در هنگام کارکرد پیل صورت می گیرد:



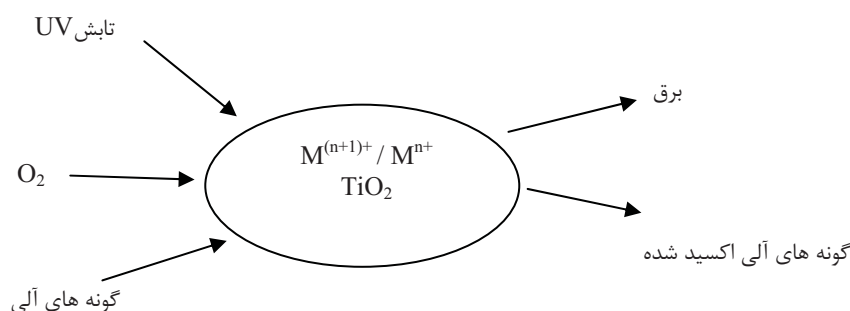
زمانی که سیستم به تعادل می رسد، جریان در مدار خارجی متوقف می شود مگر اینکه یون های فلزی در حالت پایین و بالا اکسیداسیون به ترتیب در آند و کاتد دوباره ذخیره شوند.

هنگامی که پیل تخلیه شد، در محلول آندی، غلظت گونه  $M^{(n)+}$  با کاهش یون های  $M^{(n+1)+}$  (واکنش (۳)) افزایش می یابد. این امر با اکسیداسیون همزمان عامل فداشونده (واکنش (۲)) با شرکت در یک فرایند فتوکاتالیستی انجام پذیر است. اکسیداسیون دوباره یون های  $M^{(n)+}$  در محفظه کاتدی ممکن است به سادگی از طریق تغذیه مداوم جریان هوا به آن به دست آید.



در نتیجه، سیستم کلی ممکن است به صورت شکل (۱) نمایش داده شود. دستگاه به طور کلی به صورت سیستمی عمل می کند که با اکسیژن، یک ماده آلی و تابش UV تغذیه می شود و خروجی های آن برق و گونه های آلی اکسید شده (یا مخلوطی از محصولات اکسیدی) می باشد.

بنابراین، دستگاه پیشنهادی اجازه می دهد که گونه آلی (به طور غیر مستقیم) با اکسیژن اکسید شده و برق را تولید کند. در این مفهوم می توان آن را به عنوان پیل سوختی دسته بندی کرد. با این حال، از آنجایی که این کار براساس فرایند فتوکاتالیستی (لزوم دوباره پرکردن  $M^{(n)+}$  در آند پیل) انجام می شود، دقیق تر آن است که به صورت پیل سوختی فتوکاتالیستی (خورشیدی) براساس  $TiO_2$  نشان داده شود. در کار حاضر، دستگاه به صورتی که در بالا توضیح داده شد، براساس سیستم  $Cu^{+2}/Cu^0$  می باشد. تحقیقات گسترده ای بر روی فرایند فتوکاتالیستی فداشونده در حضور یون های  $Cu^{2+}$  در گذشته انجام شده است [۱۷،۸،۱۰،۷،۵]. دو سیستم کاتدی مختلف و عوامل فداشونده متفاوت در این مقاله بررسی شده اند.



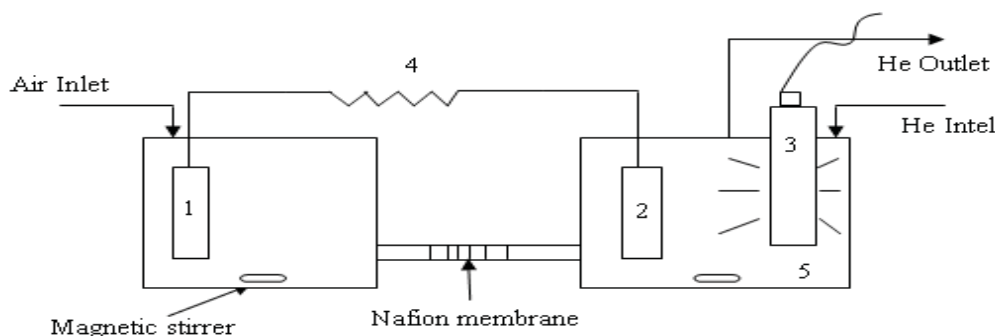
شکل (۱) سیستم بکار رفته در این مقاله

## مواد و روش ها

آزمایش ها با استفاده از یک راکتور فتوکاتالیستی و یک پیل H- شکل الکتروشیمیایی اصلاح شده (شکل (۲)) انجام شد. این پیل، متشکل از دو محفظه با آند ساخته شده از یک الکتروود مس فلزی، با یک مساحت سطح  $40\text{ cm}^2$  و یک محلول حاوی سولفات مس می باشد. دو کاتد مختلف در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. اولین کاتد مشابه آند و دومین یک الکتروود  $O_2$  است. این الکتروود یک سیم بی اثر پوشیده شده با یک لایه نازک جداکننده پلاتینی (پلاتین سیاه) است که در یک محلول آبی دارای جریان هوا وارد شده است. آند و کاتد از طریق یک غشای تبادل یونی کاتیونی متصل شده اند. یک لامپ UV پرفشار با نشر امواج در طول موج ۳۰۵، ۳۱۳ و ۳۶۶ نانومتر، در نزدیکی شیشه قرار دارد و در راکتور فتوکاتالیستی یا در آند پیل فتوالکتروشیمیایی به کار می رود. لامپ و محفظه آندی با فویل آلومینیومی پوشیده شده است تا اپراتور را از تابش امواج محافظت نماید. یک جریان هلیوم به داخل محلول راکتور به منظور جلوگیری از حل شدن اکسیژن هوا در طی کاهش فتوکاتالیستی یونهای  $Cu^{2+}$  در حضور ترکیب آلی به عنوان عامل فداشونده تغذیه می شوند. غلظت یون های  $Cu^{2+}$  در طی آزمایش ها با استفاده از روش فتومتری با استفاده از کیت آنالیزی براساس اگزالیک اسید

بیس-سیکلوهگزیدین هیدرازید (کوپرازون) که تنها  $\text{Cu}^{2+}$  را شناسایی می کند، اندازه گیری شد. فرمیک اسید (FA)، گلیسرول (GLY) و گلوکز (GLU) به عنوان عامل فداشونده به کار رفت. غلظت های FA، GLY و GLU در زمان های مختلف واکنش با آنالیزگر HPLC تعیین شد. بدین منظور، HPLC مجهز به شناساگر UV-vis ( $\lambda = 215 \text{ nm}$ ) و ستون خروج یونی با استفاده از فازمتحرک سولفوریک اسید  $2/5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  بود که با سرعت  $0/6 \text{ mL.min}^{-1}$  جاری می شد.

ولتاژ مدار باز (OCV) و ولتاژ پیل ( $E_{\text{cell}}$ ) توسط یک مولتی متر عددی (DMM) اندازه گیری شد. اکسیداسیون GLU در طی فرایند فتوکاتالیستی با اندازه گیری COD دنبال شد. pH با افزودن پرکلریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم شد.



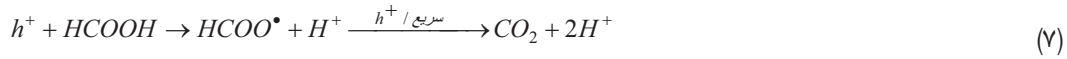
شکل ۲) پیل فتوالکتروشیمیایی. (۱) الکتروود مس یا پلاتین سیاه، (۲) الکتروود مس، (۳) لامپ UV، (۴) مقاومت، (۵) سوسپانسیون  $\text{TiO}_2$

## نتایج و بحث

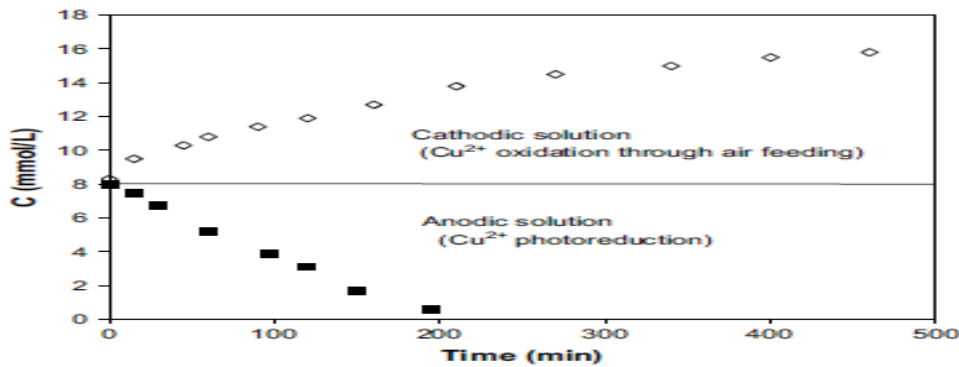
### پیل فتوشیمیایی با کاتد جفت اکسایشی - کاهش $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$

یک محلول آبی در  $\text{pH} = 2/0$  با غلظت  $0/8 \text{ mmol/L Cu}^{2+}$  به دو بخش مساوی تقسیم شد. بخش اول به محفظه کاتدی پیل ریخته شد که در آنجا یک جریان هوا وارد شده تا  $\text{Cu}^0$  (در الکتروود) به  $\text{Cu}^{2+}$  اکسید شود و غلظتی حدود  $16 \text{ mmol/L}$  به دست آید. بخش دوم محلول در آند پیل با افزودن  $\text{TiO}_2$ ، FA در غلظت هایی به ترتیب  $0/8 \text{ g/L}$  و  $16 \text{ mmol/L}$  قرار داده شد. لامپ UV روشن شد تا کاهش فتوکاتالیستی یون های  $\text{Cu}^{2+}$  انجام شود. در اثر فرایند فتوکاتالیستی، یون های  $\text{Cu}^{2+}$  به  $\text{Cu}^0$  کاهش داده شد و به صورت سوسپانسیون در محلول باقی ماند، تا اینکه FA اکسید شود. معدنی شدن کامل با اندازه گیری TOC تعیین گردید. واکنش هایی که در این مرحله در محلول آندی رخ داده است به همراه واکنش (۱) به قرار زیر است:





غلظت های  $Cu^{2+}$  در دو محفظه برحسب زمان در شکل (۳) نشان داده شده است. در پایان این دو فرایند، غلظت  $Cu^{2+}$  در دو محفظه متفاوت بود. بنابراین، OCV پیل معادل  $31/2$  mV اندازه گیری شد. نتایج گزارش نشان می دهد که دستگاه پیشنهادی (پیل فتوالکتروشیمیایی) توانایی تولید ولتاژ الکتریکی (با استفاده از تابش UV، جریان هوا و ماده آلی) را دارد.



شکل ۳) غلظت یون های مس طی مدت فرایند شارژ (کاتد:الکتروکود  $Cu^{2+}/Cu^0$  در محلول)

این دستگاه از یک سیستم کاملاً تخلیه (دو بخش محلول آبی آغازی کاملاً غلظت های یکسان داشته و در دو محفظه پیل نمی توانست هیچ ولتاژی تولید شود) آغاز به کار کرد. اگر الکترودهای این پیل از طریق مدار خارجی که دارای مقاومت باشد ( $R_{est} = 4600 \Omega$ ) متصل شود، ولتاژ پیل ( $E_{cell}$ ) معادل  $20$  mV به دست می آید. این مقدار به عنوان درآمد حاصل از فرایند تخلیه، کاهش خواهد یافت تا زمانی که غلظت یون های  $Cu^{+2}$  در دو محفظه برابر شود، به صفر خواهد رسید. از روی ولتاژ اندازه گیری شده، مقاومت داخلی ( $R_{int}$ ) پیل به صورت زیر می تواند محاسبه شود [۱۲]:

$$R_{int} = R_{est} \left( \frac{OCV}{E_{cell}} - 1 \right) = 2576 \Omega$$

در کنار آن، خروجی قدرت در آغاز فرایند تخلیه:

$$P = E_{cea} I = \frac{E_{cell}^v}{R_{est}} = 8/69 \times 10^{-5} \text{ mW}$$

و دانسیته قدرت:

$$P_A = \frac{P}{A} = \frac{E_{cell}^v}{R_{est} A} = 2/17 \times 10^{-2} \frac{\text{mW}}{\text{m}^2}$$

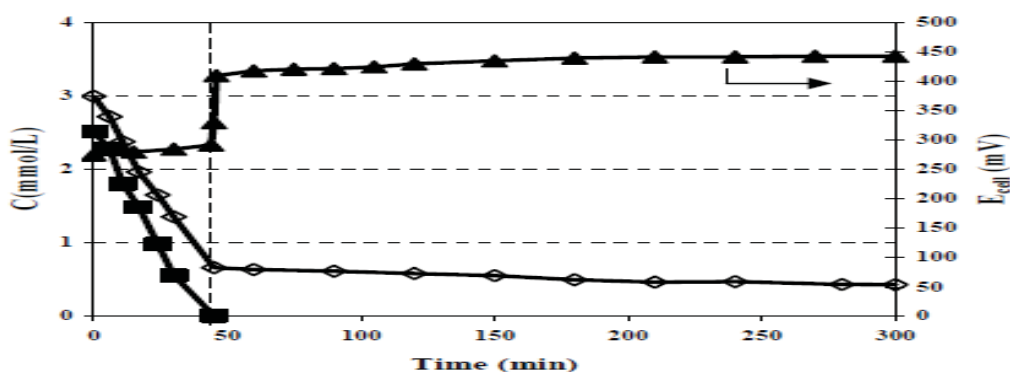
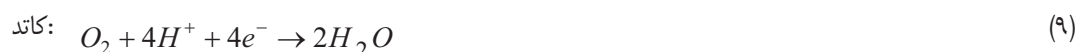
A مساحت سطح الکتروکود است.

مقادیر محاسبه شده پیل سوختی به نظر می رسد به طور قابل توجهی کمتر از مقادیر گزارش شده برای دستگاههایی مانند میکروبی باشد.

برای دستیابی به مقادیر بالاتری از قدرت و دانسیته قدرت، مناسب برای کاربردهای عملی، سیستم های شیمیایی مختلفی برای محفظه کاتدی باید انتخاب شوند که امکان OCV های بالاتر وجود داشته باشد.

### پیل فتوشیمیایی با کاتد الکتروود $O_2$

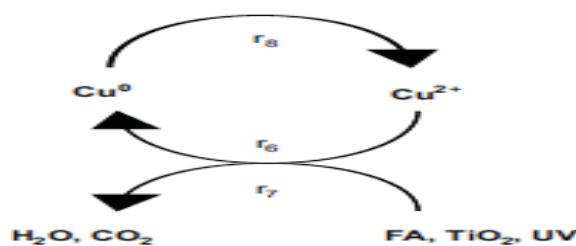
در ادامه پژوهش، کاتد  $Cu^{2+}/Cu^0$  با یک الکتروود  $O_2$  جایگزین شد و آند به همان صورت قبلی باقی ماند. واکنش ها در این پیل به صورت زیر عمل می کند.



شکل ۴) فرایند شارژ در پیل الکتروشیمیایی ( کاتد: الکتروود  $O_2$  )،

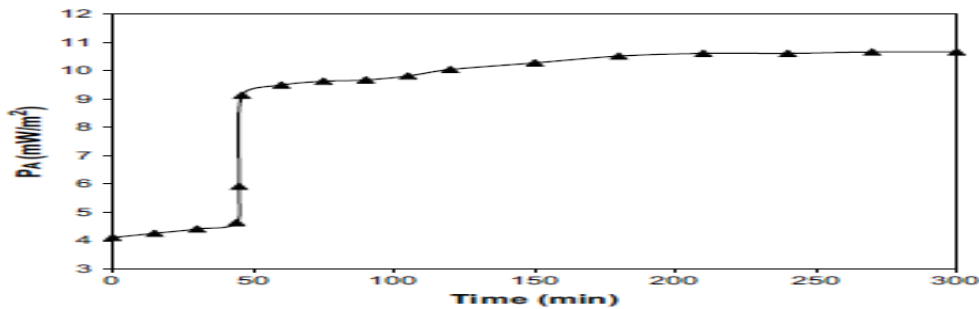
$E_{cell}$ : ▲،  $Cu^{2+}$ : ■، FA: ◇

مشاهده اخیر با این حقیقت سازگار است که وقتی پیل الکتروشیمیایی کار می کند در محلول آندی،  $Cu^0$  به آرامی اکسید شده و یون های  $Cu^{2+}$  تولید می کند که به سرعت به واسطه فرایند فتوکاتالیستی با اکسیداسیون همزمان FA به صورت نشان داده شده در شکل (۵) به  $Cu^0$  کاهش می یابد.



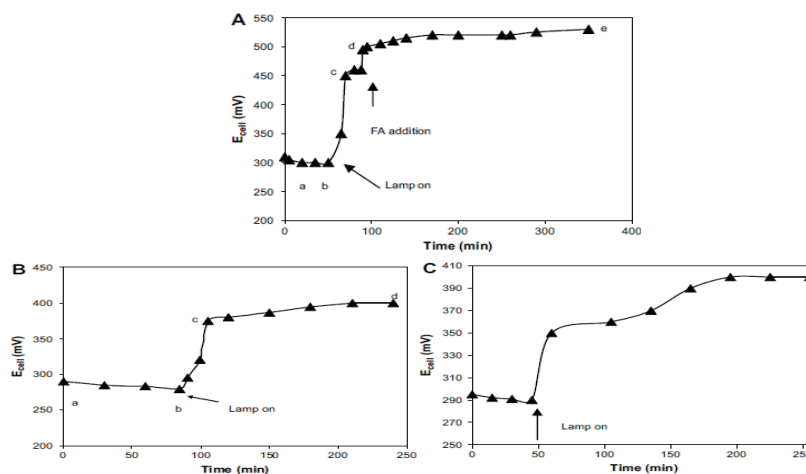
شکل ۵) چرخه اکسیداسیون / احیا همزمان مس و ماده آلی

براساس داده های شکل (۴)، دانسیته قدرت محاسبه و برحسب زمان رسم شده است (شکل ۶). لازم به تاکید است که بالاترین مقدار بدست آمده با این وسیله ( $10/5 \text{ mW/m}^2$ ) از نظر توانی با موارد گزارش شده برای پیل های میکروبی یکسان است.



شکل ۶) دانسیته قدرت در پیل الکتروشیمیایی (کاتد: الکتروود  $O_2$ ) در حضور FA

برای شناسایی بهتر رفتار این سیستم، یک آزمایش جدید در  $pH=2$  بدون افزودن سولفات مس در حضور سوسپانسیون  $TiO_2$  ( $0/8 \text{ g/L}$ ) و  $FA$  ( $2/0 \text{ mmol/L}$ ) (شکل ۷A) انجام شد. اولین قسمت منحنی ولتاژ (شکل ۷A منحنی a-b) تخلیه پیل را وقتی که مدار خارجی بسته است ( $4600 \Omega$ ) نشان می دهد. در این فاز، سیستم به صورت یک پیل الکتروشیمیایی بدین صورت که در آند مس به آرامی به یون های  $Cu^{2+}$  اکسید شده و در محلول رها می شود کار می کند. وقتی که لامپ روشن شد، فتوکاهش مس آغاز شده و در نتیجه ولتاژ پیل افزایش می یابد (۷A منحنی b-c). افزودن دومین مقدار از فرمیک اسید غلظت آن را به  $4/0 \text{ mM}$  رساند که فوراً یک افزایش جدیدی در ولتاژ پیل تا  $530 \text{ mV}$  را به دنبال داشت (شکل ۷A منحنی c-d-e). نتیجه اخیر به وضوح نشان می دهد که ولتاژ پیل به شدت به غلظت ماده آلی در محلول مرتبط است.

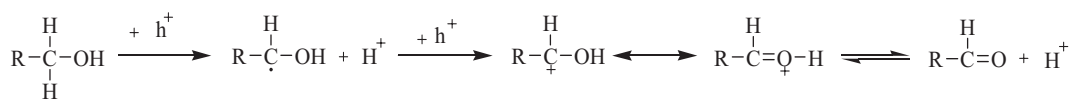


شکل ۷) تغییرات ولتاژ پیل در فرایند شارژ پیل الکتروشیمیایی در حضور FA، GLY و GLU بدون افزودن یون های  $Cu^{2+}$  (کاتد: الکتروود  $O_2$ ) ( $[FA]_0 = 2/0 \text{ mmol/L}$  (A),  $[GLY]_0 = 1/0 \text{ mmol/L}$  (B),  $[GLU]_0 = 1/0 \text{ mmol/L}$  (C))

### عوامل فداشونده دیگر

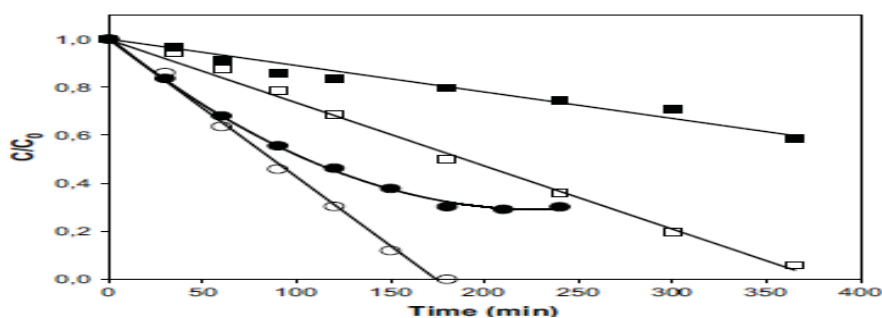
در آزمایش‌های فوق، FA به عنوان عامل فداشونده نتایج رضایت بخشی را نشان داد. با این حال، شناسایی گونه‌های فداشونده دیگر که بتواند در طی فتوکاهش یون‌های مس اکسید شوند و عمدتاً در پساب وجود داشته باشد مورد جستجو قرار گرفت. با این هدف، مجموعه‌ای از واکنش‌های اکسایشی گونه‌های آلی در حضور یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{TiO}_2$  و تابش UV در یک راکتور عاری از اکسیژن و با استفاده از حباب‌های هلیوم انجام شد.

گونه‌های انتخاب شده در این تحقیق براساس پیشنهادهای مقایسه‌ای [۵] بود که الکل‌ها و آلدهیدها، مناسب‌ترین مواد آلی برای کاهش فتوکاتالیستی مس در حضور UV و ذرات  $\text{TiO}_2$  بوده و قابل انجام در پساب واقعی هستند. پس از این معیارها، گلیسرول، محصول جانبی در فرایند تولید بیودیزل، و گلوکز به عنوان آلاینده‌هایی که باید از پساب (به‌طور جزئی یا کامل) حذف شوند، انتخاب شدند. این دو گونه به دلیل حضور گروه‌های الکلی، در دسته الکل‌ها و تنها گلوکز با داشتن گروه آلدهیدی جزو گروه آلدهیدی شناسایی شدند. یک مکانیسم که قادر به تشریح واکنش الکل‌ها [۱۴] بعد از تابش UV و  $\text{TiO}_2$  باشد، در شکل زیر نشان داده شده است.



آلدهید، RCHO، که محصول اکسیداسیون الکل است، ممکن است با مکانیسم مشابه از طریق هیدراته شدن نیز اکسید شود.

برای هر سیستم انجام شده در این کار، اکسیداسیون مولکول آلی توسط کاهش  $\text{Cu}^{2+}$  به  $\text{Cu}^0$  (که در محلول معلق بوده) صورت گرفت (واکنش ۶). در شکل (۸)، کاهش نمودار غلظت-زمان وقتی گلیسرول (دایره پر) به عنوان عامل فداشونده در فتوراکتور مشاهده گردید. با توجه به حضور گروه‌های مختلف با قابلیت اکسید شدن، یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  (دایره خالی) بیشتری به ازای هر مولکول گلیسرول کاهش یافت.



شکل ۸) کاهش مس در حضور گلیسرول و گلوکز در فتوراکتور.

اجرای ۱:  $[\text{Cu}^{2+}] = 8/0 \text{ mmol/L}$ ،  $[\text{GLY}]_0 = 8/0 \text{ mmol/L}$

GLU: ■،  $[\text{Cu}^{2+}] = 16 \text{ mmol/L}$ ،  $[\text{GLU}]_0 = 4/0 \text{ mmol/L}$ : اجرای ۲: ●، GLY: ○، یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$

گزارش شده به صورت  $(\text{COD}/\text{COD}_0)$ ، □: یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$



در شکل (۷B)، داده های جمع آوری شده در آزمایش پیل فتوالکتروشیمیایی در حضور گلیسرول در محلول آندی بدون افزودن سولفات مس نشان داده شده است.

همانطوریکه قبلاً در آزمایش FA مشاهده شد، قسمت اول (a-b) منحنی در شکل (۷B)، تخلیه پیل را نشان می دهد برای وقتی که مدار خارجی ( $R_{est} = 4600 \Omega$ ) بسته است. بعد از ۸۰ دقیقه، لامپ روشن شد و فرایند شارژ با افزایش تند  $E_{cell}$  (شکل ۷B، منحنی b-c) به واسطه مصرف سریع  $Cu^{2+}$  (حاصل از اکسیداسیون الکتروود) و کاهش آن به  $Cu^0$  با مصرف همزمان ماده آلی آغاز شد. سپس فرایند شارژ (شکل ۷B منحنی c-d) به واسطه غلظت بسیار کم  $Cu^{2+}$  حاضر آهسته شد، تا اینکه متوقف شد. در این فاز، یون های  $Cu^{2+}$  موجود برای فرایند تنها یون هایی هستند که توسط کارکرد پیل تولید شدند (شکل ۲). نتایج مشابه با استفاده از گلوکز به عنوان عامل فداشونده مشاهده شد. شکل (۸) نشان می دهد که فتوکاهش یون های  $Cu^{2+}$  (مربع خالی) در حضور گلوکز نیز پردازش شده و میزان مصرف آن توسط کاهش COD (مربع پر) محاسبه گردید. مورد جالب مشاهده شده این است که در مورد گلوکز با وجود مقدار اضافی مولار یون های  $Cu^{2+}$  نسبت به گلوکز ( $[Cu^{2+}] / [گلوکز] = 4$ ) تقریباً کاهش کامل  $Cu^0$  به دست آمد. این نتیجه نشان می دهد یک مولکول گلوکز توانایی کاهش بیش از یک مولکول  $Cu^{2+}$  را دارد. این سیستم شیمیایی در یک اجرا با استفاده از پیل فتوالکتروشیمیایی با ثبت نمودار ولتاژ پیل - زمان (شکل ۷C) قابل مقایسه با مورد بدست آمده از گلیسرول است.

### نتیجه گیری

نتایج حاصل از این کار نشان می دهد که ترکیب یک راکتور فتوکاتالیستی و پیل الکتروشیمیایی برای دستیابی به حذف همزمان آلاینده های آلی از محلول آبی و تولید برق امکان پذیر است. این امر با بهره گیری از قابلیت کاهش یون های  $Cu^{2+}$  در حضور  $TiO_2$ ، تابش UV (خورشیدی) و یک عامل فداشونده آلی انجام می گیرد. امکان استفاده از عوامل فداشونده دیگر مانند فرمیک اسید، گلیسرین و گلیسرول در این پژوهش به اثبات رسید. با وجود به دست آمدن نتیجه مشخص در حالات قدرت و دانسیته قدرت با سیستم  $Cu^{2+}/Cu^0$  و با استفاده از الکتروود اکسیژن برای محفظه کاتدی، تحقیقات بیشتری برای رسیدن به هدف حذف همزمان آلاینده آلی از آب و تولید برق با قدرت الکتریکی مناسب برای کاربردهای عملی، ضروری است.

### منابع

- [1] Alzate-Gaviria, L.M. et al. 2007, Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. Int. J. Hydrogen Energy, 32 (15), PP. 3141–3146.

- [2] Canterino, M. et al. 2008, Kinetic investigation of Cu(II) ions photoreduction in presence of titanium dioxide and formic acid. *Water Res.*, 42 (17), PP. 4498–4506.
- [3] Canterino, M. et al. 2009, Energy recovery in wastewater decontamination: Simultaneous photocatalytic oxidation of an organic substrate and electricity generation. *Water Res.*, 43, PP. 2710–2716.
- [4] Feng, Y. et al. 2008, Brewery wastewater treatment using air–cathode microbial fuel cells. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 78 (5), PP. 873–880.
- [5] Foster, N.S. et al. 1995, Effect of organics on the photodeposition of copper in titanium dioxide aqueous suspensions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (11), PP. 3865–3871.
- [6] Kim, B.H. et al. 2007, Challenges in microbial fuel cell development and operation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 76 (3), PP. 485–494.
- [7] Kanki, T. et al. 2004, Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase. *Chem. Eng. J.*, 97 (1), PP. 77–81.
- [8] Krysa, J. et al. 2006, Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO<sub>2</sub> layer role of adsorption processes and mechanistic complexity. *Appl. Catal., B*, 64 (3–4), PP. 290–301.
- [9] Kuhn, H.J. et al. 2004, Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 76 (12), PP. 2105–2146.
- [10] Kyung, H. et al. 2005, Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions under visible-light illumination. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (7), PP. 2376–2382..
- [11] Logan, B.E. 2005, Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation. *Water Sci. Technol.*, 52 (1–2), PP. 31–37.
- [12] Logan, B.E. et al. 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (17), PP. 5181–5192.
- [13] Min, B. et al. 2005, Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Res.*, 39 (9), PP. 1675–1686.
- [14] Minero, C. et al. 2000, Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide fluoride system. *Langmuir*, 16 (23), PP. 8964–8972.
- [15] Tilche, A. and Galatola, M. 2008, The potential of bio-methane as biofuel/bio-energy for reducing greenhouse gas emissions: a qualitative assessment for Europe in a life cycle perspective. *Water Sci. Technol.*, 57 (11), PP. 1683–1692.
- [16] Venkata Mohan, S. et al. 2008, Simultaneous biohydrogen production and wastewater treatment in biofilm configured anaerobic periodic discontinuous batch reactor using distillery wastewater. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2), PP. 550–558.