

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

ز هرا ضمیرایی^{*}، سمیه باقی پور^{*}

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 متكى بر قابلیت کاهش یون های Cu^{+2} در حضور TiO_2 ، تابش UV (خورشیدی) و یک ماده آلی فداشونده است در محلول آندی پیل فتوراکتوری، Cu^0 به Cu^{+2} اکسید شده و دوباره 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 - کاهشی $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ 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.

تاریخ دریافت مقاله:

۱۳۹۰/۳/۷

تاریخ پذیرش مقاله:

۱۳۹۰/۶/۲۳

كلمات کلیدی:

کاهش فتوکاتالیستی، الکتروود مس، 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_2 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_2 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.



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.

واکشن های زیر در هنگام کارکرد پیل صورت می گیرد:



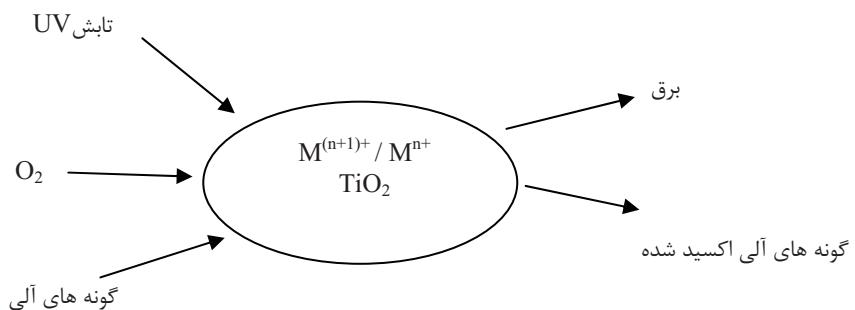
زمانی که سیستم به تعادل می رسد، جریان در مدار خارجی متوقف می شود مگر اینکه یون های فلزی در حالت پایین و بالا اکسیداسیون به ترتیب در آند و کاتد دوباره ذخیره شوند.

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 می‌کند که با اکسیژن، یک ماده آلی و تابش UV تغذیه می‌شود و خروجی‌های آن برق و گونه‌های آلی اکسید شده (یا مخلوطی از محصولات اکسیدی) می‌باشد.

بنابراین، دستگاه پیشنهادی اجزه می‌دهد که گونه‌آلی (به طور غیر مستقیم) با اکسیژن اکسید شده و برق را تولید کند. در این مفهوم می‌توان آن را به عنوان پیل سوختی دسته بندی کرد. با این حال، از آنجایی که این کار براساس فرایند فتوکاتالیستی (لزوم دوباره پرکردن $M^{(n+1)+}$ در آند پیل) انجام می‌شود، دقیق‌تر 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 می‌باشد. تحقیقات گسترده‌ای بر روی فرایند فتوکاتالیستی فداشونده در حضور یون‌های Cu^{2+} در گذشته انجام شده است [۱۷، ۸، ۱۰، ۷، ۵]. دو سیستم کاتدی مختلف و عوامل فداشونده متفاوت در این مقاله بررسی شده‌اند.



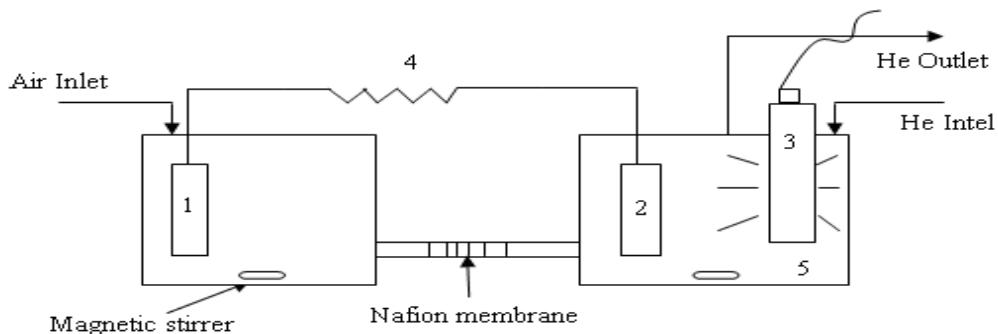
شکل (۱) سیستم بکار رفته در این مقاله

مواد و روش‌ها

آزمایش‌ها 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 الکترود مس فلزی، با یک مساحت سطح 40 cm^2 و یک محلول حاوی سولفات مس می‌باشد. دو کاتد مختلف در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. اولین کاتد مشابه آند و دومین یک الکترود O_2 است. این الکترود یک سیم بی اثر پوشیده شده با یک لایه نازک جداگانه پلاتینی (پلاتین سیاه) است که در یک محلول آبی دارای جریان هوا وارد شده است. آند و کاتد از طریق یک غشاء تبدیل یونی کاتیونی متصل شده‌اند. 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 می‌رود. لامپ و محفظه آندی با فویل آلومینیومی پوشیده شده است تا اپراتور را از تابش امواج محافظت نماید. یک جریان هلیم 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 می‌شوند. غلظت یون‌های Cu^{2+} در طی آزمایش‌ها با استفاده از روش فنوتتری با استفاده از کیت آنالیزی براساس اگزالیک اسید

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

ولتاژ مدار باز (OCV) و ولتاژ پیل (E_{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.



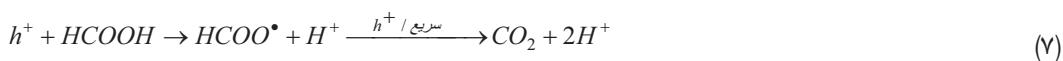
شکل ۲) پیل فتوکاتروشیمیایی. (۱) الکترود مس یا پلاتین سیاه، (۲) الکترود مس،
TiO₂ (۳) مقاومت، (۴) لامپ UV، (۵) سوسپانسیون

نتایج و بحث

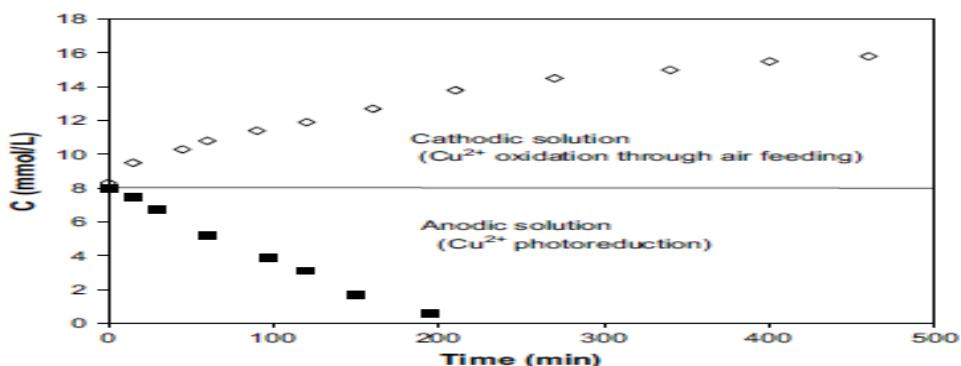
پیل فتوکاتروشیمیایی با کاتد جفت اکسایشی - کاهشی

یک محلول آبی در $0.2 \text{ mmol/L Cu}^{2+}$ با غلظت $pH = 8$ به دو بخش مساوی تقسیم شد. بخش اول به محفظه کاتدی پیل ریخته شد که در آنجا یک جریان هوا وارد شده تا Cu^0 (در الکترود) به Cu^{2+} اکسید شود و غلظتی حدود 16 mmol/L به دست آید. بخش دوم محلول در آند پیل با افزودن TiO_2 در غلظت‌هایی به ترتیب 0.8 g/L و 8 mmol/L قرار داده شد. لامپ UV روشن شد تا کاهش فتوکاتالیستی یون‌های Cu^{2+} انجام شود. در اثر فرایند فتوکاتالیستی، یون‌های Cu^{2+} به 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. واکنش‌هایی که در این مرحله در محلول آندی رخ داده است به همراه واکنش (۱) به قرار زیر است:





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



شکل (۳) غلهٔت یون‌های مس طی مدت فرآیند شارژ (کاتد: الکترود Cu^{2+}/Cu^0 در محلول)

این دستگاه از یک سیستم کاملاً تخلیه (دو بخش محلول آبی آغازی کاملاً غلهٔت‌های یکسان داشته) و در دو محفظه پیل نمی‌توانست هیچ ولتاژ تولید شود) آغاز به کار کرد. اگر الکترودهای این پیل از طریق مدار خارجی که دارای مقاومت باشد ($\Omega = 4600$ متصل شود، ولتاژ پیل (E_{cell}) معادل 20 mV به دست می‌آید. این مقدار به عنوان درآمد حاصل از فرایند تخلیه، کاهش خواهد یافت تا زمانی که غلهٔت یون‌های 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 می‌تواند محاسبه شود [۱۲]:

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

در کنار آن، خروجی قدرت در آغاز فرآیند تخلیه:

$$P = E_{cell} I = \frac{E_{cell}}{R_{est}} = 1.69 \times 10^{-5} \text{ mW}$$

و دانسیته قدرت:

$$P_A = \frac{P}{A} = \frac{E_{cell}}{R_{est} A} = 2.17 \times 10^{-5} \frac{\text{mW}}{\text{m}^2}$$

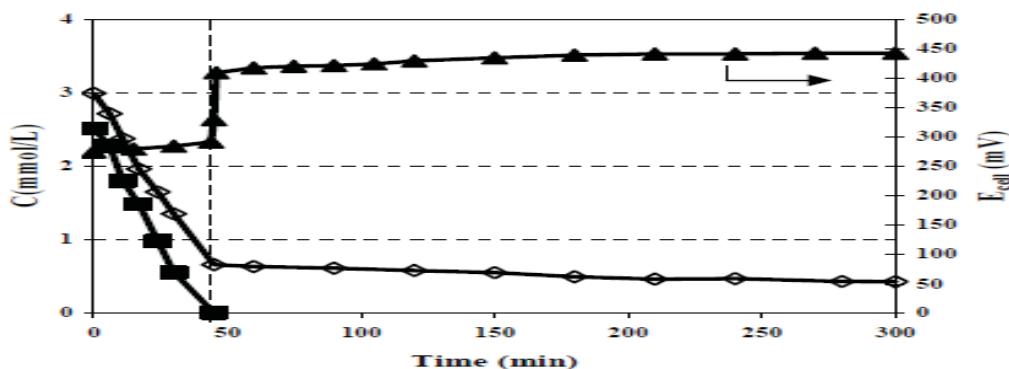
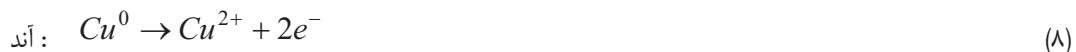
مساحت سطح الکترود است.

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

برای دستیابی به مقدادر 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.

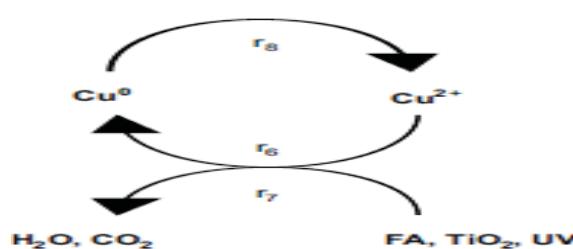
پیل فتوشیمیایی با کاتد الکترود O_2

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



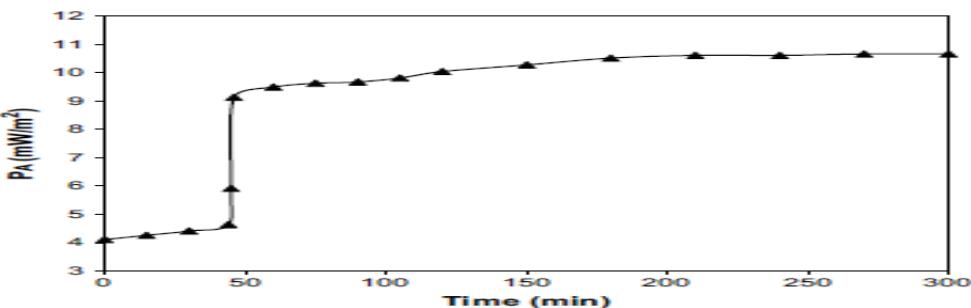
شکل ۴) فرایند شارژ در پیل الکتروشیمیایی (کاتد: الکترود O_2 ،
E_{cell}: ▲، Cu²⁺: ◇، FA: ■؛ یون های :

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 به صورت نشان داده شده در شکل (۵) به Cu^0 کاهش می یابد.



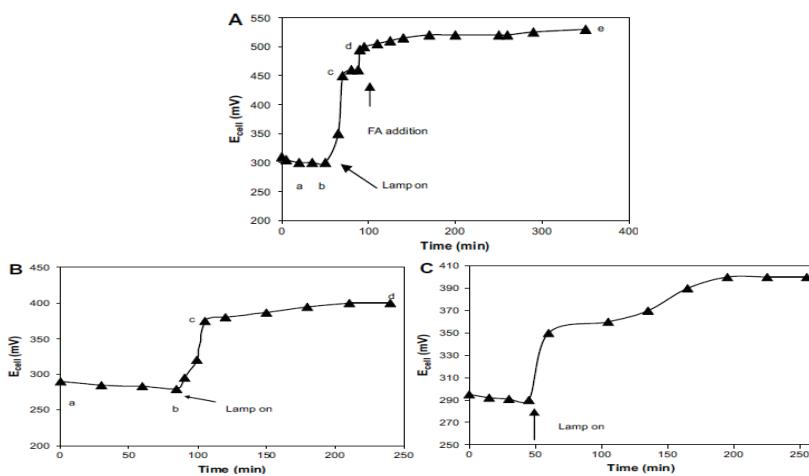
شکل ۵) چرخه اکسیداسیون / احیا همزمان مس و ماده آلی

براساس داده های شکل (۶)، 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 $\text{pH}=2$ بدون افزودن سولفات مس در حضور سوسبانسیون TiO_2 (۰/۸ g/L) و FA (۰/۰ mmol/L) (شکل ۷A) انجام شد. اولین قسمت منحنی ولتاژ (شکل ۷A) تخلیه پیل را وقتی که مدار خارجی بسته است (4600Ω) نشان می دهد. در این فاز، سیستم به صورت یک منحنی a-b (شکل ۷A) افزایش مس آغاز شده و در نتیجه ولتاژ پیل افزایش می یابد (شکل 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 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.

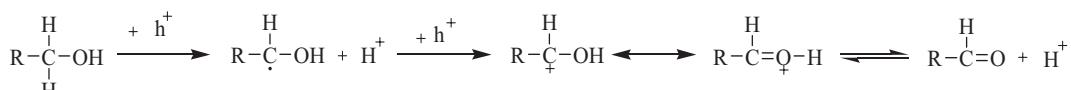


شکل ۷) تغییرات ولتاژ پیل در فرایند شارژ پیل الکتروشیمیایی در حضور GLU و FA و GLY بدون افزودن یون های Cu^{2+} (کاتد: الکتروود O_2) (A) $[\text{GLU}]_0 = 1/0 \text{ mmol/L}$ (C) ; $[\text{GLY}]_0 = 1/0 \text{ mmol/L}$ (B) ; $[\text{FA}]_0 = 2/0 \text{ mmol/L}$ (A)

عوامل فداشونده دیگر

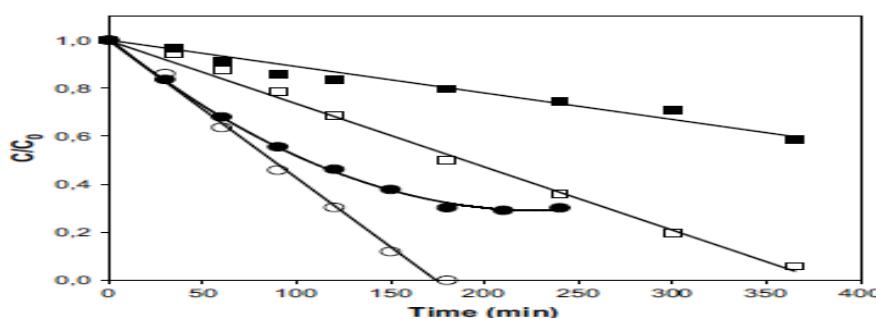
در آزمایش‌های فوق، FA به عنوان عامل فداشونده نتایج رضایت‌بخشی را نشان داد. با این حال، شناسایی گونه‌های فداشونده دیگر که بتواند در طی فتوکاهش یون‌های مس اکسید شوند و عمدتاً در پساب نیز وجود داشته باشد مورد جستجو قرار گرفت. با این هدف، مجموعه‌ای از واکنش‌های اکسایشی گونه‌های آلی در حضور یون‌های TiO_2 ، Cu^{2+} و تابش UV در یک راکتور عاری از اکسیژن و با استفاده از حباب‌های هلیم انجام شد.

گونه‌های انتخاب شده در این تحقیق براساس پیشنهادهای مقایسه‌ای [۵] بود که الكل‌ها و آلدهیدها، مناسب ترین مواد آلی برای کاهش فتوکاتالیستی مس در حضور UV و ذرات TiO_2 بوده و قابل انجام در پساب واقعی هستند. پس از این معیارها، گلیسرول، محصول جانبی در فرایند تولید بیوکربوئیل، و گلوکز به عنوان آلاینده‌هایی که باید از پساب (به طور جزیی یا کامل) حذف شوند، انتخاب شدند. این دو گونه به دلیل حضور گروه‌های الكلی، در دسته الكل‌ها و تنها گلوکز با داشتن گروه آلدهیدی جزو گروه آلدهیدی شناسایی شدند. یک مکانیسم که قادر به تشریح واکنش الكل‌ها [۱۶] بعد از تابش UV و TiO_2 باشد، در شکل زیر نشان داده شده است.



آلدهید، RCHO ، که محصول اکسیداسیون الكل 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 Cu^{2+} به Cu^0 (که در محلول معلق بوده) صورت گرفت (واکنش ۸). در شکل (۸)، کاهش نمودار غلظت-زمان و قیمتی گلیسرول (دایره پر) به عنوان عامل فداشونده در فتوراکتور مشاهده گردید. با توجه به حضور گروه‌های مختلف با قابلیت اکسید شدن، یون‌های 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: $[\text{Cu}^{2+}] = 8/\text{mmol/L}$ ، $[\text{GLY}]_0 = 8/\text{mmol/L}$

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

گزارش شده به صورت COD/COD_0 ، \square : یون‌های Cu^{2+}

□: یون‌های Cu^{2+} به صورت COD/COD_0

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

همانطوریکه قبلًا در آزمایش FA مشاهده شد، قسمت اول (a-b) منحنی در شکل (۷B)، تخلیه پیل را نشان می دهد برای وقتی که مدار خارجی ($\Omega_{est} = 4600$) بسته است. بعد از ۸۰ دقیقه، لامپ روشن شد و فرایند شارژ با افزایش تند (شکل ۷B، منحنی b-c) به واسطه مصرف سریع Cu^{2+} (حاصل از اکسیداسیون الکترود) و کاهش آن به Cu^0 با E_{cell} (شکل ۷B، منحنی c-d) به واسطه غلظت بسیار کم Cu^{2+} حاضر مصرف همزمان ماده آلی آغاز شد. سپس فرایند شارژ (شکل ۷B منحنی d) به واسطه غلظت کاهش 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 ($= [گلوکز]/[Cu^{2+}]$) 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 گلیسروول 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، گلیسیرین و گلیسروول 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 الکترود 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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.