

TiO₂ 광촉매를 이용한 Atrazine과 PCP의 분해

박재홍[†] · 안상우^{**} · 장순웅^{**}

[†] 고려대학교 환경기술·정책연구소

^{**} 경기대학교 환경공학과

Photocatalytic Degradation of Atrazine and PCP using TiO₂

Jae-Hong Park[†] · Sang-Woo An^{*} · Soon-Woong Chang^{*}

[†] Research Institute for Environmental Technology and Sustainable Development, Korea University

^{*} Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University

(Received 7 July 2004, Accepted 22 September 2004)

Abstract : The photocatalytic degradation of atrazine and PCP, a endocrine disruptors, has been investigated over TiO₂ photocatalysts under ultraviolet (UV) light irradiation. The effect of operational parameters, i.e., pH, light intensity and persulphate concentration on the degradation rate of aqueous solution of atrazine and PCP has been examined. The results presented in this work demonstrate that, as pH and the light intensity increased, the photocatalytic reaction rates were enhanced. Individual use of TiO₂-persulphate was far more effective than using only TiO₂ in atrazine and PCP removal. Based on the overall experimental results, the photocatalytic oxidation of atrazine and PCP with the coated TiO₂ photocatalyst is found to be very effective under the operational conditions delineated in this study.

Keywords : TiO₂, Atrazine, PCP, Persulphate

1. 서 론

산업체에서 배출되는 유기독성 화합물, 농약, 중금속 등으로 인한 하천, 지하수, 상수원의 오염은 심각한 문제로 대두되고 있으며, 그 중 작물의 시비를 돋기 위해 사용되는 제초제인 atrazine(2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine)은 각각의 작물에는 소량으로 사용되더라도 다양한 농작물에 사용되며 작물의 성장기동안 여러차례의 시비가 이루어지기 때문에(Arántegui et al., 1995), 환경계로 방출되는 총량은 상당할 것으로 추정된다. 염화페놀중 대표적인 PCP(pentachlorophenol)는 살충, 살균제로서 주로 목재의 장기 보존 용도로 사용되는데 화학구조적으로 안정하며 phenol 관련화합물의 분해중간체로 존재할 수 있기 때문에 환경계로 배출시 대기, 토양, 그리고 수질의 오염이 우려되고 있다. 이들 물질은 식품 및 음용수를 통해 생물상에 위해를 가할 가능성이 있는 것으로 보고되고 있으며 에너지 대사작용의 억제로 인하여 생물체에 치명적인 영향을 나타내며, 잔류성이 강한 환경오염 물질의 하나로 인식되고 있다(박 등, 1999).

한편 환경계로 배출된 이들 물질은 일정기간 환경계에 머물면서 자연적으로 분해되어 제거되기도 하지만, 생물체 체내에 축적되는 등 생태계에 머물면서 여러 가지 부정적인 영향을 야기하기도 한다. 또한, 이들 물질들은 일명 내

분비계 교란물질이라고 불리는 환경호르몬으로서 동·식물의 체내에서 호르몬처럼 작용, 정상적인 발육을 교란시키는 등 각종 유해물질로 성호르몬의 기능에 많은 영향을 미쳐 수컷의 정소를 축소시키거나 암컷의 난소에 기형을 유발하는 등 피해가 크다. 미국 환경청(US EPA)은 “체내의 항상성 유지와 발생과정을 조절하는 생체 내 호르몬의 생산, 분비, 이동, 대사, 결합작용 및 배설을 간섭하는 외인성 물질”로 정의하고 있다. 내분비계 장애물질로 의심되는 물질은 Dioxine을 포함한 난분해성 유기할로겐물질, 살충제를 포함한 농약류, Bisphenol A, Phthalate류, 중금속류 등 8가지 그룹으로 나눌 수 있다(Lawerence, 1997).

독성 및 난분해성 유기물질을 함유한 폐수는 기존의 생물학적 처리 방법만으로는 처리에 어려움이 있다. 따라서, 이러한 물질을 함유한 폐수를 처리하기 위해서는 화학적 산화 공정 등이 적용되고 있다. 고급산화공정(Advanced Oxidation Process: AOPs)을 포함한 화학적 산화처리 공정은 생물학적 처리와 함께 특정 폐수의 처리에 주로 사용되고 있으며 난분해성폐수, 독성폐수, 생물학적으로 완전한 처리가 불가능한 혼합폐수에 선택적으로 혹은 단독으로 사용할 수 있다.

광촉매를 이용한 산화공정은 고급산화공정의 한 분야로서 자외선의 조사에 의해 발생되는 강력한 산화제인 superoxide, hydroperoxide anion 또는 hydroxy radical을 광촉매 표면에 발생시켜 수중에 존재하는 다양한 유기성 오염물질 뿐 아니라 난분해성 유해물질의 분해 및 농약의 무

[†] To whom correspondence should be addressed.

jhong@korea.ac.kr

해화에 광범위하게 적용되고 있다. 광촉매산화법에 적용되는 촉매로는 TiO_2 이외에 CdS , ZnO 등이 이용될 수 있으나 TiO_2 의 활성이 가장 높은 것으로 알려져 있으며 산, 염기, 유기용매에 침식되지 않는 화학적 안전성, 생물학적 안정성, 지구상에 9번째로 많은 원소등의 장점을 지니고 있기 때문에 광범위하게 이용되고 있다. 자외선은 TiO_2 의 band gap 약 3.2eV 이상의 에너지를 공급할 정도면 되는데 이에 해당하는 파장이 약 400 nm 정도로서 그 이하의 파장을 조사할 경우 TiO_2 는 반도체적인 성질을 띠게 된다. 자외선이 조사되면 TiO_2 는 정공과 전자로 분리된다. 분리된 전자와 정공은 수중의 전자공여체와 전자수용체들과 반응하여 OH 라디칼을 형성하고 이때 발생된 OH 라디칼이 유기물을 분해한다.

본 연구에서는 수환경중의 atrazine과 PCP를 TiO_2 촉매를 이용하여 광촉매 분해 시킬 때 광촉매분해의 중요한 공정 변수인 UV광도, pH의 변화에 따른 광촉매 분해 정도를 관측하였으며 아울러 persulphate와 같은 첨가제를 주입하였을 경우 광촉매 분해에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 광촉매 반응기는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 반응기 컬럼, 자외선 램프, 자외선 램프 고정관 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 순환펌프 등으로 구성되어 있다.

용액저장조의 폐수는 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 반응기 컬럼으로 유입되도록 하였으며, 반응기 컬럼 유출부에서 나오는 유출수는 3방밸브를 이용하여 시료 채취와 용액 저장조로의 이송이 가능하도록 하였다. 광촉매반응에 사용된 반응기 컬럼은 자외선이 투과 가능한 내경 8 mm, 외경 10 mm, 길이 1,000 mm의 석영관이며, 자외선 램프의 5 cm 하부에 8개를 설치하였다. 석영관 내부는 E사 제품의 직경 2 mm의 TiO_2 촉매(BCT-S100-2, 밀도 2.2, 비표면적 50m²/g, 80% anatase)가 석영관 1개에 8.75 g 씩 총 8개에 70 g 충진되었다. 광원은 254 nm의 중심파장을 갖는 직경 32 mm, 길이 1,200

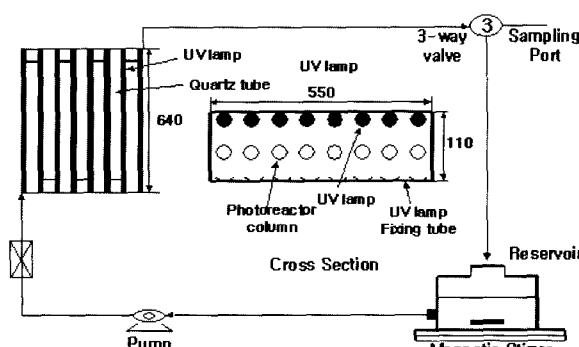


Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic reactor.

mm인 40 W 자외선램프(Sankyo Denki Co., Ltd.) 8개를 사용하였으며, 자외선의 조사를 극대화시키기 위해 석영관 컬럼의 3 cm 상부에 자외선 램프를 설치하였고 자외선램프로부터 조사된 자외선의 반사를 최대한 유도하여 2차적으로 컬럼에 재조사될 수 있도록 컬럼 하부의 반응조 바닥(컬럼으로부터 2 cm 하부)에는 자외선 반사시설을 설치하였다. 4 L 용량의 용액저장조는 폐수의 완전한 혼합이 이루어 질 수 있도록 교반기를 사용하여 실험이 종료될 때까지 지속적으로 혼합시켰다. 실험장치의 사양과 운전조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Operation condition of the photocatalytic reactor

Total volume (batch volume)	4 L
UV wavelength (UV-C)	254 nm
Volumetric flow rate	1 L/min
Total UV lamp	8 ea
Total quartz tube	8 ea
Coated TiO_2	70 g (8.75 g/ea tube)
UV intensity (mW/cm ²)	1.2, 2.7, 3.8
Persulphate conc.	5, 10, 20, 50 mM

2.2. 실험방법

제초제로 주로 사용되는 atrazine과 목재 보존제로서 주로 사용되고 있는 PCP를 대상물질로 하여 2차증류수에 atrazine과 PCP를 주입하여 폐수를 제조하였다. 이를 두 물질은 용해도가 매우 낮을 뿐 아니라 자연 수계에서 비교적 낮은 농도로 존재하기 때문에 폐수내의 농도를 비교적 저농도(atrazine=0.2~0.3 mg/L, PCP=0.1~0.2 mg/L)로 선정하였다. Atrazine과 PCP가 혼합된 용액 4 L를 코팅된 TiO_2 로 충진된 석영관 속을 1 L/min의 속도로 총 360분 동안 순환시켰다. 석영관의 위쪽에는 UV lamp가 설치되어 석영관을 향해 자외선을 조사시키면서 석영관내를 순환하고 있는 atrazine과 PCP 혼합용액과 코팅된 TiO_2 와의 광화학반응을 유도하였다. 측정용시료는 일정시간 간격으로 30 mL 씩 시료채취구에서 채취하여 분석하였다. pH의 조정은 6N, 0.1N의 황산(reagent grade, Duksan)과 수산화나트륨(reagent grade, Duksan)을 이용하여 정확도 ± 0.1 수준까지 조정하였다.

2.3. 분석방법

Atrazine과 PCP는 기체 크로마토그래피(GC)로 분석하였으며 본 연구에 사용된 GC는 Agilent 6890N Gas Chromatography System을 사용하였고, 검출기로는 FID(flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent 사의 HP-5를 사용하였고, 사용된 column의 길이는 50 m이며 내경은 0.2 mm이고 column의 두께는 0.33 μm 이

었다. 운반기체로는 99.999%의 질소를 사용하였다. Atrazine과 PCP는 동일한 GC 운전조건에서 분석되었는데 운반기체인 질소를 유속 1 mL/min로 조절하여 사용하였고 make-up 기체는 30 mL/min으로 조절하고 column의 온도는 초기 40°C에서 4분을 유지하다가 5°C/min으로 승온하고 90°C에서 다시 3분간 유지하였다. 시료주입부와 유출부의 온도는 350°C로 하였으며 분할비는 2로 유지하였다. 시료의 수착을 위한 SPME(solid phase micro extraction) 장치(Fig. 2)는 Supelco사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco사의 fiber를 사용하였다. Fiber의 종류는 PDMS/DVB(65 μm polydimethylsiloxane/divinylbenzen)을 사용하였으며 85 μm polyacrylate를 사용하여 clean-up을 실시하였다. UV₂₅₄ 광량은 radiometer(VLX-3W Radiometer 9811-50, Cole Parmer Instrument Co.)를 사용하여 자외선 램프를 켜 상태에서 자외선 램프와 석영관사이의 동일한 거리(자외선 램프의 5 cm 하부)에서 측정하였으며, 석영관에 조사된 광량의 변화량은 총 8개의 자외선 램프중 접觸된 램프수를 변화시켜 조정하였다(자외선 램프 8개는 개별적으로 접触 가능). 유기물의 제거(감소)는 COD(Closed Reflux Method)로 측정하여 정량화 하였다.

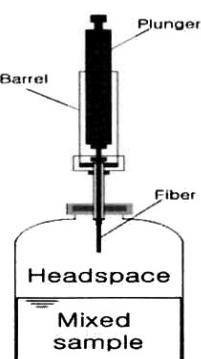
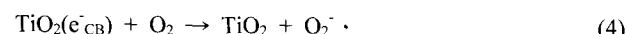
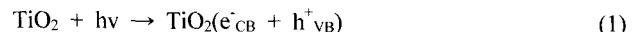


Fig. 2. SPME fiber with holder used in this study.

3. 결과 및 고찰

TiO₂ 광촉매반응에 의한 atrazine과 PCP의 광화학적 분해는 다음과 같은 경로를 통해 이루어진다. 즉, 광화학분해의 최초단계는 식 (1)에 제시된 반응식에 따라 UV가 조사된 TiO₂ 입자에 electrons과 holes의 생성단계이다. 다음 단계에서는 식(2)에서와 같이 열의 발산과 함께 TiO₂ 입자의 재결합이 일어난다. 그러나 용존산소나 전자공여체(electron donor)가 존재하면 식 (3)에서 보는 바와 같이 valence band holes(h⁺)과 표면의 active OH group이나 H₂O의 반응에 의해 OH radical이 형성된다. 다음 단계에서는 식 (4)와 같이 광화학반응에 의해 생성된 conduction band electron(e⁻)과 용존산소의 반응에 의해 superoxide(O₂^{·-})가 생성된다. Hydroxyl radicals(OH[·])과 superoxide(O₂^{·-})는 많은 유기화합물의 광촉매 분해반응에 관계하는 강력한 반응성 종들로써 이들에 의해 atrazine과 PCP가 광분해 된다(Zhao et al., 1998; Vinodgopal et al., 1996).



3.1. pH에 따른 영향

Atrazine과 PCP의 광촉매반응에 미치는 pH의 영향을 파악하기 위해서 자외선의 강도를 3.8 mW/cm²로 고정하고 pH를 2, 7, 10으로 변화시키면서 광산화반응을 수행하였다.

Atrazine의 실험결과(Fig. 3) pH가 2인 경우 반응초기(30분 이내) 급격한 농도의 감소를 나타낸 후 반응시간 120분 까지 완만한 속도로 감소되었으며, 반응시간 120분 이후로는 농도의 변화를 거의 나타내지 않았다. 전체 반응시간 360분에서 농도는 약 90%(약 0.025 mg/L)로 감소되었으며 pH 7, pH 10의 경우와 비교할 때 큰 차이를 나타내지는 않았다. 반면, pH 7, pH 10의 경우 유사한 반응 패턴을 나타내었으며, 대부분의 반응은 초기 60분 이내에 완료되는 것으로 나타났다. Fig. 3의 결과로 볼 때 atrazine은 산성의 영역에서 보다 중성 및 알칼리성 영역에서 효과적인 것으로 나타났으며, pH 10에서 가장 높은 제거율을 나타내었다. 이는 pH가 증가함에 따라 식 (3)에서와 같이 표면의 active OH group이나 H₂O의 반응에 의해 OH radical의 생성이 증대됨으로써 atrazine과 PCP의 분해가 촉진되는 것으로 판단된다.

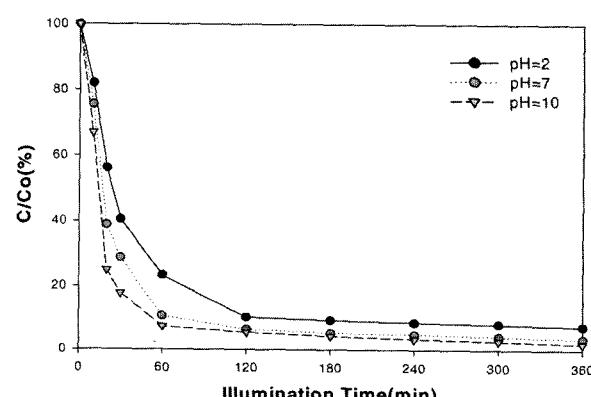


Fig. 3. Effect of pH on the photocatalytic degradation of atrazine.

PCP의 경우(Fig. 4) 또한 atrazine의 경우와 마찬가지로 pH가 산성인 경우보다 중성 및 알칼리성 영역에서 농도의 감소율이 높게 나타났으며 pH 7에서 가장 높은 제거율을 나타냈었는데 초기평균농도 0.15 mg/L에서 30분 반응으로 0.01 mg/L 수준으로 감소하였다. 모든 pH영역에서 반응초기 약 60분 이내에서 가장 높은 반응속도를 나타내었으며 반응시간이 지속됨에 따라 점차 완만한 반응속도를 보였으며 pH 2에서는 300분, pH 10의 경우 240분, pH 7

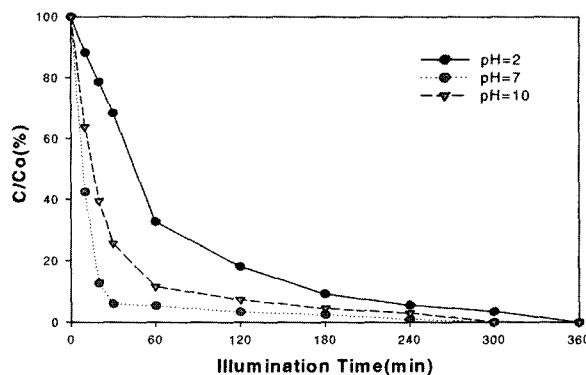


Fig. 4. Effect of pH on the photocatalytic degradation of PCP.

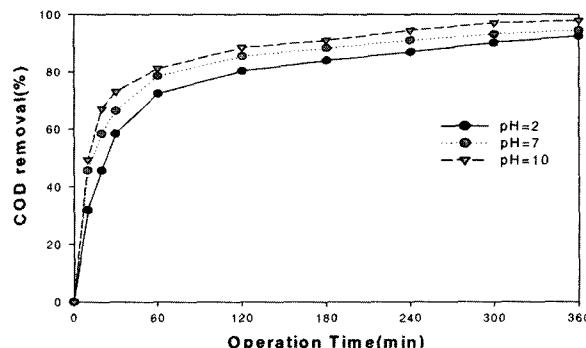


Fig. 5. Effect of pH on the COD removal.

의 경우는 180분의 반응시간에서 PCP의 대부분이 제거되었다.

pH 변화에 따른 atrazine과 PCP 혼합용액의 COD 변화를 Fig. 5에 나타냈는데 pH가 높을수록 COD제거율은 높게 나타났으며 반응초기 60분까지는 급격한 제거율을 나타내었고 그 이후로는 완만한 제거율을 나타내었다. 초기 COD 농도 평균 90 mg/L에서 360분 반응으로 pH에 따라 약 90~98%의 COD 제거율을 나타내었다.

3.2. UV광량(Intensity)에 따른 영향

Atrazine과 PCP의 광촉매반응에 미치는 UV 광량의 영향을 파악하기 위해서 pH를 10으로 고정하고, 광량을 1.2, 2.7, 3.8mW/cm²로 조정(UV 램프의 접화 수 조정을 통해) 하여 실험을 수행하였다. Atrazine에 대한 실험결과(Fig. 6) UV광량이 증가할수록 atrazine의 제거율은 급격히 증가하였는데 UV광량이 가장 강한 3.8mW/cm²의 경우 반응시간 60분에서 반응이 거의 완료되어 약 90%(0.025 mg/L)의 제거율을 나타내었다. 반면, UV광량이 감소할수록 atrazine의 제거율은 360분 동안의 반응시간동안 완만한 증가 경향을 나타내었다. 따라서 UV광량, 반응시간, atrazine의 제거율을 고려할 때 UV광량을 3.8mW/cm²로 60분 반응시킬 때 atrazine의 분해에 가장 효과적인 것으로 나타났다.

PCP의 경우(Fig. 7) 또한 UV광량이 증가할수록 농도의 감소가 뚜렷하게 나타났는데 모든 UV광량에서 반응초기에(60~120분) PCP의 상당부분이 제거되었으며, 3.8 mW/cm²의 광량으로 60분 반응시켰을 때 PCP의 약 90%(0.015

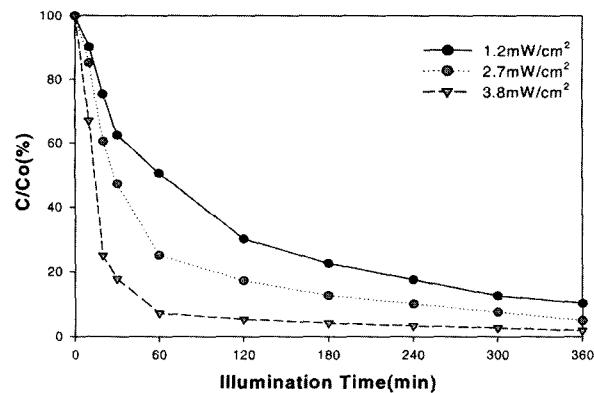


Fig. 6. Effect of UV intensity on the photocatalytic degradation of atrazine.

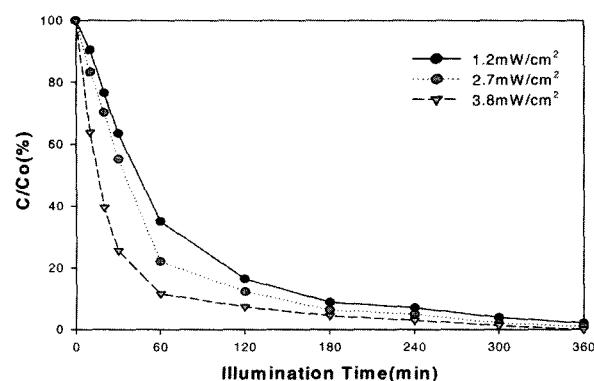


Fig. 7. Effect of UV intensity on the photocatalytic degradation of PCP.

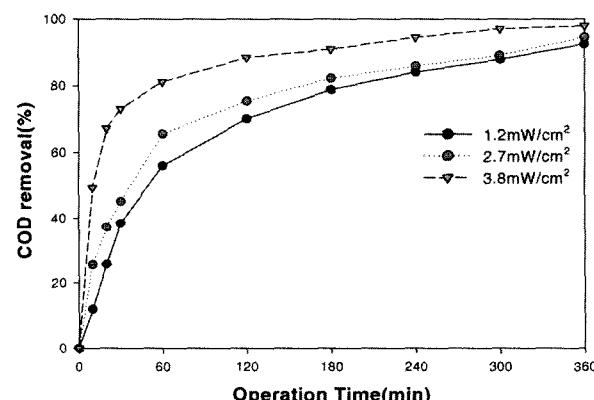


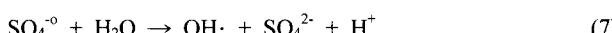
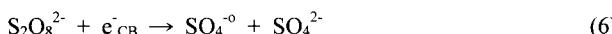
Fig. 8. Effect of UV intensity on the COD removal.

mg/L)가 제거되는 것으로 나타나 PCP 제거에 효과적인 운전조건으로 분석되었다.

UV광량의 변화에 따른 atrazine과 PCP 혼합용액의 COD 제거율(Fig. 8) 또한 UV광량이 증가함에 따라 상승하였는데 반응초기 60분경까지 급격히 증가한 후 완만한 증가추세를 나타내었다. 반응시간이 증가함에 따라 UV광량에 따른 COD제거율은 거의 유사하게 나타났는데 360분의 반응시간에서 UV광량이 3.8mW/cm²에서는 약 95%(4.5 mg/L), 2.7 mW/cm²에서는 약 90%(9.0 mg/L), 1.2 mW/cm²에서는 87%(11.7 mg/L)의 COD제거율을 각각 나타내었다.

3.3. Persulphate 주입에 따른 영향

광촉매반응에서 persulphate의 주입은 반응 system의 효율을 향상시킬 뿐만 아니라 persulphate를 주입하지 않았을 때와 비교하여 반응시간을 단축시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다(Pelizzetti et al., 1991). TiO₂-persulphate 반응은 다음과 같은 반응과정을 따른다(Minero, et al., 1996).



UV광량과 pH를 각각 3.8 mW/cm²과 10으로 고정한 후 persulphate 주입량을 5, 10, 20, 50 mM로 변화시켜가며 실험을 수행하였다. Atrazine에 대한 실험결과(Fig. 9) persulphate를 주입하지 않은 Fig. 3의 결과와 비교할 때 persulphate의 주입량이 5 mM일 경우는 농도감소에 큰 차이를 나타내지 않았으나 persulphate의 주입량이 증가함에 따라 제거율도 증가하였다. 또한, persulphate를 주입하지 않을 경우는 360분 동안의 반응으로 약 95%(0.013 mg/L)의 농도 감소를 나타내었으나 persulphate를 주입하였을 경우에는 10 mM 주입시 300분, 20 mM 주입시 240분, 50 mM 주입시 180분의 반응시간으로 atrazine의 대부분이 제거되었다. Atrazine의 농도를 약 95% 제거시키는데 persulphate를 주입하지 않을 경우는 약 180분이 소요되는 반면 persulphate를 5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM 주입시는 120분, 120분, 60분, 40분이 각각 소요되어 반응시간이 각각 60분, 60분, 120분, 140분씩 단축되었다.

PCP의 분해에 미치는 persulphate의 영향(Fig. 10) 또한 atrazine의 경우와 마찬가지로 persulphate를 주입하지 않은 Fig. 4의 결과와 비교할 때 persulphate의 주입량이 증가됨에 따라 PCP농도 뿐만 아니라 반응시간도 단축되었다. Persulphate의 주입량이 비교적 적은 5 mM에서는 농도감소에 큰 차이를 나타내지 않았으나 persulphate의 주입량이 증가함에 따라 제거율도 증가하였다. 한편, PCP의 대부분이 제거되는데 소요되는 반응시간은 persulphate를 주입하지 않을 경우는 360분인 반면 5 mM 주입시는 360분, 10mM 주입시는 300분, 20 mM 주입시는 240분, 50 mM 주입시는 180분이 소요되어 반응시간이 각각 0분, 60분, 120분, 180분씩 단축되었다.

Atrazine과 PCP의 혼합용액에 대한 광분해 반응을 수행하였을 때의 COD 제거율을 Fig. 11에 나타내었다.

Persulphate를 주입하지 않은 Fig. 8의 결과와 비교할 때 COD의 제거율에 있어서도 persulphate의 주입으로 COD제거율의 증가 뿐 아니라 반응시간도 단축되었는데 5 mM의 persulphate 주입시는 persulphate를 주입하지 않을 경우와 큰 차이를 나타내지 않았으나 persulphate의 주입량이 증가 할수록 COD제거율이 향상되었으며 반응시간도 단축되었다. Persulphate를 주입하지 않을 경우는 360분 동안의 반

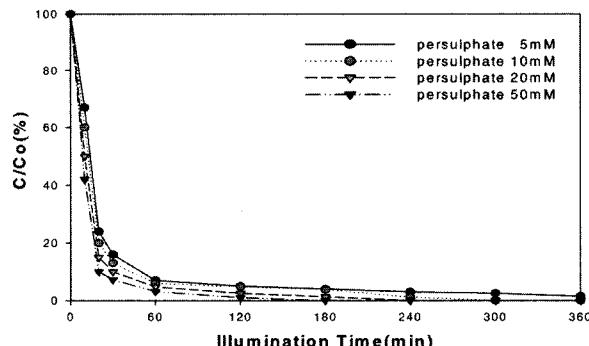


Fig. 9. Effect of persulphate on the photocatalytic degradation of atrazine.

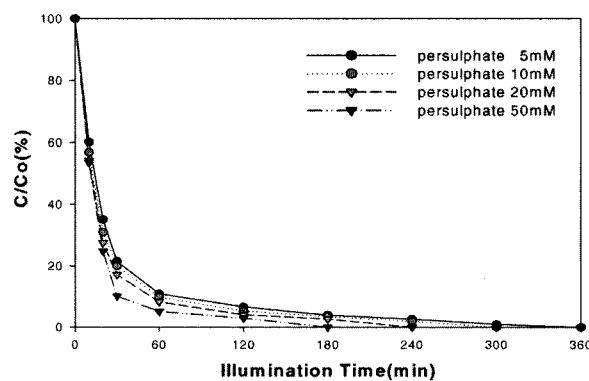


Fig. 10. Effect of persulphate on the photocatalytic degradation of PCP.

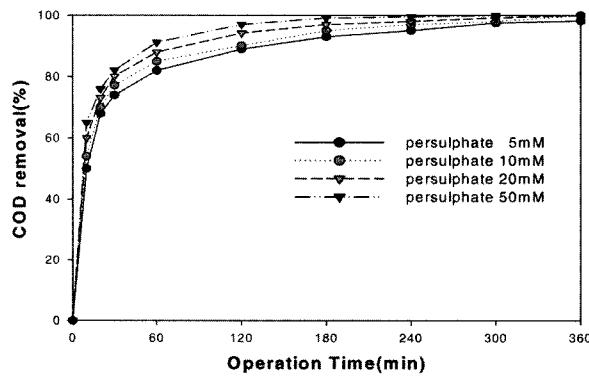


Fig. 11. Effect of persulphate on the COD removal.

용으로 약 97%(2.7 mg/L)의 농도 감소를 나타내었으나 persulphate를 주입하였을 경우에는 10 mM 주입시 350분, 20 mM 주입시 330분, 50 mM 주입시 240분의 반응시간으로 COD의 대부분이 제거되었다. COD의 약 90%(9.0 mg/L)를 제거시키는데 소요되는 반응시간은 persulphate를 주입하지 않을 경우는 약 150분이 소요되는 반면 persulphate를 5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM 주입시는 140분, 130분, 80분, 60분이 각각 소요되어 반응시간이 각각 10분, 20분, 30분, 90분씩 단축되었다.

4. 결론

Atrazine과 PCP를 광촉매반응에 의해 광분해 시켰을 때

pH, UV강도, 반응시간이 광촉매 반응에 미치는 영향을 살펴본 결과 pH가 중성 및 알칼리성영역에서, UV 강도가 클수록, 반응시간이 길수록 광분해 효과는 큰 것으로 나타났다. 한편 광촉매 반응에 persulphate를 주입하여 실험한 결과 TiO_2 만을 가지고 실험하였을 때 보다 광촉매 반응이 촉진되어 제거율이 증가하였으며 동일한 제거율을 나타내는데 반응시간을 현저히 단축시킬 수 있었다. 따라서, 오염물의 무기화율이 상당히 작을 때는 persulphate를 주입함으로써 보다 효율적으로 유기물의 제거를 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- 박종우, 이윤기, 김장억, 산화환원 촉매에 의한 Pentachlorophenol의 Transformation, *한국농화학회지*, **42**(4), pp. 330-335 (1999).
- Arántegui, J., Prado, J., Chamarro, E., and Esplugas, S., Kinetics of the UV Degradation of Atrazine in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **88**(1), pp. 65-74 (1995).
- Lawerence, H. K., *Environmental Endocrine Disruptors*, John Wiley & Sons, pp. 261-270 (1997).
- Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S., and Blanco, J., Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Atrazine, *Solar Energy*, **56**(5), pp. 411-419 (1996).
- Pelizzetti, E., Carlin, V., Minero, C., and Gratzel, M., Enhancement of the Rate of Photocatalytic Degradation on TiO_2 of 2-Chlorophenol, 2,7-Dichlorodibenzo dioxin and Atrazine by Inorganic Oxidizing Species, *New J. Chem.*, **15**(5), pp. 351-359 (1991).
- Vinodgopal, K., and Wynkoop, D., Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO_2 Particle Using Visible Light, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(5), pp. 1660-1666 (1996).
- Zhao, J., Wu, T., Wu, K., Oikawa, K., Hidaka, H., and Serpone, N., Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/ TiO_2 Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO_2 Particle, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 2394-2400 (1998).