



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

# رنگبری پسابهای رنگی صنایع نساجی با فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته (فرآیندهای فوتوشیمیایی و فوتوکالیزی)

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

نیازمحمد محمودی<sup>\*</sup>، مختار آرامی<sup>۱</sup>، نرگس یوسفی لیمائی<sup>۱</sup>

۱. پژوهشکده صنایع رنگ ایران - گروه پژوهشی محیط زیست

۲. دانشگاه صنعتی امیرکبیر - دانشکده مهندسی نساجی

[nm\\_mahmoodi@yahoo.com](mailto:nm_mahmoodi@yahoo.com)

## چکیده

در این تحقیق رنگبری پسابهای رنگی صنایع نساجی با فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته (فرآیندهای فوتوشیمیایی و فوتوکالیزی) به طور کامل بررسی شده است. فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته بررسی شده در این تحقیق تابش فرابنفش (UV)، تابش فرابنفش / آب اکسیژنه ( $UV/H_2O_2$ )، تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم ( $UV/TiO_2$ ) و تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم / آب اکسیژنه ( $UV/TiO_2/H_2O_2$ ) می باشند. فرآیندهایی که در آنها فوتوکاتالیست حضور داشته باشد فرآیندهای فوتوکالیزی و در غیر این صورت فرآیندهای فوتوشیمیایی گفته می شوند. از سه رنگزای Remazol Red RB، Remazol Brilliant Blue BB و Remazol Golden Yellow RNL به عنوان مدل استفاده شد. منبع تابش فرابنفش دو عدد لامپ ۱۵ W است. از  $TiO_2$  و آب اکسیژنه به ترتیب به عنوان فوتوکاتالیست و اکسیدکننده استفاده شد. تاثیر عوامل گوناگون مانند غلظت آب اکسیژنه، غلظت رنگزا و وجود فوتوکاتالیست در رنگبری بررسی شده است. نتایج آزمایشات نشان می دهند که تابش UV و آب اکسیژنه هیچ یک به تنهایی نمی توانند عمل رنگبری را انجام دهند و فناوری فوتوکاتالیز  $UV/TiO_2/H_2O_2$  موثرترین فرآیند رنگبری می باشد. زیرا می تواند فرآیند رنگبری را سریع و در مقیاس بزرگ

**کلمات کلیدی:** رنگبری، پساب نساجی، فناوریهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فوتوشیمیایی، فرآیند

فوتوکاتالیز

## مقدمه

صنایع نساجی مقادیر قابل ملاحظه‌ای آب در طی فرآیندهای رنگرزی مصرف می‌کنند. که ورود پسابهای رنگی تصفیه نشده این صنایع به محیط خسارت جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد می‌نماید. روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی گوناگونی در حال حاضر برای تصفیه پساب صنایع نساجی وجود دارد. تصفیه بیولوژیکی فناوری موثر و مقرون به صرفه می‌باشد. اما گزارش شده است که اکثر رنگزها فقط روی لجن جذب سطحی شده و تجزیه نمی‌شوند. روش‌های فیزیکی مانند تبادل یون، جذب سطحی و ... برای آلاینده‌هایی که به آسانی جذب سطحی نمی‌شوند یا فرار هستند موثر نیستند. از این رو یافتن روش‌های موثر برای تصفیه پساب ضروری به نظر می‌رسد که یکی از آنها فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته است [۱].

فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته [۲-۷] در دهه اخیر پیشرفت قابل ملاحظه‌ای داشته و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پسابها به دست آورده است به ویژه پسابهای حاوی مقادیر کم مواد آلی که روشهای متداول تصفیه مانند تصفیه بیولوژیکی قادر به حذف این ترکیبات نیستند. مزایای این فناوریها عبارتند از [۸]:

۱- اکثر ترکیبات آلی را به مواد معدنی مانند آب، دی‌اکسیدکربن و اسیدهای معدنی تجزیه می‌کنند.  
۲- مشکل ضایعات دور ریختنی (پسماند) ندارند.

۳- در درجه حرارت محیط و فشار اتمسفر انجام می‌شوند.

که در ذیل درباره شیمی این فناوریها به تفصیل بحث خواهد شد.

## شیمی فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته

### - تابش فرابنفش (UV)

تابش فرابنفش (UV) تابشی الکترومغناطیسی است که در طول موجهای ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر قرار دارد. اکثر لامپهای UV که در تصفیه پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای طول موج ۲۵۴nm می‌باشند. تابش UV مورد استفاده در تصفیه پساب که بوسیله شدت تابش UV و زمان تابش تعیین می‌شود معمولاً بر حسب میلی وات ثانیه بر سانتیمتر مربع ( $\text{mW s cm}^{-2}$ ) بیان می‌شود.

تابش UV در ۲۵۴ نانومتر رنگزا را تجزیه می‌کند. محدودیتهای تابش UV در تصفیه پسابهای رنگی به فناوری لامپ مربوط می‌شود. لامپ باید فوتون بیشتری تولید کند تا انرژی کافی برای تجزیه مواد آلی با هزینه کم را داشته باشد. لامپهای با کارایی بالا پروتونها را به سطوح انرژی بالا تحریک کرده و ترکیبات آلی را تجزیه می‌کنند [۹].

### - تابش فرابنفش / آب اکسیژنه (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

زمانی که به آب یا پساب حاوی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تابش UV تابانیده شود رادیکالهای هیدروکسیل تولید می‌شوند. مکانیسم عمل به صورت زیر است:



تابش UV که بصورت  $h\nu$  نشان داده می‌شود سبب تفکیک H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به رادیکال هیدروکسیل می‌شود. رادیکالهای هیدروکسیل اکسیدکننده‌های قوی هستند که به آسانی ترکیبات آلی را اکسید می‌کنند. رادیکالها

از ترکیبات آلی پروتون جدا کرده و آنها را به رادیکال ترکیبات آلی تبدیل می‌کنند که آنها نیز یا اتم هیدروژن می‌ریابند یا به پیوندهای دوگانه افزوده شده و سبب افزایش تجزیه می‌گردند. پراکسید هیدروژن سبب افزایش راندمان کلی سیستم اکسید شونده می‌گردد اما بعد از غلظت خاصی، غلظت‌های بالاتر پراکسید هیدروژن سرعت رنگبری را تغییر نمی‌دهند. مقدار اضافی پراکسید هیدروژن با رادیکالهای هیدروکسیل موجود در محلول واکنش داده و آب و اکسیژن تولید می‌کند. تعیین اپتیمم غلظت هیدروژن پراکسید برای تصفیه خاص به ارزیابی مقدماتی هر رنگزا بستگی دارد [۹،۱۰].

#### - تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم (UV/TiO<sub>2</sub>)

در این فرآیند از TiO<sub>2</sub> به عنوان فوتوکاتالیست استفاده می‌شود که یک نیمه‌هادی است. نیمه هادی به دلیل ساختار الکترونی خود به عنوان تحریک‌کننده فرآیندهای ردوکس القا شده با نور عمل می‌کند که به وسیله باند والانس پر و باند هدایت خالی مشخص می‌شود. وقتی فوتونی (hv) با انرژی برابر یا بیش از انرژی ظرفیت نواری (Eg) نیمه هادی به آن بتابد یک الکترون از باند والانس به باند هدایت می‌رود و یک حفره در باند والانس بجای می‌گذارد. الکترونها باند هدایت برانگیخته و حفرات باند والانس می‌توانند با هم ترکیب شوند و انرژی آزاد نمایند و یا با الکترون دهنده‌ها و الکترون گیرنده‌های جذب شده روی سطح نیمه هادی واکنش دهند [۱۱]. حفره‌های باند والانس اکسیدکننده‌های قوی هستند که می‌توانند ترکیبات را به طور مستقیم اکسید نمایند یا با الکترون دهنده‌هایی مانند آب یا یونهای هیدروکسید واکنش داده و رادیکالهای هیدروکسیل تولید نمایند که این رادیکالها سبب تجزیه ترکیبات آلی می‌شوند. از ترکیبات الکترون گیرنده می‌توان به اکسیژن مولکولی اشاره نمود که با گرفتن الکترون، آنیون سوپراکسید تولید می‌نماید این آنیون نیز می‌تواند رادیکال هیدروکسیل تولید کند به همین دلیل در طول فرآیند رنگبری و تجزیه فوتوکاتالیزی آلاینده‌ها، محلولهای تحت فرآیند، هوادهی می‌شوند. رادیکالهای هیدروکسیل تولید شده با آلاینده‌های آلی واکنش داده و اکثر آنها را به ترکیبات معدنی مانند آب، دی‌اکسید کربن و اسیدهای معدنی تبدیل می‌کنند [۱۲].

#### - تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم / آب اکسیژنه (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

افزایش آب اکسیژنه به فرآیند تجزیه تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم سرعت فرآیند فوتوکاتالیز افزایش می‌دهد. در طی فرآیند، آب اکسیژنه از طریق واکنش با آنیون سوپراکسید یا به وسیله فوتولیز مستقیم رادیکالهای هیدروکسیل تولید می‌کند. علاوه بر آن آب اکسیژنه می‌تواند همانند اکسیژن مولکولی از باند هدایت فوتوکاتالیست الکترون گرفته و از این طریق نیز رادیکال هیدروکسیل تولید نماید [۱۳]. این رادیکالها با آلاینده‌های آلی واکنش داده و سبب تجزیه آنها می‌شوند [۱۲].

با توجه به اهمیت فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته، در این تحقیق عملکرد تمام فناوریهای بالا برای رنگبری رنگزاهای Remazol Brilliant Blue BB، Remazol Red RB و Remazol Golden Yellow RNL بررسی شده است.

## مواد و وسایل

رنگزاهای Remazol Golden Yellow RNL و Remazol Brilliant Blue BB ، Remazol Red RB (شرکت هوخست)، آب اکسیژنه ۳۰٪ (Merck)، دی‌اکسیدتیتانیم (Merck)، دو عدد لامپ فرابنفش ۱۵ وات (Philips)، pH متر (Hach)، دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/Vis (Cecil 2021)، پمپ هوادهی (Hailea) و پمپ شناور (Marquis – 250L/H).

## کارهای تجربی

در این تحقیق از راکتورهای مناسب استفاده شده است. از دو لامپ فرابنفش ۱۵ وات به عنوان منبع نور استفاده شد. فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم در جداره داخلی راکتور پوشانیده شده است. پسابهای رنگی در طول فرآیند رنگبری، هوادهی می‌شوند. آزمایشها در دما محیط و فشار اتمسفر انجام شدند.

برای بررسی تاثیر تنها آب اکسیژنه در فرآیند رنگبری، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگزا با غلظتهای مختلف ( $30, 50, 120 \text{ mg l}^{-1}$ ) به داخل راکتور ریخته می‌شود و آب اکسیژنه با غلظتهای گوناگون اضافه می‌گردد. در فواصل زمانی ۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه از محلول نمونه‌برداری کرده و از آنها طیف ذبی UV/Vis گرفته می‌شود.

برای بررسی تاثیر تنها تابش UV در فرآیند رنگبری، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگزا به داخل راکتور ریخته می‌شود. قبل از روشن کردن لامپ راکتور از محلول نمونه‌برداری و سپس لامپ روشن می‌گردد. در فواصل زمانی ۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه از محلول نمونه‌برداری کرده و از آنها طیف جذبی UV/Vis گرفته می‌شود.

برای بررسی تاثیر UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در فرآیند رنگبری، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگزا به داخل راکتور ریخته می‌شود. به آن آب اکسیژنه با غلظتهای مختلف ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Dye}] = 1/5, 2/5, 3/5$ ) اضافه می‌گردد. قبل از روشن کردن لامپ راکتور از محلول نمونه‌برداری و سپس لامپ را روشن کرده و در فواصل زمانی مختلف (بسته به نوع رنگزا) از محلول نمونه‌برداری کرده و از آنها طیف جذبی UV/Vis گرفته می‌شود (شکل‌های ۱-۳).

برای بررسی تاثیر UV/TiO<sub>2</sub> در فرآیند رنگبری، ۵۰۰۰ میلی لیتر از محلول رنگزا با غلظت  $50 \text{ mg l}^{-1}$  به داخل راکتور ریخته می‌شود. قبل از روشن کردن لامپ راکتور از محلول نمونه‌برداری کرده سپس لامپ روشن می‌گردد. در فواصل زمانی مختلف از محلول نمونه‌برداری کرده و از آنها طیف جذبی UV/Vis گرفته می‌شود (شکل ۴).

برای بررسی تاثیر UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در فرآیند رنگبری، ۵۰۰۰ میلی لیتر از محلول رنگزا با غلظت  $50 \text{ mg l}^{-1}$  به داخل راکتور ریخته می‌شود. به آن آب اکسیژنه با غلظتهای مختلف ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Dye}] = 1, 3, 6, 12, 24, 9$ ) اضافه می‌گردد. قبل از روشن کردن لامپ راکتور از محلول نمونه‌برداری و سپس لامپ را روشن کرده و در زمان‌های مختلف (بسته به نوع رنگزا) از محلول نمونه‌برداری کرده و از آنها طیف جذبی UV/Vis گرفته می‌شود (شکل‌های ۵-۷).

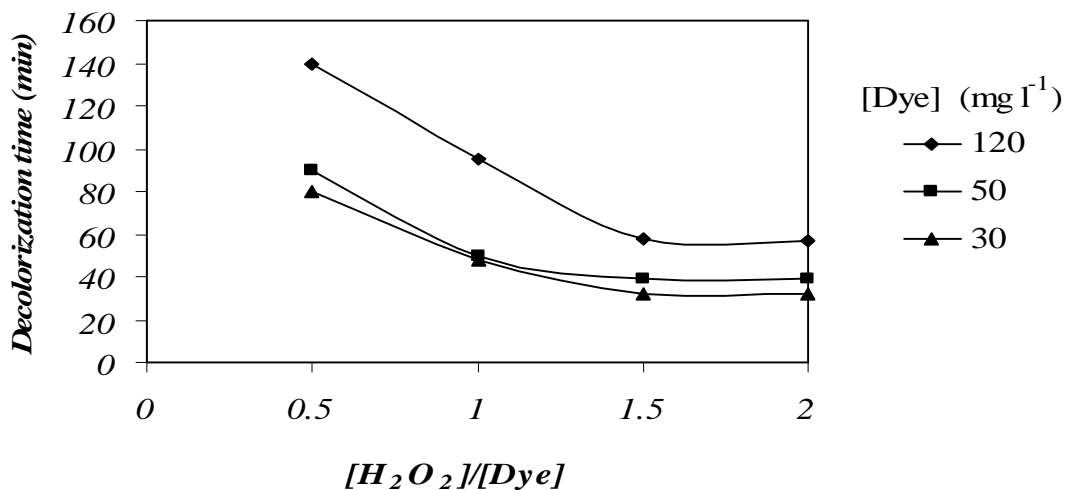
## نتایج تجربی و بحث

در این تحقیق تاثیر عوامل زیر در رنگبری رنگزاهای مورد بررسی قرار گرفته است.

۱. تاثیر تنها آب اکسیژنه
۲. تاثیر تنها تابش UV
۳. تاثیر UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
۴. تاثیر UV/TiO<sub>2</sub>
۵. تاثیر UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

نتایج آزمایشات نشان می‌دهند که هیچ یک از عوامل تابش فرابنفش و آب اکسیژنه به تنهایی نمی‌توانند عمل رنگبری را انجام دهند (نتایج این آزمایشات در این جا ارائه نشده است). علت این پدیده این است که هیچ یک از عوامل فوق به تنهایی نمی‌توانند عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل را به اندازه کافی تولید نمایند.

نتایج آزمایشات فرآیند رنگبری با UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نشان می‌دهند که هر سه رنگزای مورد بررسی به طور کامل رنگبری می‌شوند (شکل‌های ۱-۳). علت این پدیده تولید کافی عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل از طریق تجزیه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به کمک تابش UV (فرآیند فوتولیز H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) می‌باشد (معادله ۱).

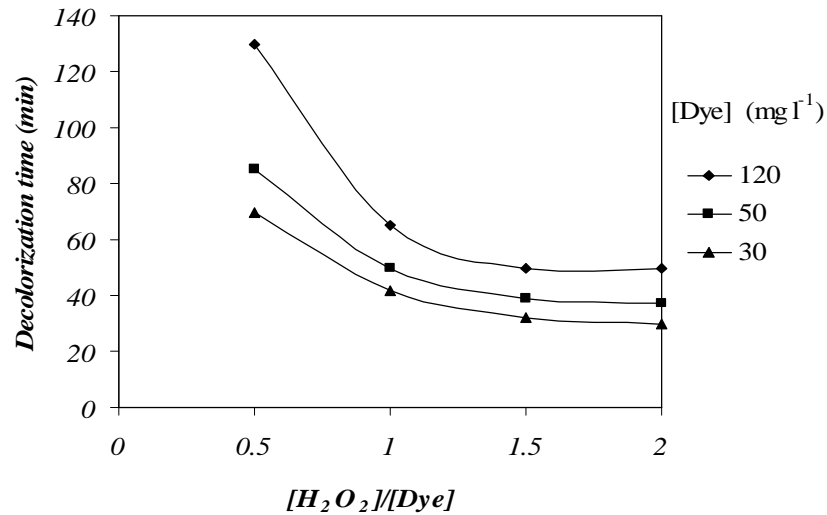


شکل ۱- رنگبری رنگزای Remazol Brilliant Blue BB با فناوری UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در غلظت‌های مختلف رنگزا و آب اکسیژنه در pH = ۶ و ۶۰۹ نانومتر

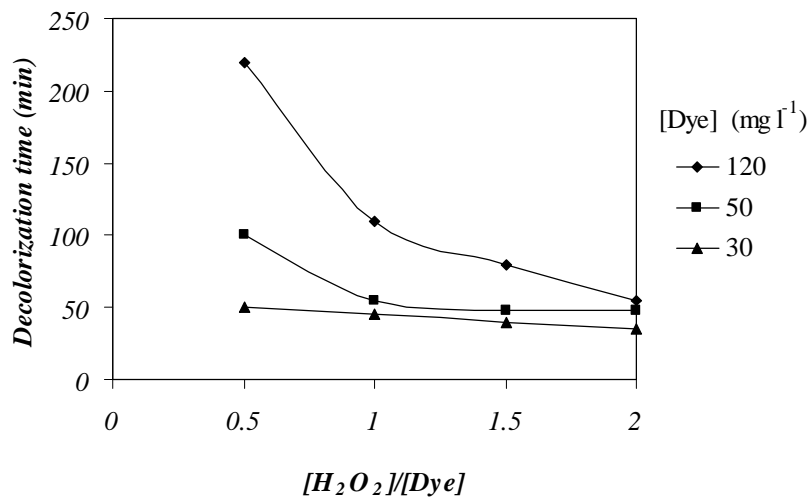
نتایج آزمایشات فرآیند رنگبری با UV/TiO<sub>2</sub> نشان می‌دهند که تغییرات خاصی در جذب هر سه رنگزای مورد بررسی روی نمی‌دهد (شکل ۴). علت این پدیده نیز تولید ناکافی عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی رادیکال هیدروکسیل می‌باشد.

نتایج آزمایشات فرآیند رنگبری با UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نشان می‌دهند که هر سه رنگزای مورد بررسی به طور کامل رنگبری می‌شوند (شکل‌های ۵-۷). علت این پدیده تولید کافی عامل اصلی تجزیه کننده رنگزا یعنی

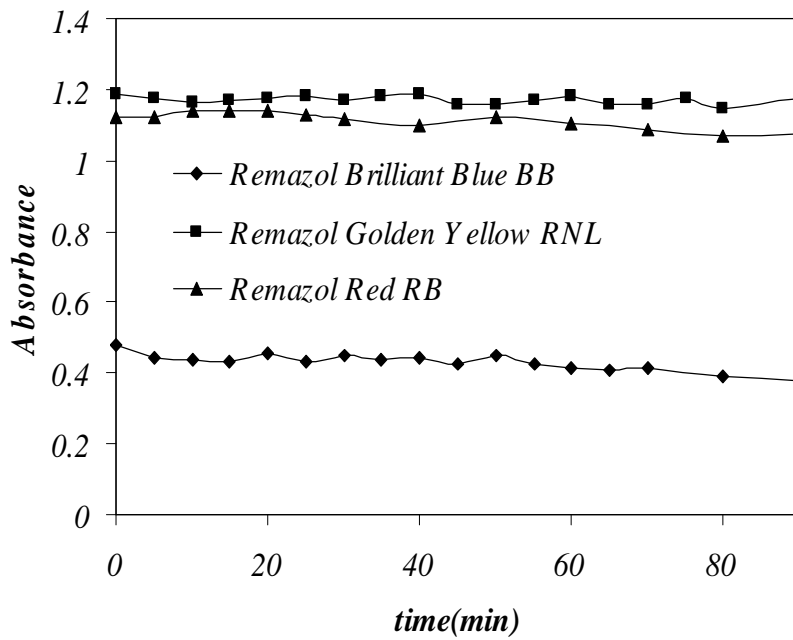
رادیکال هیدروکسیل از طریق (۱) احیا شدن آب اکسیژنه به وسیله الکترونهای باند هدایت فوتوکاتالیست (۲) فتولیز مستقیم آب اکسیژنه (معادله ۱) می‌باشد.



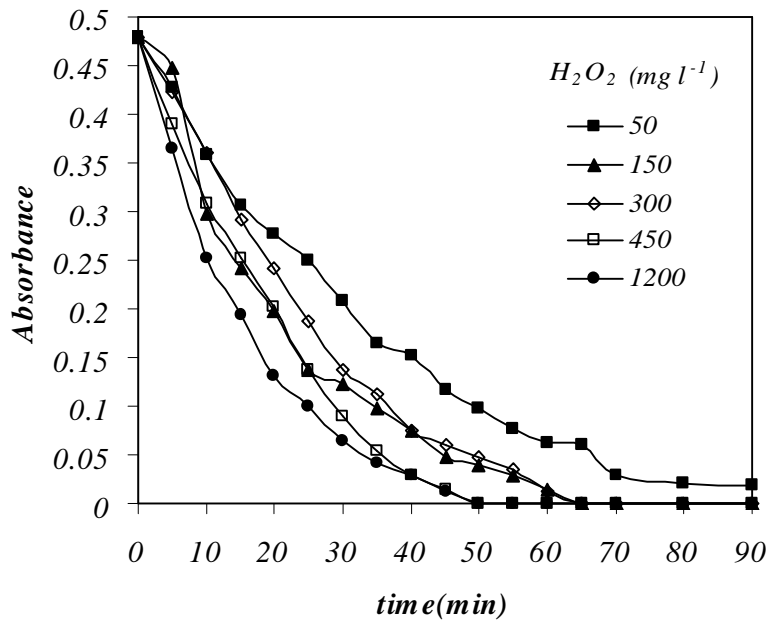
شکل ۲- رنگبری رنگزای Remazol Golden Yellow RNL با فناوری UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در غلظتهای مختلف رنگزا و آب اکسیژنه ، pH = ۶ و ۴۱۱ نانومتر



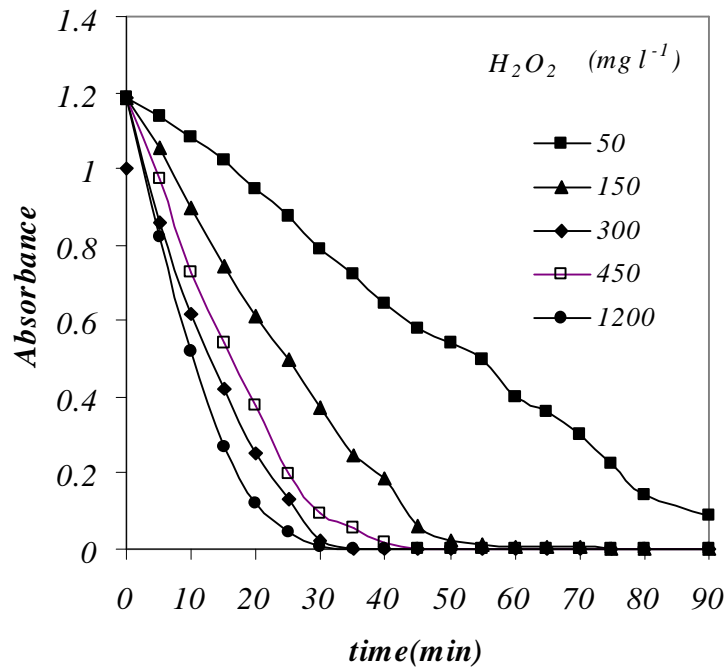
شکل ۳- رنگبری رنگزای Remazol Red RB با فناوری UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در غلظتهای مختلف رنگزا و آب اکسیژنه، pH = ۵.۲۵ و ۵۲۵ نانومتر



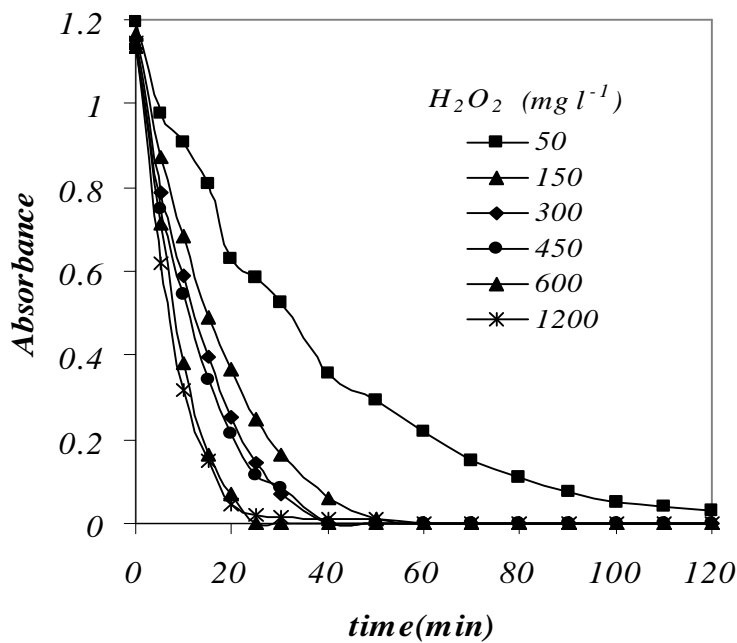
شکل ۴- رنگبری رنگزاهای Remazol Brilliant Blue BB، Remazol Golden Yellow RNL و Remazol Red RB با فناوری UV/TiO<sub>2</sub> (غلظت رنگزا ۵۰ mg l<sup>-1</sup>) و pH = ۶



شکل ۵- رنگبری رنگزای Remazol Brilliant Blue BB با فناوری UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه، pH = ۶ و ۶۰۹ نانومتر



شکل ۶- رنگبری رنگزای Remazol Golden Yellow RNL با فناوری UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه، pH = ۶ و ۴۱۱ نانومتر



شکل ۷- رنگبری رنگزای Remazol Red RB با فناوری UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه، pH = ۶ و ۵۲۵ نانومتر



مکانیسم تجزیه ترکیبات آلی با فناوری UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به صورت زیر است:



همان طور که در مکانیسم بالا مشاهده می شود در اثر برخورد تابش فرابنفش به فوتوکاتالیست، الکترون از باند والانس (VB) به باند هدایت (CB) منتقل می شود و یک حفره مثبت در باند والانس (h<sup>+</sup><sub>VB</sub>) ایجاد می شود. الکترون باند والانس (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) خاصیت احیاکنندگی و حفره مثبت باند والانس خاصیت اکسیدکنندگی دارد. رادیکالهای هیدروکسیل از طریق معادلات (۳،۴) و همچنین از طریق فتولیز مستقیم معادله (۱) به مقدار زیادی تولید می شوند و سبب رنگبری محلولهای رنگی و تجزیه سریع ترکیبات آلی (R) می شوند. ترکیبات آلی مانند رنگزها ممکن است به طور مستقیم با حفره مثبت باند والانس اکسید شوند. و از این طریق نیز تجزیه شوند. بنابراین می توان نتایج بررسیهای فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته برای رنگبری رنگزهای مورد نظر را در جدول (۱) خلاص نمود.

#### جدول ۱- نتایج بررسیهای فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته برای رنگبری رنگزهای

Remazol Red RB و Remazol Golden Yellow RNL، Remazol Brilliant Blue BB

نام فناوری	Remazol Brilliant Blue BB	Remazol Golden Yellow RNL	Remazol Red RB
UV	-	-	-
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	+	+
UV/TiO <sub>2</sub>	-	-	-
UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	+	+

#### نتیجه گیری

در این تحقیق رنگبری پسابهای رنگی صنایع نساجی با فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته به طور کامل بررسی شده است. فناوریهای اکسیداسیون نوری پیشرفته بررسی شده در این تحقیق تابش فرابنفش (UV)، تابش فرابنفش / آب اکسیژنه (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)، تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیوم (UV/TiO<sub>2</sub>) و تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیوم / آب اکسیژنه (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) می باشند. از سه رنگزای Remazol، Remazol Red RB و Brilliant Blue BB و Remazol Golden Yellow RNL به عنوان مدل استفاده شد. منبع تابش فرابنفش دو عدد لامپ ۱۵ W است. از TiO<sub>2</sub> و آب اکسیژنه به ترتیب به عنوان فوتوکاتالیست و اکسیدکننده استفاده شد. تاثیر عوامل گوناگون مانند غلظت آب اکسیژنه، غلظت رنگزا و وجود فوتوکاتالیست در رنگبری بررسی شده است. نتایج آزمایشات نشان می دهند که فناوریهای UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می توانند عمل رنگبری را

انجام دهند اما فناوری فوتوکاتالیز UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> موثرترین فرآیند رنگبری می باشد زیرا می تواند فرآیند رنگبری را سریع و در مقیاس بزرگ انجام دهد.

### منابع و مراجع

1. Sauer T, Cesconeto Neto G, Jose HJ, Moreira RFPM. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *J Photochem. Photobiol A: Chem.* 149(2002) 147-154.
2. Arsalan I, Balcioglu IA, Babnemann DW. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dye house effluents by ferrioxalate- Fenton UV- A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Dyes and Pigments.* 47(2000) 207-18.
3. Muneer M., Philips & Das S. Photocatalytic degradation of water pollutants Titanium dioxide – mediated oxidation of a textile dye, Acid Blue 40. *Res Chem Intermed.* 23(1997) 233-46.
4. Xu Y, Langford CH. UV or Visible – light induced degradation of X3B on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: the influence of adsorption. *Langmuir.* 17(2001) 897-902.
5. Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev.* 93 (1993) 671-698.
6. Crittenden JC, Liu J, Hand DW, Perram DL. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Water Res.* 31 (1997) 429-438.
7. Tanaka K, Padarnpole K, Hisanaga T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Res.* 34(2000) 327-333.
8. Bhatkande DS, Pangarkar VG, Beenacker AACM. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *J Chem Technol Biotechnol.* 77 (2001) 102-116.
9. Edwards JC. Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater. MSc. Thesis. 2000; 4-8.
10. Georgiou D, Melidis P, Aivasidis A, Gimouhopoulos K. Degradation of azo reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments.* 52(2002) 69-78.
11. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev.* 95 (1995) 69-96.
12. Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann JM. Photocatalytic degradation pathway of Methylene Blue in Water. *Appl Catal B: Environ.* 31(2001) 145-157.
13. So CM, Cheng MY, Yu JC, Wong PK. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere.* 46 (2002) 905-912.