

UNIVERSITATEA BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

TEZĂ DE DOCTORAT

”Degradarea Clorbenzenului prin fotoliză directă, fotoliză asistată UV/H₂O₂ și fotocataliză UV/TiO₂. Elaborarea unui reactor solar pentru tratarea apelor”

REZUMAT

Doctorand

CS III. Ing.chim. INES NIȚOI

Conducător științific

Prof.Dr.Doc. TATIANA ONCESCU

2010

CUPRINSUL
TEZEI DE DOCTORAT

INTRODUCERE.....	1
CAPITOLUL I MATERIALE, METODE ȘI INSTALAȚII.....	3
I.1. Materiale.....	3
I.2. Metode experimentale.....	4
I.3. Instalație de laborator.....	6
CAPITOLUL II FOTOLIZA CLORBENZENULUI.....	8
II.1. Date de literatură.....	8
II.1.1. Considerații teoretice.....	8
II.1.2. Mecanismul de reacție.....	11
II.2. Date originale.....	14
II.2.1. Rezultate experimentale.....	14
II.2.1.1. Cinetica fotolizei clorbenzenului.....	16
II.2.1.2. Influența concentrației inițiale de clorbenzen.....	18
II.2.1.3. Fotoliza clorbenzenului în prezență de biacetil.....	20
II.2.2. Mecanismul de reacție al fotolizei CB.....	28
CAPITOLUL III DEGRADAREA CLORBENZENULUI PRIN PROCEDEE DE OXIDARE AVANSATĂ (AOP).....	38
III.1. DEGRADAREA CLORBENZENULUI PRIN FOTOLIZĂ ASISTATĂ ÎN SISTEM UV/H₂O₂.....	38
III.1.1. Date de literatură.....	38
III.1.1.1. Considerații teoretice.....	38
III.1.1.2. Mecanismul degradării CB în sistem UV/H₂O₂.....	42
III.1.2. Date originale.....	44
III.1.2.1. Rezultate experimentale.....	44
III.1.2.1.1. Cinetica degradării CB și mineralizării clor organic.....	45
III.1.2.1.2. Influența concentrației de H₂O₂.....	48
III.1.2.1.3. Influența concentrației inițiale de CB.....	51
III.1.2.2. Mecanismul degradării CB în sistem UV/H₂O₂.....	53
III.2. DEGRADAREA CLORBENZENULUI PRIN FOTOCATALIZA ÎN SISTEM UV/TiO₂.....	63
III.2.1. Date de literatură.....	63
III.2.1.1. Considerații teoretice.....	63
III.2.2.2. Mecanismul degradării CB prin fotocataliză în sistem UV/TiO₂.....	70

III.2.2. Date originale.....	76
III.2.2.1. Rezultate experimentale.....	76
III.2.2.1.1. Influența concentrației de fotocatalizator.....	76
III.2.2.1.2. Cinetica degradării CB și influența concentrației inițiale de poluant.....	78
III.2.2.2. Mecanismul de reacție al fotodegradării catalitice a CB în sistem UV/TiO₂.....	86
III.2.2.3. Degradarea CB prin fotocataliză în prezență de TiO₂ dopat cu sulf.....	91

CAPITOLUL IV DEGRADAREA CLORBENZENULUI PRIN FOTOCATALIZĂ SOLARĂ.....96

IV.1. Date de literatură.....	96
--------------------------------------	-----------

IV.2. Date originale.....	100
IV.2.1. Instalație pilot de fotocataliză solară.....	100
IV.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a apelor reziduale.....	107
IV.2.3. Evaluarea influenței parametrilor de operare asupra degradării CB prin fotocataliză solară.....	108
IV.2.3.1. Influența concentrației de fotocatalizator.....	109
IV.2.3.2. Influența concentrației inițiale de CB.....	113
IV.2.3.3. Influența recirculării fotocatalizatorului asupra eficienței degradării CB.....	116
IV.2.3.4. Separare fotocatalizator prin filtrare pe nisip.....	117
IV.2.4. Tehnologia de epurare a apelor reziduale cu conținut de clorbenzen.....	118

CONCLUZII.....	122
-----------------------	------------

BIBLIOGRAFIE.....	125
--------------------------	------------

Introducere

Adoptarea unor metode adecvate pentru reducerea poluării apelor cu substanțe periculoase/prioritar periculoase printre care se numără și derivații aromatici clorurați, ca de exemplu clorbenzenul, este în concordanță cu obiectivele principale ale politicii de mediu a Uniunii Europene, din care Romania face parte.

În acest context, se încadrează și tematica tezei mele de doctorat care și-a propus investigarea degradării clorbenzenului (CB) din mediu apos, prin diverse procedee fotoinduse. S-a urmărit selectarea variantei optime care permite degradarea acestui poluant refractar și toxic din ape reziduale, la nivelul limitelor extrem de scăzute de evacuare în receptori naturali ($CB \leq 1 \mu\text{g/L}$), impuse de legislația în vigoare. De asemenea s-a avut în vedere și asigurarea unui nivel scăzut al poluării secundare, în condițiile unor costuri reduse de operare.

Procedeele de degradare abordate au fost fotoliza directă, fotoliza asistată UV/H₂O₂, fotocataliza UV/TiO₂ și fotocataliza solară în prezență de TiO₂ dopat cu sulf. Capitolele dedicate fiecărui procedeu cuprind date de literatură și date originale obținute pe soluții sintetice și respectiv pe ape reziduale în cazul fotocatalizei solare.

În **capitolul I al tezei** sunt prezentate tehnicile analitice convenționale aplicate pentru evaluarea datelor originale consacrate procedeelelor de degradare studiate, și anume: actinometria, spectrofotometria, spectrofluorometria, ion-cromatografia, gaz-cromatografia și gaz cromatografia cuplată cu spectrometria de masă în varianta screening.

În **capitolul II am studiat fotoliza CB** în prezență de O₂ atmosferic sub acțiunea radiațiilor UV utilizând soluții sintetice unicomponent. Deoarece literatura de specialitate prezintă păreri divergente cu privire la procesul primar de disociere [3-7], mi-am propus să completez lacunele existente și mai ales să mă ocup de aspectul cinetic al fotolizei CB care nu a fost abordat.

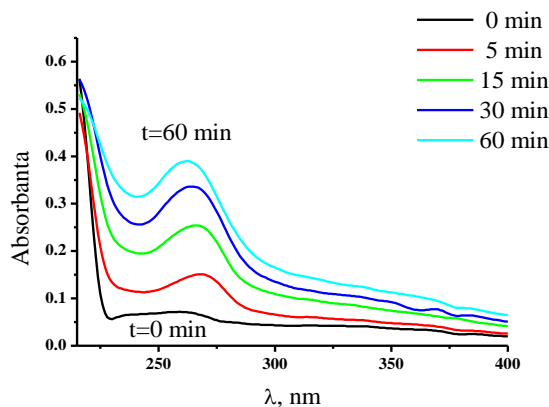


Fig.I. Evoluția spectrului de absorbție al clorbenzenului cu timpul de iradiere

$$[CB_0] = 1,35 \times 10^{-4} \text{ M}; \text{ pH} = 7; l = 1 \text{ cm}; \epsilon_{\text{Ph}}^{270} = 1230 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \epsilon_{\text{CB}}^{270} = 28 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Evoluția spectrului de absorbție al CB cu timpul de iradiere prezentată în Fig.I relevă surprinzător creșterea absorbanței soluției iradiate, deși concentrația de CB ar trebui să scadă prin degradarea poluantului. Această comportare m-a condus la ideea că din fotoliza CB rezultă un compus care absoarbe în același domeniu spectral dar cu un coeficient molar de absorbție mai mare ca al acestuia și anume fenolul. În consecință, pentru evitarea interferențelor, determinarea concentrațiilor de CB și fenol s-a realizat prin metoda gaz cromatografică și nu prin spectrofotometrie.

Tabelul I. Eficiența degradării clorbenzenului prin fotoliză directă

$$[CB_0] = 1,35 \times 10^{-4} \text{ M}; I_0 = 1,06 \times 10^{-5} \text{ einstein s}^{-1}$$

Timp ir., min	$[CB]_0 \times 10^4$, M	$[Ph] \times 10^4$, M	$[Cl] \times 10^4$, M	η_{CB} , %	η_{Ph} , %	η_{Cl^-} , %
0	1,35	0	0	0	0	0
5	0,70	0,36	0,37	46,15	26,67	27,40
10	0,56	0,44	0,48	58,52	32,59	35,56
15	0,32	0,64	0,64	76,30	47,41	47,41
30	0,02	0,37	1,32	98,52	27,41	97,78
60	0,005	0,26	1,34	99,63	19,26	99,26

Urmărind în tabelul I evoluția CB și a produșilor săi primari de degradare cu timpul de iradiere se constată că în primele 15 minute are loc scăderea concentrației poluantului concomitent cu creșterea concentrației fenolului și anionilor Cl^- . Prelungind iradierea, fenolul se consumă în timp ce anionii Cl^- se acumulează cu un regim cinetic diferit de cel înregistrat în primul interval. Randamentele de reacție prezintă aceeași evoluție.

Comportarea fenolului, prezentată în tabelul I, este susținută și de măsurătorile de fluorescență efectuate pe soluția de CB iradiată în care apare fenolul, ilustrate în Fig.II.

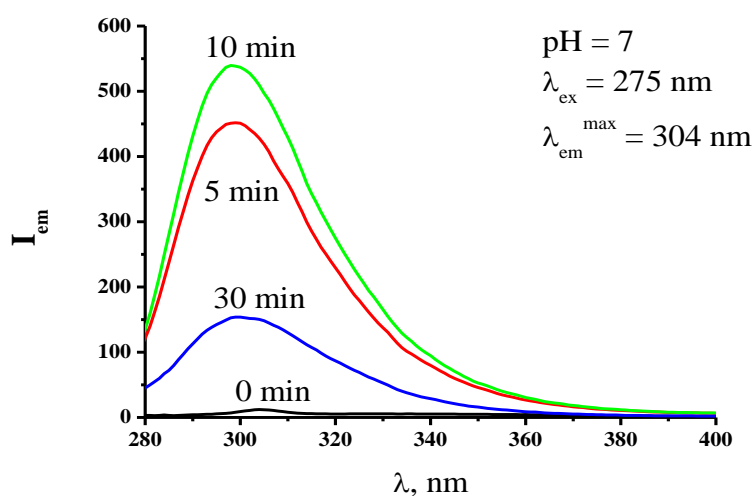


Fig.II. Spectrele de fluorescență ale fenolului rezultat din fotoliza clorbenzenului la diferiți timpi de iradiere; $[CB]_0 = 1,35 \times 10^{-4} \text{ M}$

Creșterea intensității emisiei de fluorescență în primele 10 min de iradiere urmată de scăderea acesteia la prelungirea iradierii este datorată oxidării fenolului, deoarece experimentele de fotoliză au fost efectuate în prezență de O₂ atmosferic dizolvat în soluție. Datele pe care le-am obținut diferă de cele prezentate de Tissot et al/8,12/ deoarece acești autori au lucrat în condiții anaerobe și nu au putut pune în evidență oxidarea fenolului.

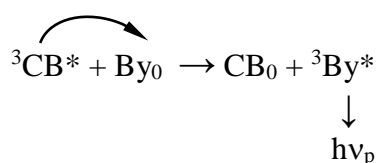
Prin prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale pentru primele 15 min de iradiere am calculat constantele de viteză de ordinul I în raport cu CB, fenol și Cl⁻ ale căror valori sunt prezentate în tabelul II.

Tabelul II. Constantele de viteză de ordinul I pentru fotoliza soluției de CB
 $I_0 = 1,06 \times 10^{-5}$ einstein s⁻¹; [CB]₀ = $1,35 \times 10^{-4}$ M

$k_{CB} \times 10^3, s^{-1}$	$k_{Cl^-} \times 10^4, s^{-1}$	$k_{Ph} \times 10^4, s^{-1}$
1,71 ± 0,08	7,45 ± 0,51	7,20 ± 0,05

Egalitatea dintre valorile constantelor de viteză k_{Ph} și k_{Cl^-} atestă formarea fenolului și anionilor Cl⁻ ca produși primari de degradare ai CB în primele 15 min de iradiere.

Pentru stabilirea mecanismului procesului primar mi-am propus să identific care este starea excitată a CB implicată în acest proces. După cum este cunoscut absorbția fotonilor în UV generează molecule excitate de singlet ¹CB* care în prezența apei se scindează heterolitic în fenol și HCl. Deoarece datele de literatură consemnează pentru tranziția neradiativă ¹CB* → ³CB* o valoare $\phi_{ISC} = 0,6$ am considerat oportun să verific dacă molecula excitată în stare de triplet ³CB* este implicată în procesul primar de degradare. În acest scop am efectuat un set de experimente de stingere în prezență de biacetil (By) pentru a pune în evidență prezența în sistem a stării excitate de triplet ³CB*. Procesul de transfer de energie între ³CB* și By₀ este descris de ecuația:



Deoarece nu am dispus de dotarea necesară pentru măsurarea intensității de fosforescență a ³By* nu am utilizat ecuația Stern-Volmer în forma clasică pentru descrierea procesului de stingere. În acest context, m-am prevalat de existența proporționalității dintre raportul intensităților de fosforescență, randamentelor cuantice de reacție și randamentelor chimice, în absența și prezența stingătorului By

$$\frac{I_0}{I_q} \approx \frac{\Phi_0}{\Phi_q} = \frac{\eta_0}{\eta_q} \text{ și am aplicat ecuația Stern - Volmer adaptată : } \frac{\eta_0}{\eta_q} = 1 + K_{SV}[Q]$$

utilizând randamentele chimice η pe care le-am determinat experimental atât în raport cu CB care se consumă cât și cu fenolul care se formează. Evoluția raportului η_0/η_q cu concentrația de biacetil obținuta pentru timpi de iradiere de 10 și 30 min este prezentată în Fig.III.

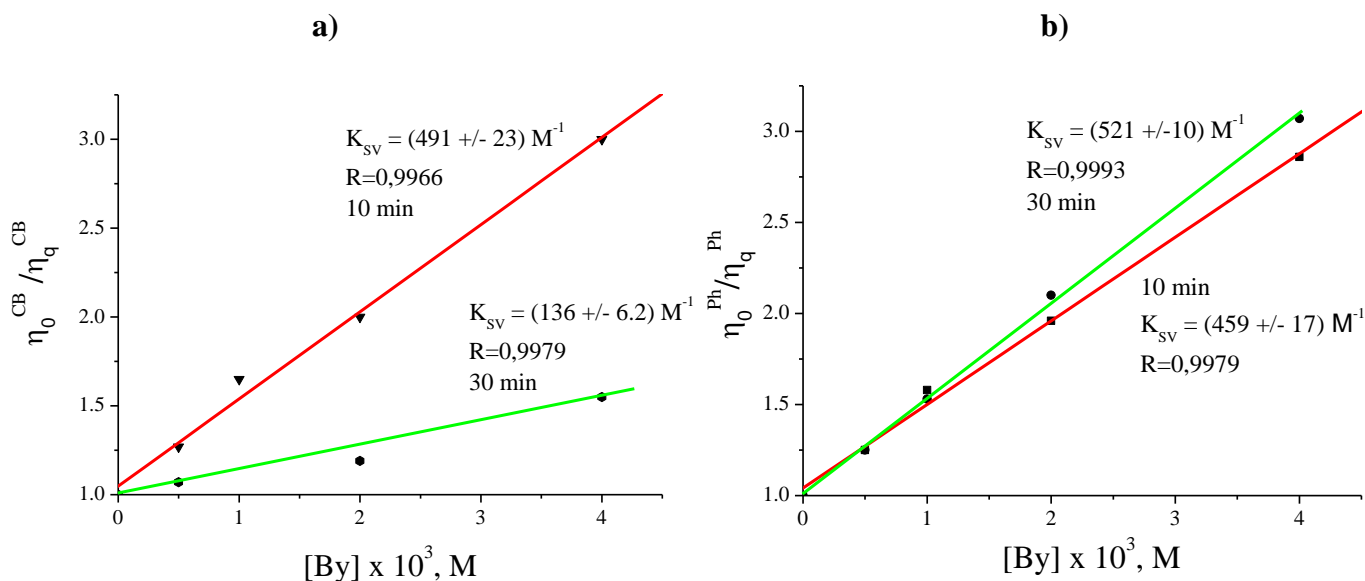


Fig.III. Variația η_0/η_q cu concentrația de biacetil pentru a) degradare clorbenzen; b) formare fenol ; $[CB]_0 = 1,77 \times 10^{-3} M$; $[By] = (0,50-4,00) \times 10^{-3} M$

Se constată că raportul randamentelor crește cu concentrația de stingător. Deoarece η_0 are o valoare constantă, rezultă că η_q scade la creșterea concentrației de By, datorită transferului de energie care dezactivează un număr din ce în ce mai mare de ${}^3CB^*$, care nu se mai pot degrada la fenol. La iradiere prelungită panta drepte se micșorează ca urmare a apariției unui număr mai mare de molecule ${}^3CB^*$ și a creșterii η_q^{CB} .

În cazul fenolului se observă aceeași variație liniară cu creșterea concentrației de By, însă la creșterea timpului de iradiere panta drepte respective crește. Aceasta pe de o parte confirmă prezența tripletului ${}^3CB^*$ cât și consumarea fenolului din soluție prin oxidare în prezența O_2 atmosferic.

Pentru identificarea naturii procesului de stingere care are loc la dezactivarea moleculelor ${}^3CB^*$ am calculat constanta de viteză k_q^{CB} aplicând ecuația:

$$k_q^{CB} = K_{SV}/\tau_{CB^*}$$

unde: K_{SV} – constanta Stern-Volmer calculată din panta drepte corespunzătoare degradării CB în prezență de By pentru 10 min de iradiere (Fig.III.a)

τ_{CB^*} - timpul de viață al ${}^3CB^*$ furnizat de literatura de specialitate /12,13/

$$k_q^{CB} = \frac{491}{6 \times 10^8} = 8,2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$$

Deoarece procesele controlate de difuzie sunt caracterizate de valori ale k_q cuprinse între $10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ stingerea tripletului $^3\text{CB}^*$ prin transfer de energie este un proces difuzional dinamic. În consecință, acest proces are la bază difuzia moleculelor $^3\text{CB}^*$ și a celor de By printre moleculele solventului până la distanțe egale cu diametrul molecular, astfel încât norii lor de electroni să se întrepătrundă făcând posibil transferul de energie prin schimb de electroni.

Pe baza acestor rezultate și a identificării prin GC și GC-MS a intermediarilor și produșilor de degradare formați, am propus mecanismul fotolizei CB ilustrat în Fig.IV, care cuprinde atât procesul primar cât și reacțiile secundare.

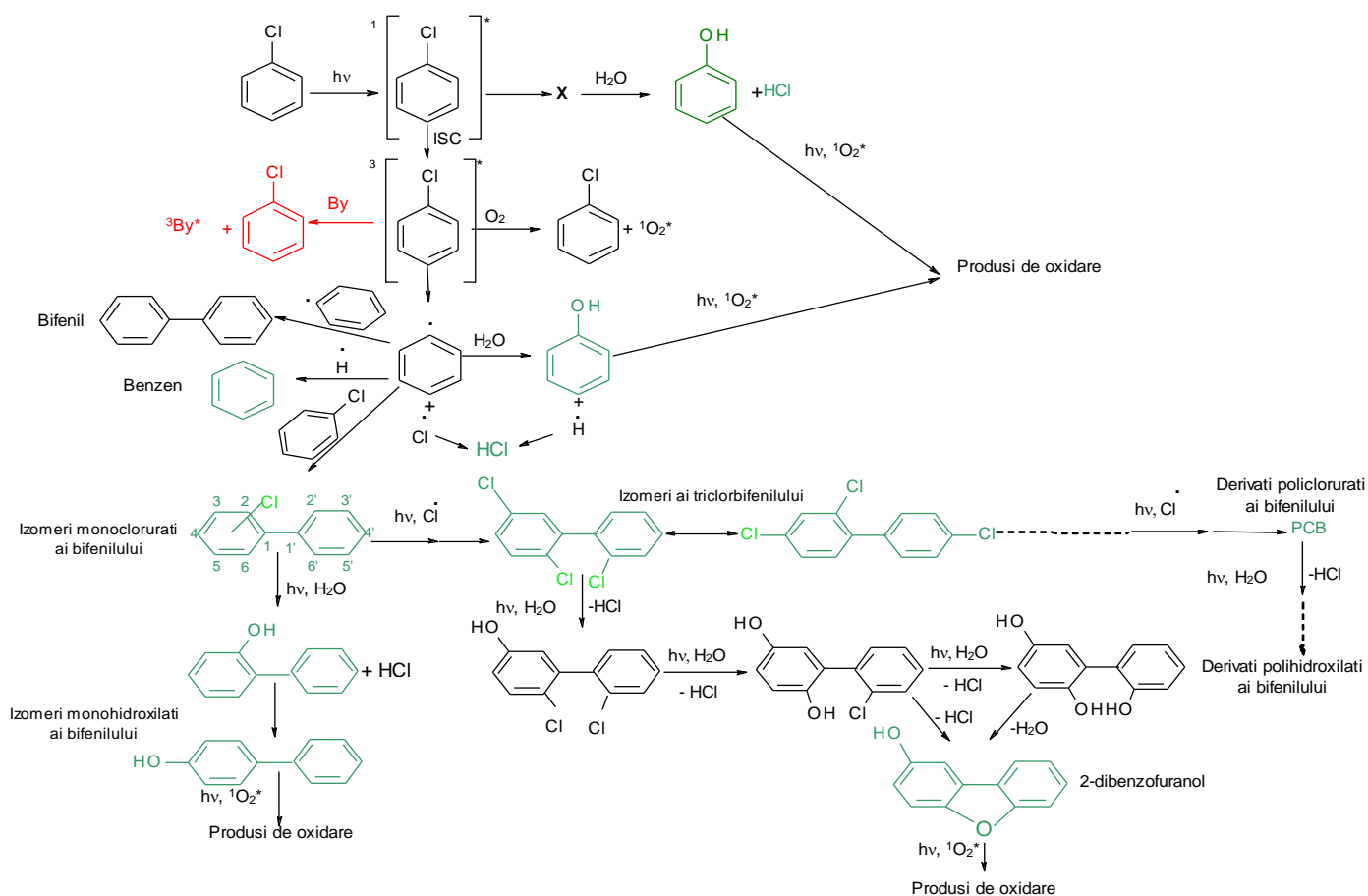


Fig.IV. Mecanismul fotolizei clorbenzenului

Procesul fotochimic primar propus cuprinde mai multe etape, care se derulează după cum urmează:

- CB absoarbe fotoni $h\nu$ și trece în starea excitată de singlet $^1\text{CB}^*$ scinzându-se heterolitic în prezența apei în fenol și HCl, cei doi produși primari de degradare;
- prin ISC, $^1\text{CB}^*$ trece în $^3\text{CB}^*$ care prin scindare homolitică generează radicali Cl^\bullet și fenil, care în prezență de H_2O conduc la aceiași produși primari fenol și HCl;
- în prezența O_2 atmosferic, $^3\text{CB}^*$ se poate dezactiva cu formare de $^1\text{O}_2^*$ specie care sub acțiunea radiatiilor UV acționează asupra fenolului oxidându-l.

În reacțiile secundare sunt implicați radicalii fenil și Cl^{\bullet} generați în procesul primar, și anume:

- radicalii fenil pot dimeriza sau reacționa cu CB cu formare de bifenil și respectiv clorbifenil;
- sub acțiunea radiațiilor UV izomerii clorbifenilului reacționează cu radicalii Cl^{\bullet} cu formare de derivați policlorurați ai bifenilului (PCB), compuși extrem de toxici pe care i-am pus în evidență prin GC (tri, tetra, penta și hexaclorbifenil); intermediarii clorurați identificați explică inegalitatea $\eta_{Cl} < \eta_{CB}$ stabilită experimental;
- derivații clorurați ai bifenilului în prezența apei și a radiațiilor UV sunt hidroxilați cu formare de mono și polihidroxibifenili, proces însoțit de mineralizarea totală a clorului.

În Fig.V sunt prezentați o parte din intermediarii de reacție detectați de noi prin metoda GC-MS într-o soluție de CB iradiată timp de 15 min. Cu excepția 3-clorbifenil ceilalți intermediari suferă degradări dispărând din sistem în 60 min de iradiere.

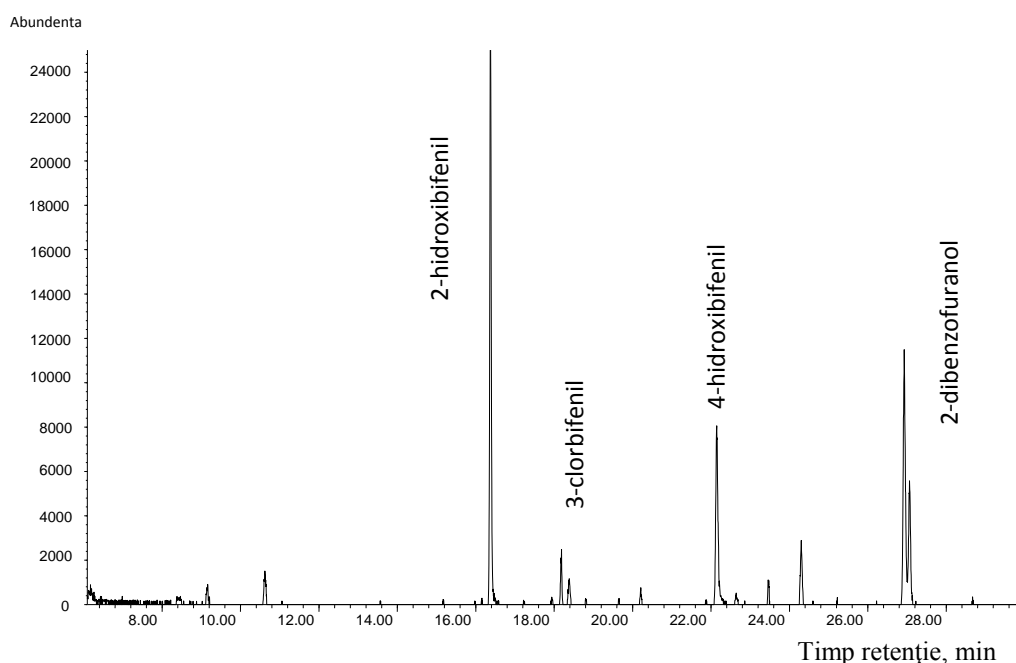
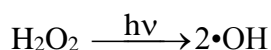


Fig.V. Cromatograma totală a soluției de CB iradiată 15 minute

Datele prezentate evidențiază că deși CB este degradat total, datorită formării de intermediari toxici de tipul monoclorbifenilului, fotoliza directă nu este recomandată ca metodă de tratare a apelor cu conținut de CB. Din acest motiv am apelat la metode mai eficiente de degradare cum sunt procesele de oxidare avansată (AOP) și anume: fotoliza asistată UV/H_2O_2 și fotocataliza UV/TiO_2 .

Prima secțiune a capitolului III este consacrată degradării CB în sistem UV/H_2O_2 prin intermediul radicalilor $\bullet OH$, specii puternic oxidante ($E_{ox} = 2,8$ eV) generate in situ prin fotoliza H_2O_2 conform ecuației:



Întrucât literatura de specialitate prezintă opinii diferite cu privire la aportul fotolizei directe în degradarea CB în sistem UV/H₂O₂ /14,33,37/ mi-am propus efectuarea de experimente pentru stabilirea cineticii procesului. În Fig.VI și tabelul III sunt prezentate rezultatele obținute.

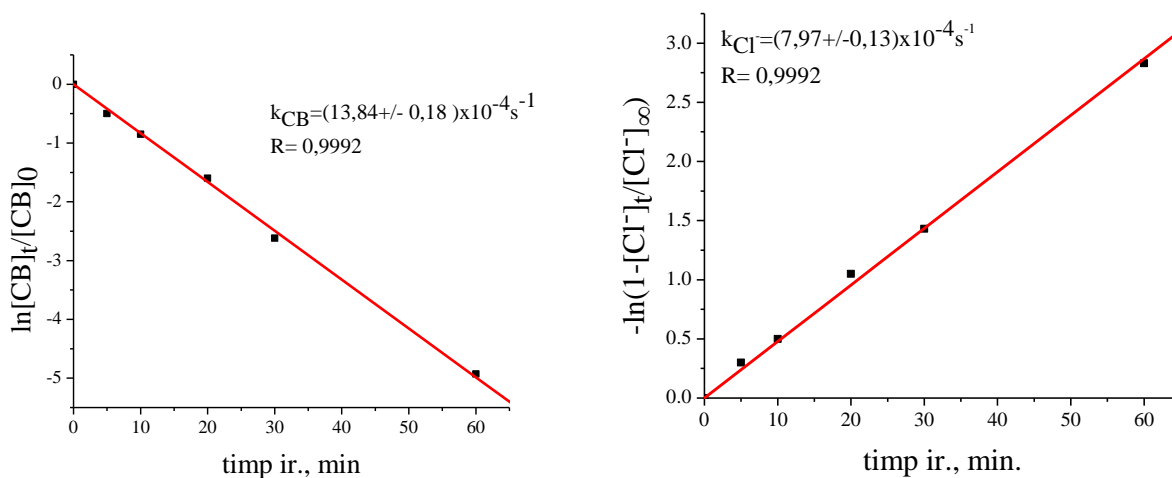


Fig.VI.Evaluarea constantelor de viteză k_{CB} și k_{Cl^-} ale degradării CB în sistem UV/H₂O₂ la raport molar $[H_2O_2]/[CB_0] = 25/1$, $I_0 = 1,05 \times 10^{-6}$ einstein s^{-1}

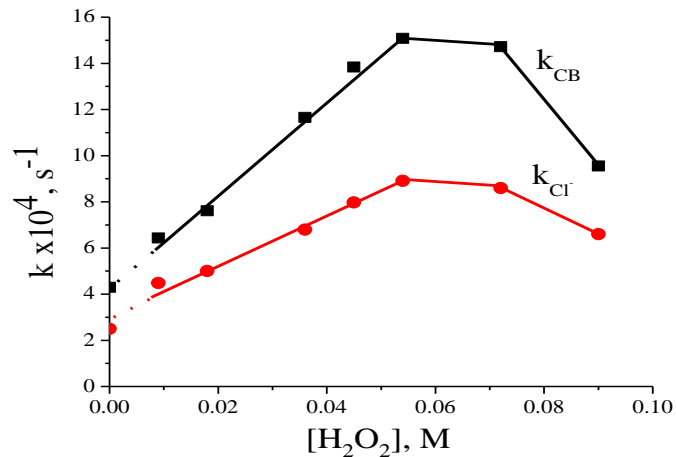
Tabel III. Constantele de viteză k_{CB} și k_{Cl^-} obținute la degradarea CB în sistem UV/H₂O₂ la raport molar $[H_2O_2]/[CB_0] = 25/1$

$[CB_0]$ M $\times 10^4$	$[H_2O_2]$ M $\times 10^2$	$k_{CB} \times 10^4$ (s^{-1})	$k_{Cl^-} \times 10^4$ (s^{-1})	$\eta_{max CB}$ (%)	$\eta_{max Cl^-}$ (%)
19,34	4,84	13,84±0,18	7,97±0,13	99,28	94,11

Evaluarea acestor rezultate a condus la următoarele concluzii:

- degradarea CB prin fotoliză asistată de H₂O₂ urmărită pe un interval de o oră este descrisă de o cinetică globală de pseudo ordinul I atât în raport cu CB cât și cu anionii Cl⁻ care se formează:
- valorile constantelor de viteză $k_{Cl^-} \leq k_{CB}$ relevă că anionii Cl⁻ nu provin direct din degradarea CB, fapt confirmat și de studiile efectuate de Juang et al /37/ și Dilmeghani et al /14/ care au identificat ca intermediari de degradare diferiți compuși clorurați (clorfenol, clorhidrochinonă, clorcatehol, mono și diclorbifenili).

Pentru stabilirea formei ecuației cinetice care descrie degradarea CB în sistem UV/H₂O₂ am studiat influența concentrației de H₂O₂, respectiv a valorii raportului molar $[H_2O_2]/[CB]$ asupra constantelor de viteză k_{CB} , k_{Cl^-} /43/ ilustrată în Fig.VII.



**Fig.VII. Influența concentrației de H₂O₂ asupra constantelor de viteză k_{CB} și k_{Cl⁻};
[CB]₀=1,80x10⁻³ M; I₀ = 1,05x10⁻⁶ einstein s⁻¹ /43/**

Analiza datelor prezentate relevă următoarele aspecte:

- pe primul interval al concentrației de H₂O₂, constantele de viteză cresc liniar, deoarece crește numărul de radicali •OH generați;
- urmează un interval scurt de concentrații în care constantele de viteză ating valorile maxime care rămân practic nemodificate;
- la valori mari ale concentrației de H₂O₂ se înregistrează scăderea constantelor deoarece H₂O₂ acționează ca stingător/captor de radicali •OH;
- extrapolarea părții liniare a graficului pentru concentrații de H₂O₂ care tind către zero conduce la valori ale constantelor de viteză k_{CB} și k_{Cl⁻} egale cu cele determinate anterior prin fotoliza directă; ecuația care descrie această comportare este deci de forma:

$$k_{CB} = k_0 + k_{\bullet OH} [H_2O_2]$$

unde: k₀- constanta de viteză a fotolizei CB

k_{•OH} – constanta de viteză de ordinul II a degradării CB prin intermediul radicalului •OH

[H₂O₂] – concentrația de H₂O₂

În consecință, în condițiile experimentale studiate, degradarea CB în sistem UV/ H₂O₂ implică pe lângă atacul radicalilor •OH și fotoliza directă a poluantului. Aceasta este în concordanță cu rezultatele lui Zahir /14/ care a găsit o comportare similară în cazul degradării altor compuși aromatici, respectiv benzen și toluen.

În vederea stabilirii implicării radicalilor •OH în reacțiile secundare cu intermediarii de degradare am efectuat un set de experimente în care am urmărit influența concentrației inițiale de poluant asupra constantelor de viteză k_{CB}, k_{Cl⁻}. Am efectuat aceste experimente la valoarea raportului molar [H₂O₂]/[CB]₀ optim stabilit anterior. Rezultatele sunt prezentate în tabelul IV.

Tabelul IV. Influența concentrației inițiale de poluant asupra constantelor de viteză k_{CB} , k_{Cl^-} în sistem UV/H₂O₂; pH = 7; [H₂O₂]/[CB]₀ = 30/1; I₀ = 1,05x10⁻⁶ einstein s⁻¹

[CB] ₀ x 10 ⁴ M	k_{CB} x 10 ⁴ , s ⁻¹	k_{Cl^-} x 10 ⁴ , s ⁻¹
0,93	46,82 ± 1,18	28,80 ± 1,86
8,75	24,21 ± 0,67	16,78 ± 0,41
18,96	15,08 ± 0,52	8,91 ± 0,13

Prin compararea valorilor k_{CB} , k_{Cl^-} obținute pentru diferite concentrații inițiale de CB am constatat efectul inhibitor al creșterii acestora asupra vitezei de degradare a poluantului. Această comportare, în concordanță cu rezultatele studiilor efectuate de alți autori /34,36/ pentru degradarea în sistem UV/H₂O₂ a unor derivați fenolici, certifică faptul că intermediarii de degradare formați sunt la rândul lor oxidați de radicalii •OH competiționând cu poluantul în consumarea acestora. În cazul unui nivel ridicat al concentrației de poluant, acest efect impune prelungirea timpului de iradiere pentru atingerea unor randamente corespunzătoare de degradare (> 99%) cu consecințe negative asupra costurilor de operare (consum de energie electrică pentru funcționarea lămpilor cu mercur). Deoarece în literatură există opinii diferite cu privire la mecanismul degradării CB în sistem UV/H₂O₂ /14,37/ am urmărit prin metodele GC și GC-MS varianta screening intermediarii formați pentru elucidarea unor aspecte legate de căile de degradare posibile. În Fig.VIII sunt prezentați intermediarii pe care i-am detectat în soluția de CB supusă iradierii timp de 15 min.

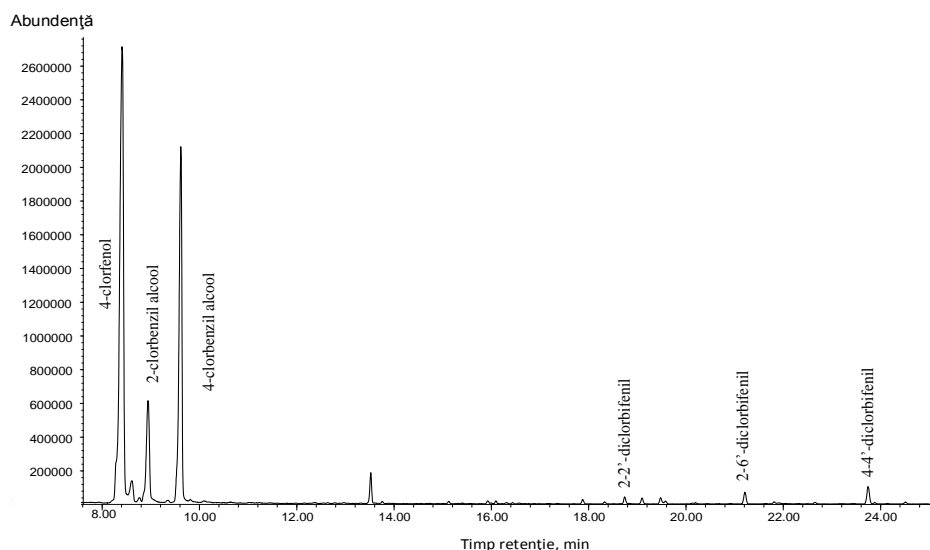


Fig.VIII. Cromatograma totală a soluției de CB iradiată 15 min în sistem UV/H₂O₂

Evoluția ariilor picurilor specifice acestor intermediari cu timpul de iradiere, ilustrată în Fig.IX arată că aceștia sunt degradați substanțial în primele 30 min și dispar din soluție prin prelungirea

iradierii la 60 min. O excepție se înregistrează în cazul 2-2' diclorbifenilului, intermediar mai rezistent la oxidare.

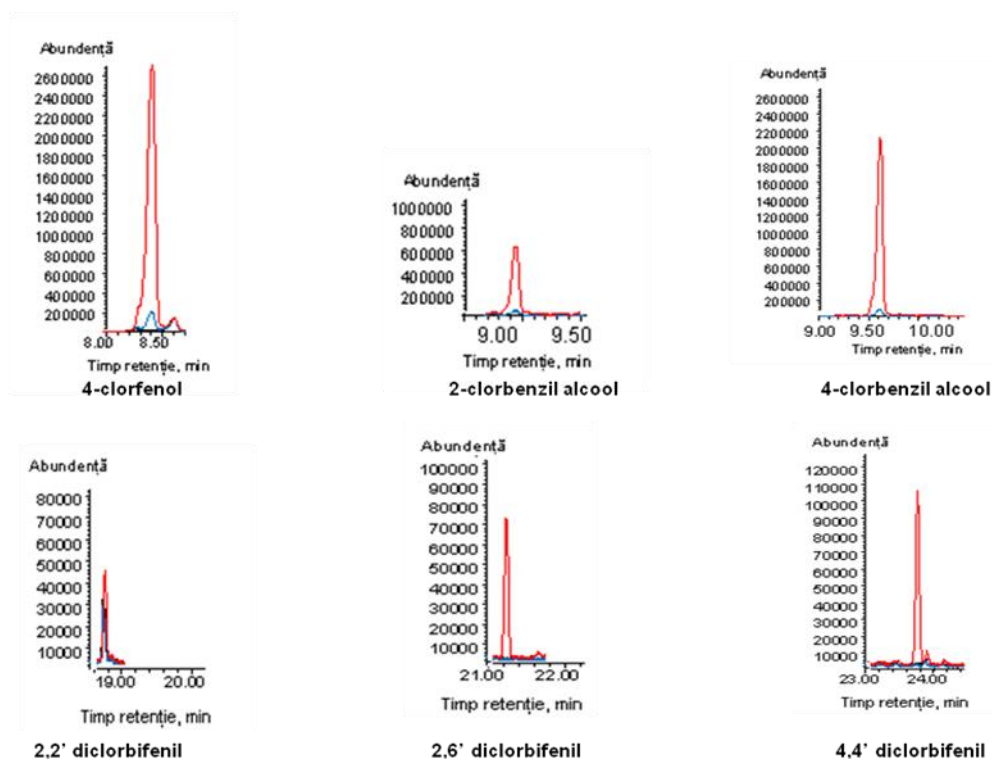


Fig.IX. Evoluția picurilor specifice intermediarilor de degradare rezultați la oxidarea CB în sistem UV/H₂O₂ la diferiți timpi de iradiere: : — 15 min; — 30 min; — 60 min

Rezultatele obținute coroborate cu datele din literatura de specialitate mi-au sugerat mecanismul pentru degradarea CB în sistem UV/H₂O₂/43/ ilustrat în Fig.X.

Acest mecanism presupune existența a două căi de reacție și anume:

- prima cale constă în atacul radicalilor •OH la dubla legătură cu formarea radicalului clorhidroxiciclohexadienil care se stabilizează prin pierdere de protoni conducând la izomerii 2 si 4 ai clorfenolului. Aceștia sunt oxidați la 2 clorcatehol, 2 clorhidrochinonă și 4 clorcatehol cu eliminare de H₂O; clorfenolii formați pot reacționa și cu anioni OH⁻ formând catehol și hidrochinona cu eliminare de HCl. Toți intermediarii hidroxilați sunt oxidați de •OH la trihidroxibenzen și mai departe la acizi carboxilici sau chiar până la mineralizarea lor;
- a doua cale pe care o propunem este extracția unui atom de H cu eliminarea de H₂O și formarea radicalului clorfenil. Acesta se stabilizează prin dimerizare cu formarea a trei izomeri ai diclorbifenilului pe care i-am detectat prin GC-MS. La rândul lor aceștia sunt oxidați de radicalii •OH în prezență de O₂ atmosferic dizolvat, la produși clorurați de scindare oxidativă a nucleului aromatic de tipul izomerilor clorbenzil alcoolului.

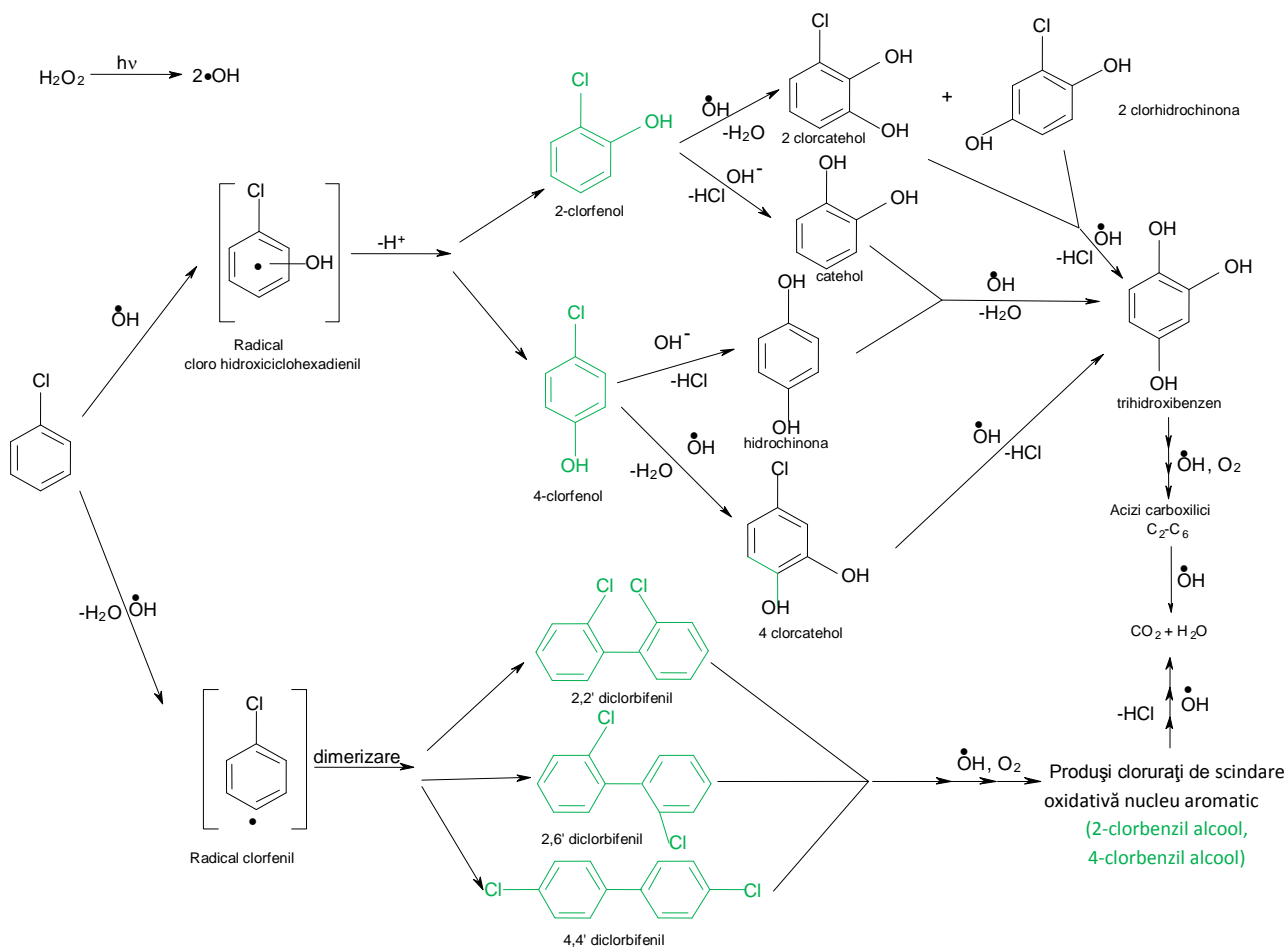


Fig.X. Mecanismul degradării CB în sistem UV/H₂O₂

Comparând eficiența degradării CB prin fotoliza asistată UV/H₂O₂ și prin fotoliza directă, prezentată în tabelul V, se observă că randamentele de reacție sunt mai scăzute în cazul fotolizei directe.

Tabel V. Randamentele de degradare CB și mineralizare clor organic la degradarea CB prin fotoliză directă și fotoliză asistată UV/H₂O₂; t_{ir} = 20 min

Proces de degradare	η_{CB} %	η_{Cl^-} %
Fotoliză directă	74,10	67,60
Fotoliză asistată UV/H ₂ O ₂	99,60	96,80

Cu toate că procesul UV/H₂O₂ este mai eficient nici acesta nu este recomandat pentru depoluarea apelor contaminate cu CB din cauza intermediarilor de tipul 2-2' diclorbifenil formați, mai toxici decât CB. Chiar dacă prelungirea iradierii ar conduce la distrugerea lor, aceasta ar ridica prețul de cost al operării datorită consumului suplimentar de energie electrică. De aceea am trecut la studierea celui de-al treilea procedeu de degradare CB prin fotocataliza în sistem UV/TiO₂.

În a doua secțiune a capitolului III m-am ocupat de degradarea CB prin fotocataliză în sistem UV/TiO₂ care are la bază atacul radicalilor •OH și superoxid O₂⁻ asupra poluantului, ambii generați pe suprafața catalizatorului la iradierea acestuia. Aceste procese au loc când energia radiațiilor incidente E_{hν} este cel puțin egală cu energia benzii interzise E_g a semiconductorului, care în cazul TiO₂ forma anatas este 3,2 eV. Această energie corespunde radiațiilor din domeniul UV care fac parte din spectrul de absorbție al particulelor de TiO₂, ilustrat în Fig.XI.

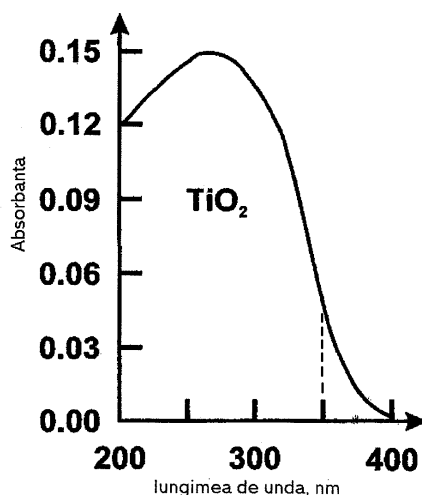


Fig.XI. Spectrul de absorbție al particulelor de TiO₂

Având în vedere că literatura de specialitate prezintă numeroase informații privind influența diferiților parametri asupra eficienței degradării CB, dintre care unele divergente /70-77/ mi-am propus să aprofundez studiul cintetic al degradării poluantului. În acest sens într-un prim set de experimente am urmărit influența concentrației de TiO₂ asupra vitezei degradării CB a cărei concentrație am menținut-o constantă. Rezultatele obținute sunt ilustrate în Fig.XII.

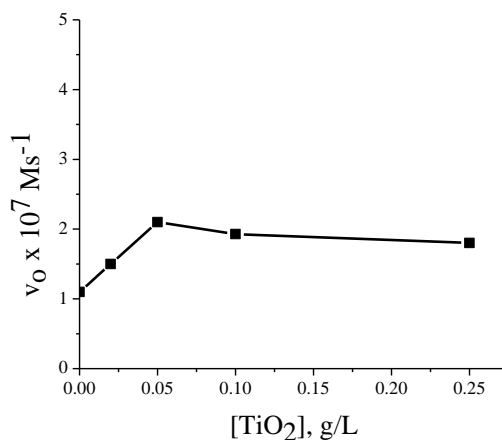


Fig. XII. Influența concentrației de TiO₂ asupra vitezei inițiale de degradare CB
pH=7, [CB]₀ 0 10,96x10⁻⁴ M; I₀ = 1,12x10⁻⁶ einstein s⁻¹; t_{ir} = 5 min

Se observă că funcție de nivelul concentrației de fotocatalizator există două domenii ale vitezei inițiale de degradare CB, unul cu profil ascendent și celălalt ușor descendent cu tendință de aplatizare. Valoarea maximă $v_0 = 2,10 \times 10^{-7} \text{ Ms}^{-1}$ se înregistrează la concentrația de $\text{TiO}_2 = 0,05 \text{ g/L}$ pe care am selectat-o ca optimă și pe care am aplicat-o în toate experimentele ulterioare.

Având în vedere că bibliografia consultată indică dependența cineticii procesului de degradare a poluantului de nivelul concentrației sale inițiale /70,71/ am studiat în continuare influența acestui parametru pentru domeniul de concentrații CB specific apelor reziduale (10^{-5} - 10^{-3} M). Rezultatele obținute au arătat că degradarea CB și mineralizarea clorului organic decurg după o cinetică de pseudo-ordinul I. Valorile k_{CB} și k_{Cl^-} obținute pentru diferite concentrații $[\text{CB}]_0$ sunt prezentate în tabelul VI.

Tabel VI. Constantele de pseudo-ordinul I ale degradării CB și mineralizării clorului organic pentru diferite concentrații inițiale de poluant $[\text{TiO}_2] = 0,05 \text{ g/L}$; $I_0 = 1,12 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1}$

$[\text{CB}]_0 \times 10^4$ M	$k_{\text{CB}} \times 10^3$ s^{-1}	$k_{\text{Cl}^-} \times 10^4$ s^{-1}
0,96	$2,16 \pm 0,02$	$7,80 \pm 0,03$
2,19	$0,88 \pm 0,02$	$2,86 \pm 0,006$
4,79	$0,78 \pm 0,002$	$2,48 \pm 0,006$
8,06	$0,73 \pm 0,03$	$2,06 \pm 0,01$
11,09	$0,63 \pm 0,003$	$1,37 \pm 0,003$

Se observă că valorile acestor constante de viteză scad cu creșterea concentrației de CB ceea ce atestă că la degradarea poluantului se formează intermediari care competiționează cu acesta la consumarea speciilor radicalice de pe suprafața particulelor de TiO_2 .

Ca o confirmare că procesul are loc pe suprafața catalizatorului este faptul că datele experimentale pe care le-am obținut au verificat ecuația Langmuir-Hinshelwood/111/ ilustrată în Fig.XIII.

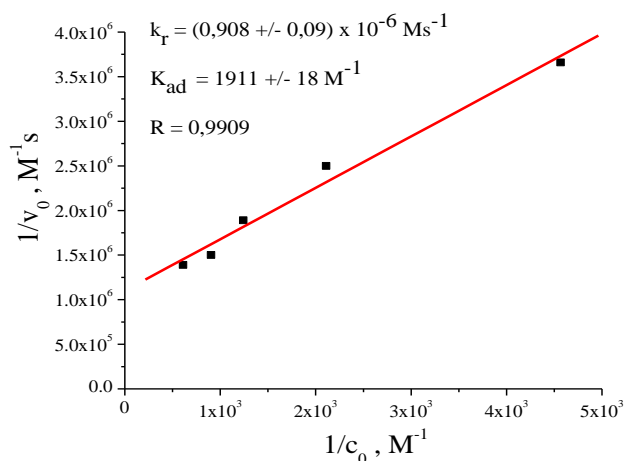


Fig.XIII. Liniarizarea ecuației Langmuir-Hinshelwood pentru degradarea CB în sistem UV/ TiO_2

Acest proces de suprafață este descris de constanta de viteză a reacției de degradare CB, k_r și constanta de echilibru adsorbție-desorbție K_{ad} pe care le-am calculat.

Integrând ecuația Langmuir-Hinshelwood am calculat timpul de înjumătățire a concentrației de poluant prin degradare fotocatalitică, $t_{1/2}^*$, iar din cinetica de pseudo-ordinul I urmărită experimental prin constanta de viteză k_{CB} am obținut timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ experimental. În Fig.XIV este ilustrată variația acestor parametri cu concentrația inițială de poluant.

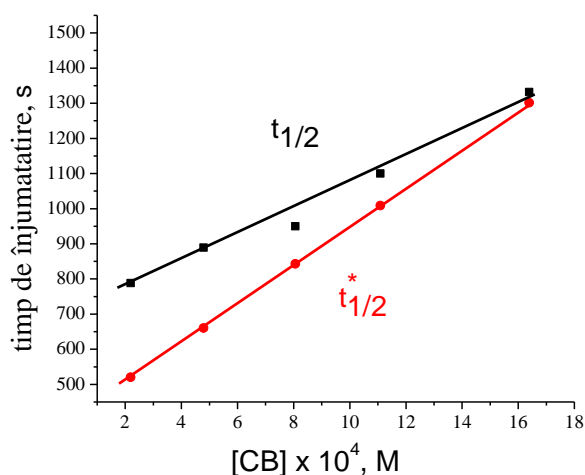


Fig.XIV. Variația $t_{1/2}^*$, $t_{1/2}$ cu concentrația inițială de CB

Se observă că $t_{1/2}^*$ estimat din ecuația Langmuir-Hinshelwood este mai mic decât $t_{1/2}$ determinat experimental. Această comportare este probabil datorată polarității superioare a intermediarilor de degradare rezultați comparativ cu a CB, aceștia fiind adsorbiți mai puternic pe suprafața catalizatorului, competiționează cu succes la consumarea radicalilor $\bullet OH$. La creșterea concentrației inițiale de CB diferențele dintre cei doi parametri se reduc tinzând să se anuleze pentru o anumită concentrație de poluant, ceea ce sugerează dispariția competiției. La creșterea ulterioară a concentrației de poluant, extrapolarea celor două drepte ar conduce la inversarea comportării sistemului, respectiv $t_{1/2} < t_{1/2}^*$. Aceasta sugerează că la concentrații suficient de mari de CB când toate situsurile catalizatorului sunt saturate cu poluant, creșterea concentrației de CB și degradarea acestuia se produce numai în soluție prin fotoliză.

În vederea propunerii unui mecanism realist de reacție al degradării CB prin fotocataliză UV/TiO₂ am urmărit identificarea prin GC-MS a intermediarilor formați. Astfel, cromatograma totală a soluției de CB după fotocataliza (proba nefiltrată) prezentată în Fig.XV indică prezența izomerilor 2 și 4 ai clorfenolului. În proba filtrată dispăre picul 4-clorfenolului ceea ce arată că acesta a rămas adsorbit pe fotocatalizator.

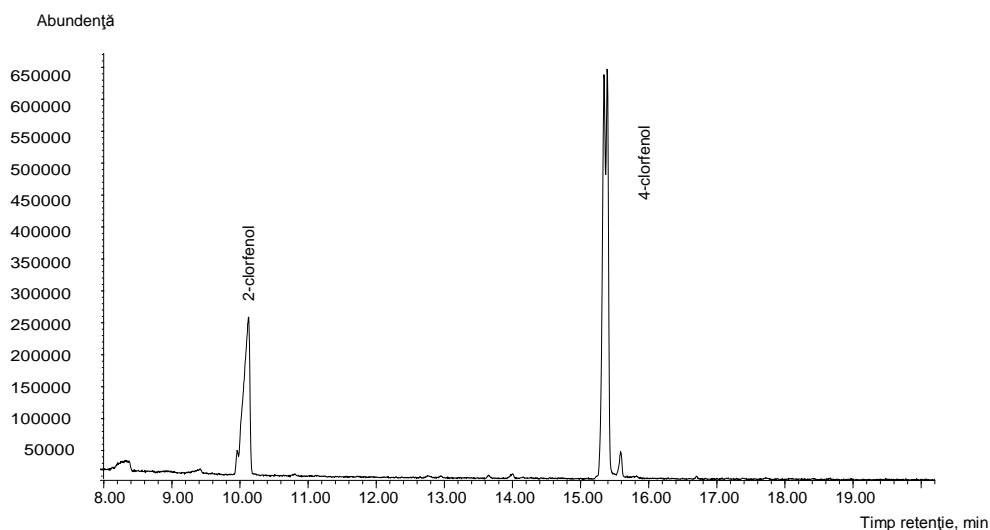


Fig.XV. Cromatograma totală a soluției de CB iradiată 30 min în sistem UV/TiO₂, probă nefiltrată

În consecință, mecanismul primar al degradării CB prin atacul radicalilor $\bullet\text{OH}$ vizualizat în schema propusă în Fig.XVI, indică formarea izomerilor 2 și 4 ai clorfenolului pe care i-am identificat cromatografic. Beneficiind de informațiile din literatura de specialitate am completat schema de reacție cu atacul radicalilor $\bullet\text{OH}$ asupra acestor intermediari care conduce la hidroxilarea lor în două etape până la trihidroxibenzen /93,94/. Acesta la rândul lui este oxidat de radicalii superoxid până la dioxetani și mai departe până la acizi carboxilici netoxici /96, 112/.

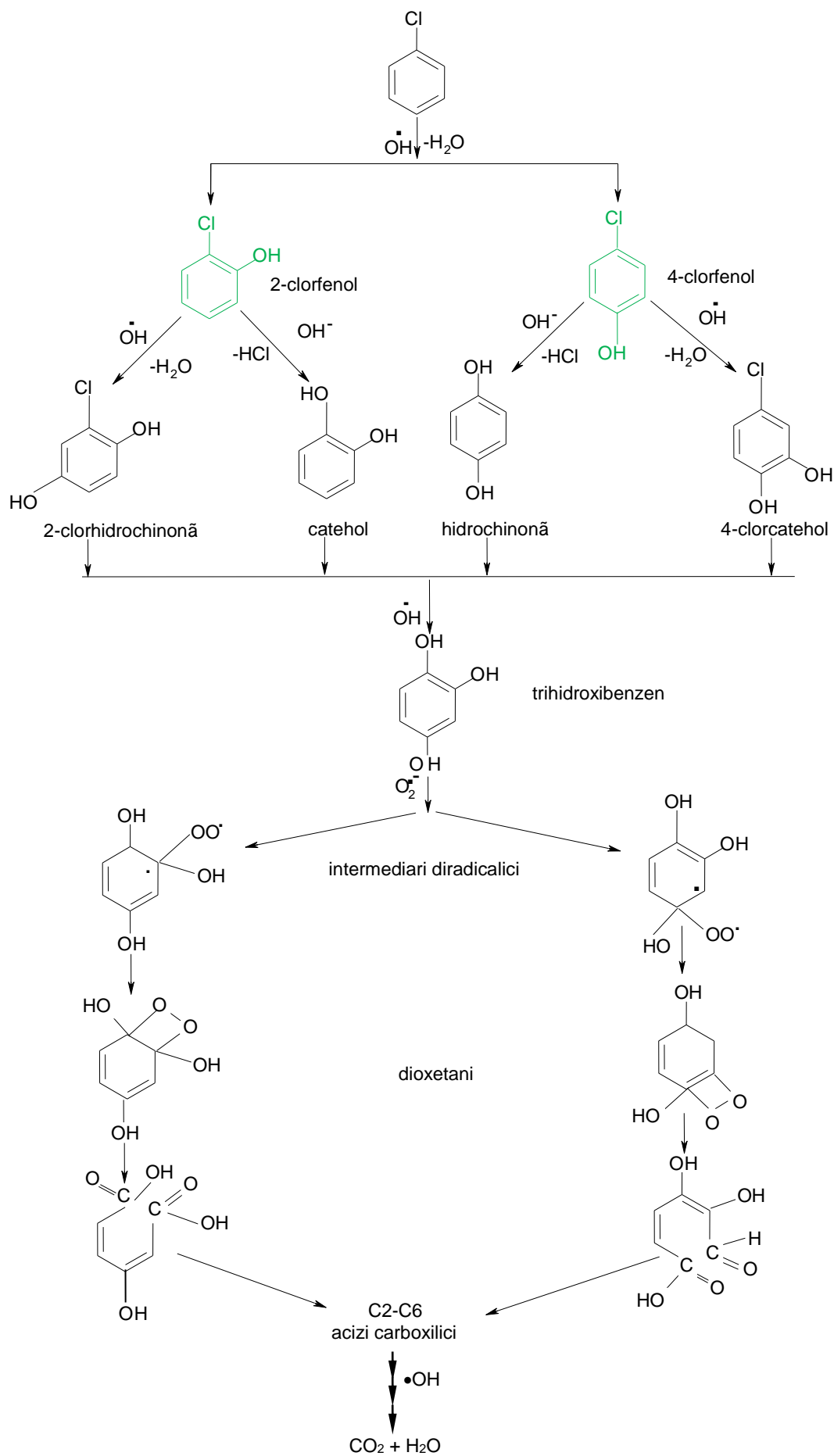


Fig.XVI. Mecanismul degradării CB prin fotocataliză în sistem UV/TiO₂

După cum se știe doparea cu diferite elemente a fotocatalizatorului pe bază de TiO_2 poate conduce la eficiențe superioare de degradare a poluanților /87,88,89/ de aceea mi-am propus testarea degradării CB în prezență de TiO_2 dopat cu S, produs și caracterizat la Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu" /113,114/.

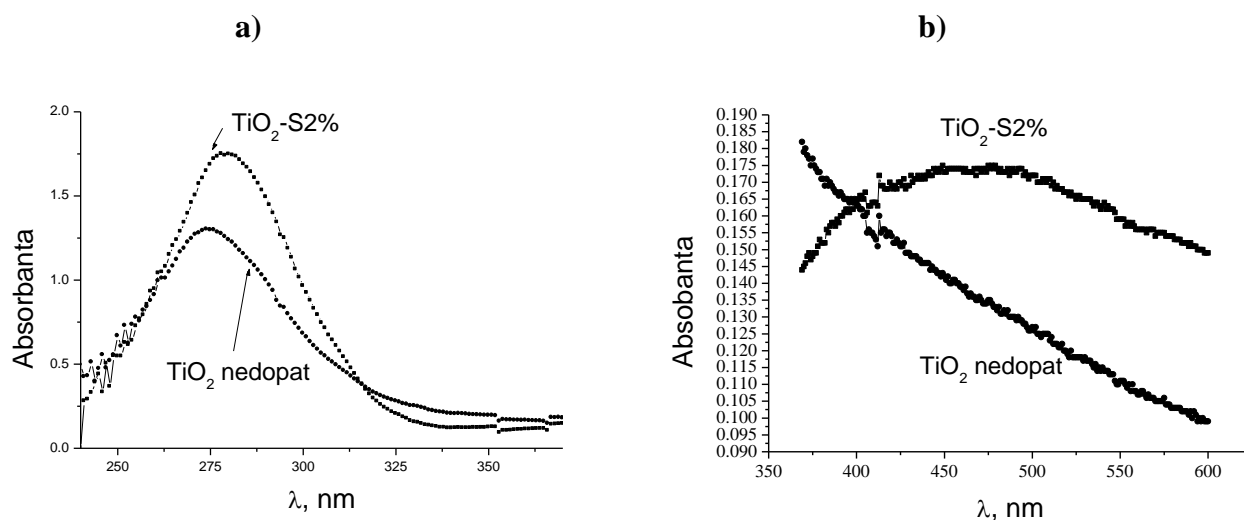


Fig.XVII. Spectrele de absorbție ale TiO_2 dopat și nedopat în domeniile: a) UV și b) vizibil

Din spectrele de absorbție ale acestui catalizator dopat, comparativ cu cel nedopat, prezentate în Fig.XVII. am constatat creșterea sensibilă a absorbanțelor în UV și mai ales apariția unei benzi în domeniul vizibil. Am testat acest catalizator sub formă de pulbere sau depus în film pe plăcuțe de sticlă borosilicat, rezultatele obținute sunt prezentate comparativ în tabelul VII.

Tabel VII. Eficiența degradării CB la utilizarea catalizatorului de TiO_2 dopat cu sulf

Tip fotocatalizator	η_{CB} %	η_{Cl^-} %
Film	92,71	71,8
Pulbere	99,00	85,42

Se observă eficiența superioară a catalizatorului sub formă de pulbere datorită suprafeței specifice mai mari.

Comparând performanțele metodei UV/ TiO_2 cu UV/ H_2O_2 putem conchide următoarele:

- reacțiile sunt mai lente pe suprafața fotocatalizatorului decât în cazul fotolizei asistată de H_2O_2 , ceea ce necesită prelungirea timpului de iradiere pentru atingerea acelorași performanțe și implicit creșterea costurilor de operare datorită consumurilor de energie;
- acest dezavantaj este compensat însă de absența intermediarilor toxici la degradarea CB pe suprafața fotocatalizatorului;

- înlocuirea catalizatorului TiO_2 , cu cel dopat cu S oferă posibilitatea degradării CB cu lumina solară și deci renunțarea la lămpile de Hg poluante și consumatoare de energie electrică.

Datorită acestui din urmă avantaj mi-am propus ca obiectiv realizarea unui reactor solar în care să pot studia degradarea CB pe ape reziduale nu pe soluții sintetice.

Ultimul capitol al tezei de doctorat este consacrat degradării CB prin fotocataliză solară.

Pentru realizarea experimentelor am proiectat și realizat în regie proprie o instalație pilot de fotocataliză solară a cărei schemă este prezentată în figura XVIII.

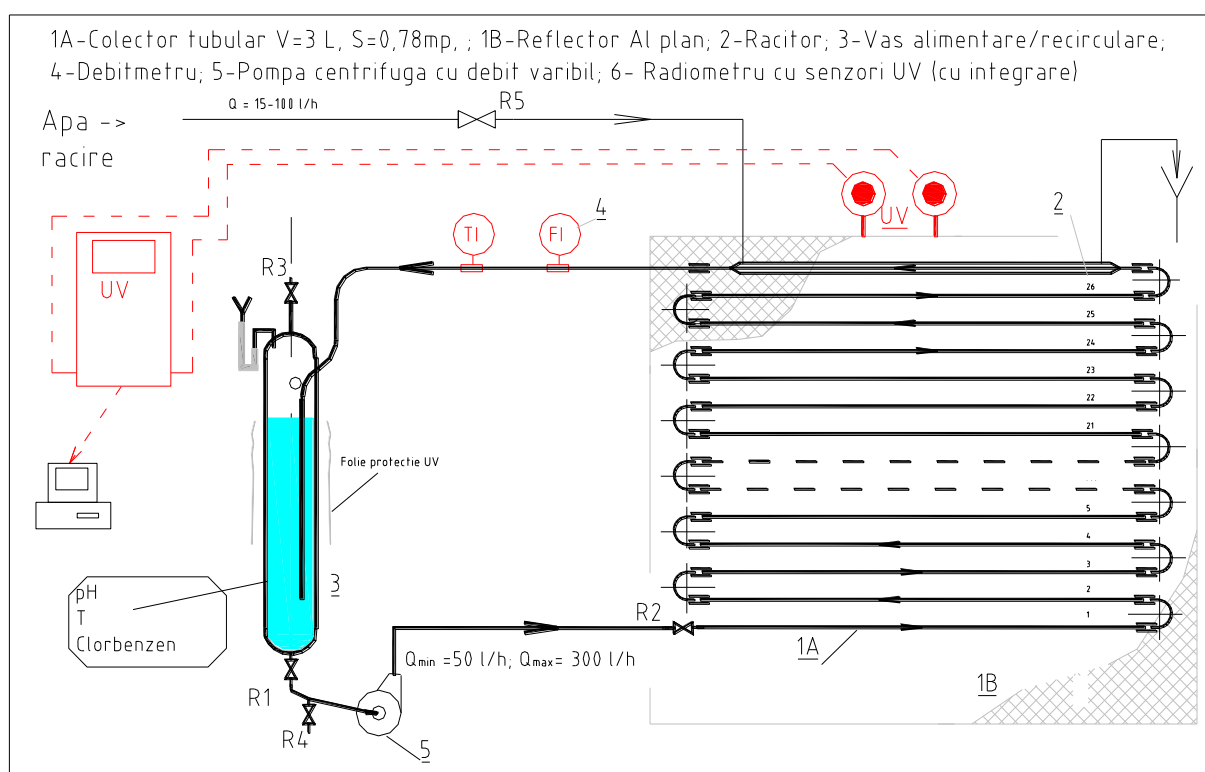


Fig.XVIII. Schema instalației pilot fotocatalitică solară

Aceasta este constituită dintr-un reactor solar format din colector (baterie de tuburi din sticla borosilicat) și reflector plan din folie de aluminiu (material ieftin cu reflectivitate superioară) fixat pe suport de lemn. Instalația mai cuprinde:

- schimbătoare de căldură;
- vas de alimentare/recirculare tip coloană din sticlă în care se introduce amestecul apă reziduală-suspensie de fotocatalizator, denumit efluent;
- pompă centrifugă pentru recircularea efluentului în instalație;
- debitmetru pentru măsurarea debitului efluentului în instalație.

Experimentele s-au efectuat la un debit al efluentului care să asigure curgerea sa turbulentă pentru evitarea depunerilor de fotocatalizator pe pereții reactorului. Pentru monitorizarea pH-ului și temperaturii, instalația a fost prevăzută cu electrod de pH și termometru. De asemenea monitorizarea iradianței s-a realizat cu un radiometru cu senzori UV, care poate fi cuplat la un calculator.

Pentru realizarea experimentelor s-au prelevat probe de ape reziduale (E1-E3) provenite de pe platforma SC Chimcomplex SA Borzești care are în profilul de fabricație și sinteza liniaralchilbenzen în prezență de CB ca mediu de reacție. În tabelul VIII este prezentată caracterizarea fizico-chimică a probelor de apă reziduală pe care le-am utilizat în experimentele de fotocataliză solară.

Tabel VIII. Caracterizarea fizico-chimică a apelor reziduale

Indicator	Unități de măsură	HG 351/2005	Denumire probă		
		Valori limită de evacuare	E1	E2	E3
pH	-	-	7,21	6,40	6,90
MTS	mg/L	-	32,5	51,2	36,2
CCOCr	mgO ₂ /L	-	39,6	53,2	61,6
Cl ⁻	mg/L	-	382,05	534,55	476,31
SO ₄ ²⁻	mg/L	-	58,62	93,2	72,41
Fe	mg/L	-	0,206	0,304	0,222
Fenoli	mg/L	-	0,096	0,114	0,122
1,2 dicloretan	μg/L	2000	0,326	< 0,01	< 0,01
Tricloretilena	μg/L	500	0,437	< 0,01	< 0,01
γHCH	μg/L	3000	1,08	0,579	0,727
DDT	μg/L	0	0,038	0,066	0,036
CB*	μg/L; Mx10 ⁵	1,00 0,0009	850/0,76	1150/1,02	1940/1,72
TCB	μg/L	50	0,647	0,693	0,72
HCB	μg/L	1000	0,79	0,292	0,465

*standard de calitate pentru ape de suprafață

Se observă că probele prezintă concentrații de CB de până la 2000 de ori mai mari decât limita admisă conform HG351/2005/122/ la evacuarea apelor reziduale în ape de suprafață. Pe lângă CB mai sunt prezenți și alți compuși clorurați specificați în lista de substanțe periculoase. Probele sunt caracterizate de mineralizare moderată datorită prezenței anionilor Cl⁻ în concentrații cuprinse între 380-540 mg/L.

Evaluarea influenței concentrației de fotocatalizator asupra eficienței degradării CB prezentată în Fig. XIX evidențiază rolul pozitiv al creșterii concentrației de catalizator asupra randamentului de degradare CB.

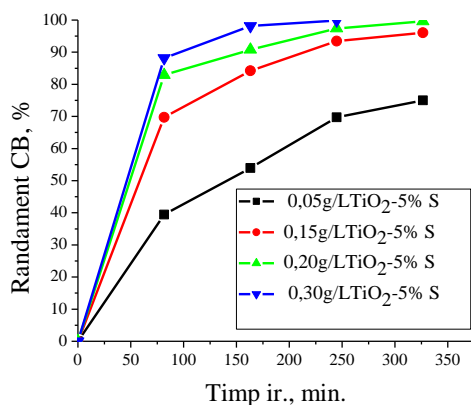


Fig.XIX. Influența concentrației de fotocatalizator asupra randamentului de degradare CB prin fotocataliză solară $[CB]_0 = 0,85 \text{ mg/L}$ ($0,76 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Această comportare am atribuit-o creșterii numărului de centri activi de pe suprafața catalizatorului cu implicații pozitive asupra eficienței adsorbției și implicit a degradării poluantului, fotocataliza fiind un proces de suprafață.

Din liniarizarea curbelor cinetice ale degradării CB la diferite concentrații de fotocatalizator s-au calculat constantele de viteză k_{CB} prezentate în tabelul IX.

Tabel IX. Influența concentrației de fotocatalizator asupra degradării CB prin fotocataliză solară $[CB]_0 = 0,85 \text{ mg/L}$ ($0,76 \times 10^{-5} \text{ M}$)

$[\text{TiO}_2\text{-5\% S}]$ g/L	$k_{CB} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$\eta_{\max} \text{ CB,}$ %
0,05	$0,76 \pm 0,03$	75,00 ⁽¹⁾
0,15	$1,78 \pm 0,08$	96,05 ⁽¹⁾
0,20	$2,69 \pm 0,12$	99,60 ⁽¹⁾
0,30	$4,43 \pm 0,12$	99,88 ⁽²⁾

(1) – $t_{ir} = 326,40 \text{ min}$

(2) – $t_{ir} = 244,80 \text{ min}$

Se observă că valoarea maximă a constantei k_{CB} se obține la cea mai mare concentrație de catalizator folosită. De asemenea și randamentele maxime se obțin tot la această concentrație de catalizator necesitând un timp mai scurt de iradiere.

Deoarece nivelul de poluare cu CB al apelor reziduale este variabil așa cum au evidențiat datele de caracterizare s-a evaluat influența concentrației inițiale de poluant asupra constantei de viteză, k_{CB} și eficienței degradării poluantului prezentată în tabelul X.

Tabel X. Constanta de viteză k_{CB} de pseudo-ordinul I a degradării CB prin fotocataliză solară la diferite concentrații inițiale de poluant; $t_{ir} = 245$ min

Proba	[CB] ₀		$k_{CB} \times 10^4, s^{-1}$	$\eta, \%$
	mg/L	$M \times 10^5$		
E1	0,85	0,76	$4,43 \pm 0,12$	99,88
E2	1,15	1,02	$3,75 \pm 0,18$	99,31
E3	1,94	1,72	$3,78 \pm 0,15$	99,48

Rezultatele obținute arată tendința de scădere a constantei de viteză și a randamentului de degradare CB cu creșterea concentrației sale inițiale pentru primele două concentrații testate. La cea mai mare concentrație de CB însă nu am mai obținut scăderea valorii constantei de viteză k_{CB} așa cum era de așteptat. Aceasta datorită faptului că în matricea de poluare a probei de apă reziduală E3 concentrația de Cl^- este mai mică decât în cazul probei E2 și ca atare efectul de captor al radicalilor $\bullet OH$ este atenuat, favorizând degradarea CB.

În vederea reducerii costurilor de operare a procesului de tratare s-a studiat și posibilitatea reciclării fotocatalizatorului uzat în procesul de fotodegradare. În tabelul XI prezint influența gradului de recirculare al catalizatorului asupra eficienței degradării CB.

Tabel XI. Influența recirculării fotocatalizatorului asupra randamentelor de degradare CB prin fotocataliză solară $[CB]_0 = 1,94$ mg/L ($1,72 \times 10^{-5} M$); $[TiO_2-5\% S] = 0,30$ g/L

Cicluri recirculare	Timp ir., min	[CB]		Randament degradare CB, %
		mg/l	$M \times 10^5$	
0	326,4	0,001	0,0009	99,95
1		0,001	0,0009	99,95
2		0,005	0,0035	99,74
4		0,018	0,0160	99,07
0	367,1	0,001	0,0009	99,95
1		0,001	0,0009	99,95
2		0,002	0,0018	99,90
4		0,009	0,008	99,54
4	408	0,001	0,0009	99,95

Din evaluarea rezultatelor obținute se desprind următoarele concluzii:

- o singură reciclare a fotocatalizatorului nu reduce valoarea randamentelor de degradare CB;
- diminuarea eficienței degradării CB se înregistrează după mai multe reciclări deoarece se reduce suprafața specifică a catalizatorului prin adsorbția pe centri săi activi atât a intermediarilor de degradare ai CB cât și a altor impurificatori prezenți în matricea apelor reziduale;

- pentru a 4-a recirculare se constată că η_{CB} crește cu prelungirea expunerii solare încât la timpul de 408 min se obțin aceleași randamente ca în cazul utilizării fotocatalizatorului proaspăt.

Separarea fotocatalizatorului din efluentul tratat este absolut necesară atât pentru evacuarea acestuia în emisar cât și pentru recircularea fotocatalizatorului. În acest scop am efectuat experimente de filtrare pe nisip cuarțos cu urmărirea influenței vitezei de filtrare asupra eficienței separării fotocatalizatorului.

Tabel XII. Variația cu viteza de filtrare a turbidității efluentului filtrat

Viteza de filtrare, m/h	Turbiditate, NTU	Randament separare fotocatalizator, %
0	45,3	-
4,17	0,75	98,34
5,24	3,4	92,49
11,13	11,63	74,33
19,71	20	55,85

Rezultate obținute, prezentate în tabelul XII, arată că majorarea vitezei de filtrare conduce la creșterea turbidității remanente și implicit la scăderea eficienței separării.

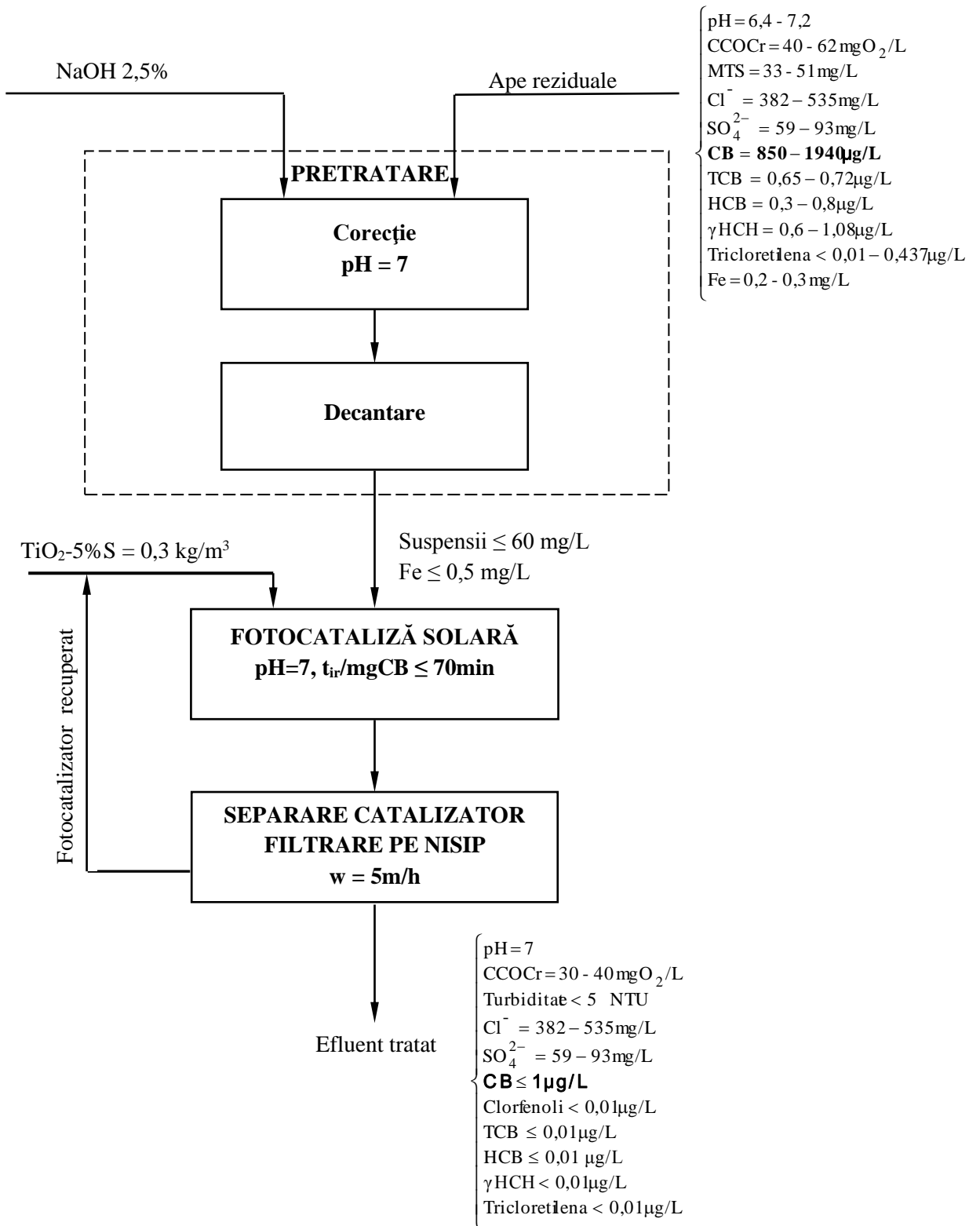
Pe baza rezultatelor experimentelor de degradare CB prin fotocataliză solară efectuate în instalația pilot, pe care am proiectat-o și realizat-o, am elaborat tehnologia de epurare a apelor reziduale impurificate cu CB și am stabilit parametrii de operare pe faze/operații de tratare. **Tehnologia propusă**, constând într-o treaptă fizico-chimică, este descrisă de **fluxul de tratare** prezentat în Fig.XX, care cuprinde următoarele faze/operații:

Pretratare - care constă în corecție pH și decantare, fază care se aplică opțional pentru efluent cu $\text{pH} \neq 7$ și/sau concentrații de suspensii $> 60 \text{ mg/L}$ în scopul evitării depunerii de suspensii pe suprafața fotocatalizatorului.

Fotocataliză solară în prezență de catalizator TiO_2 dopat cu S care în condițiile stabilite ca optime asigură îndepărtarea a 1 mg de CB la timp de iradiere $\leq 70 \text{ min}$ cu un randament de 99,9%.

Separare fotocatalizatorului în vederea recirculării la faza de fotocataliză. Operația se realizează prin filtrare pe nisip, cu randamente $\geq 90\%$.

Fig.XX. Schema fluxului de epurare a apelor impurificate cu CB



Aplicarea fluxului propus asigură îndepărtarea CB la nivelul limitelor severe impuse la evacuarea efluentului tratat în ape de suprafață ($\leq 1 \mu\text{g/L}$). Concomitent se asigură și reducerea sub $0,01 \mu\text{g/L}$ a concentrațiilor altor substanțe prioritare din clasa derivaților clorurați prezente în ape ca impurificatori sau a intermediarilor rezultați din degradarea CB.

Rezultatele noastre demonstrează fezabilitatea aplicării fotocatalizei solare în tratarea apelor reziduale impurificate cu substanțe toxice de tipul derivaților aromatici clorurați. Avantajele procedurii constau în reducerea costurilor de operare prin utilizarea ca sursă de radiații a luminii solare și diminuarea consumurilor de catalizator proaspăt prin recircularea acestuia.

Elaborarea tehnologiei de tratare a apelor reziduale impurificate cu CB care asigură îndepărtarea avansată a poluantului relevă că studiile efectuate în cadrul acestei teze de doctorat s-au concretizat și printr-o aplicație practică, valorificabilă în domeniul protecției mediului.

BIBLIOGRAFIA TEZEI DE DOCTORAT

- /1/ J.G.Calvert, J.N.Pitts, Photochemistry, J.Wiley&Sons, Eds., New York, (1966), 201-203.
- /2/ C.A.Parker, Photoluminescence of solutions, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York, (1968), 208-214.
- /3/ G.J.Wang, R.S.Zhu, H.Zhang, K.L.Han, G.Z.He, N.Q.Lou, Photodissociation of chlorobenzene at 266nm, Chem.Phys.Lett. 288 (1998), 429-432.
- /4/ Y.J.Liu, P.Parsson, S.Lunell, Multireference calculations of the phosphorescence and photodissociation of chlorobenzene, J.Chem.Phys. 121(2004), 11000-11006.
- /5/ A.Freedman, S.C.Yang, M.Kawasaki, R.Bersohn, Photodissociation of aryl and aryl-halides at 193nm: Fragment translational energy distribution, J.Chem.Phys. 72 (1980), 1028-1033.
- /6/ T.Ichimura, Y.Mori, H.Shinohara, N.Nishi, Photofragmentation of chlorobenzene: translational energy distribution of the recoiling Cl fragment, Chem.Phys. 189 (1994), 117-125.
- /7/ O.A.Borg, D.Karisson, M.Isomaki-Kron Dahl, J.Daavidsson, S.Lunell, Predissociation of chlorobenzene, beyond the pseudo-diatomic model, Chem.Phys.Lett. 456 (2008), 123-126.
- /8/ A.Tissot, P.Boule, J.Lemaire, – Photochemistry and environment.VII-The photohydrolysis of chlorobenzene: Studies of the excited state involved. Chemosphere 13 (1984), 381-389.
- /9/ C.M.Previtali, T.W.Ebbesen, Photochemistry of chlorobenzene in cyclohexane. J.Photochem. 27 (1984), 9-15.
- /10/ N.J.Bunce, J.P.Bergsma, M.D.Bergsma, W.DeGraaf. Y.Kumar, L.Ravanel, Structure and mechanism in the photoreduction of arylchlorides in alkane solvents, J.Org.Chem.45 (1980), 3708-3713.
- /11/ J.Ph.Soumillion, B.DeWoll, A link between photoreduction and photosubstitution of chloroaromatic compounds, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 9 (1981), 436-437.
- /12/ A.Tissot, P.Boule, J.Lemaire, Photohydrolyse du monochlorobenzene en solution aqueuse diluee, Chemosphere 12 (1983), 859 – 872.
- /13/ V.Avila, H.E.Gsponer, C.M.Pervitali, Photochemistry of chlorobenzene in ethanol –water solution. J.Photochem. 27 (1980), 3708-3713.
- /14/ M.Dilmeghani, K.O.Zahir, Kinetics and mechanism of chlorobenzene degradation in aqueous samples using advanced oxidation processes, J.Environ.Qual. 30 (2001), 2062-2070.
- /15/ S. Esplugas, J.Gimenez, S.Contrares, E.Pascual, M.Rodriguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, Water Res. 36 (2002), 1034-1042.
- /16/ C.Wang, J-Y Xi, H-Y Hu, Chemical identification and acute biotoxicity assessment of gaseous chlorobenzene photodegradation products, Chemosphere, 73 (2008), 1167-1171.
- /17/ B.A.Weir, D.W.Sundstrom, H.E.Klei, Destruction of benzene by ultraviolet light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. Hazard. Waste Hazard. Mater. 4, (1987), 165-176.
- /18/ D.W.Sundstrom, B.A.Weir, H.G.Klei, Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, Environ. Prog. 8 (1989), 6-11.
- /19/ D.W.Sundstrom, H.E.Klei, T.A.Nalette, D.J.Reidy, B.A.Weir, Destruction of halogenated aliphatics by ultraviolet catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, Hazard. Waste Hazard. Mater. 3 (1986), 101-110.
- /20/ W.H.Glaze, Y.Lay, J.W.Kang, Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995), 2314-2323.

- /21/ J.R.Bolton, S.R.Cater, Aquatic and Surface Photochemistry, G.R.Helz, R.G.Zepp, D.G.Crosby, Eds., Lewis Publishers: Boca Raton, FL, 1994,467-490.
- /22/ H.C.Urey, I.H.Dawsey, F.O.Rice, The absorption spectrum and decomposition of hydrogen peroxide by light, *J.Am.Chem.Soc.* 51(1929), 1371-1383.
- /23/ J.H.Baxendale, J.A.Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957), 344-356.
- /24/ J.L.Weeks, M.S.Matheson, The primary quantum yield of hydrogen peroxide decomposition, *J.Am. Chem. Soc.* 78 (1956), 1273-1278.
- /25/ J.P.Hunt, H.Taube, The photochemical decomposition of hydrogen peroxide. Quantum yields, tracer and fractionation effects, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952), 9999-6002.
- /26/ F.S.Dainton, J.Rowbottom, The primary radical yield in water. A comparison of the photolysis and radiolysis of solutions of hydrogen peroxide, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953),1160-1173.
- /27/ G.V.Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman, A.B.Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*,17 (1988), 513-586.
- /28/ B.H.J.Bielski, D.E.Cabelli, R.L.Arudi, A.B.Ross, Reactivity of perhydroxyl/superoxide radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14 (1985), 1041-1100.
- /29/ M.I.Stefan, A.R.Hoy, J.R.Bolton, Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), 2382-2390.
- /30/ S.Lunak, P.Sedlak, Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in the liquid phase, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 68 (1992), 1-33.
- /31/ S.Guittonneau, J.deLaat, M.Dore, J.P.Duguet, C.Bonnel, Comparative study of the photodegradation of aromatic compounds in water by UV and H₂O₂/UV, *Environ.Sci.Technol. Lett.* 9 (1988), 1115-1102.
- /32/ W.H.Glaze, F.Beltran, T.Tuhkanen, J.W.Kang, Chemical models of advanced oxidation processes, *Water Poll.Res.J.Can.* 27 (1992b), 23-42.
- /33/ T.A.Tuhkanen, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, S.Parsons Ed., IWA Publishing, 2004, 86-91.
- /34/ R.Alnaizy, A.Akgerman, Advanced oxidation of phenolic compounds, *Adv.Environ.Res.* 4 (2000), 233-244.
- /35/ F.J.Beltran, G.Ovejero, J.Rivas, Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbon in water.3.UV radiation combined with hydrogen peroxide, *Ind.Eng.Chem.Res.* 35 (1996), 883-889.
- /36/ V.Augugliaro, I.Palmisano, A.Sclafani, C.Minero, E.Pelizzetti, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersion, *Toxicol.Environ.Chem.* 16 (1988), 89-109.
- /37/ L.-C.Juang, D.-H.Tseng,J.-F.Lee, Photocathalytic mechanism of monochlorobenzene in an aqueous UV/H₂O₂ system, *Chemosphere* 36 (1998), 187-199.
- /38/ D.L.Sedlak,A.W.Andren, Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent, *Environ. Sci.Technol.* 25 (1991), 777-782.
- /39/ A.Mills, S.Morris, R.Davies, Mineralisation of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide-A study of intermediates, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 70 (1993), 183-191.
- /40/ A.Rossi, A.Tournebize, P.Boule, Phototransformation of chlorohydroquinone in aqueous solution, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 85 (1995), 213-216.

- /41/ E.Lipezynska-Kochany, Degradation of nitrobenzene and nitrophenol in homogenous aqueous solution. Direct photolysis versus photolysis in the presence of hydrogen peroxide and the Fenton reagent, *Water Pollut.Res.J.Can.* 27 (1993), 97-122.
- /42/ C.Von Sontag, X.-M.Pan, M.N.Schuchmann, Oxidation of benzene by the OH radical. A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution, *J.Chem.Soc.Perkin Tran. 2* (1993), 289-297.
- /43/ **T.Oncescu, I.Nitoi, P.Oancea, M.Ștefănescu, L.Constantin, L.Dinu, Photosensitized chlorobenzene degradation by UV/H₂O₂ oxidation, *J.Adv.Oxid.Technol.* 11 (2008), 149-154.**
- /44/ E.Lipczynska-Kochany, J.R.Bolton, Flash photolysis/HPLC applications 2. Direct photolysis vs. hydrogen peroxide mediated photodegradation of 4-chlorophenol as studied by flash photolysis/HPLC technique, *Environ.Sci.Technol.* 26 (1992), 259-262.
- /45/ X.Wang, C.S.Hong, TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂, *Water Res.* 34 (2000), 2791-2797.
- /46/ A.Fujishima, K.Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972), 37-38.
- /47/ M.Barbeni, E.Pramauro, E.Pelizzeti, E.Borgorello, M.Serpore, Photodegradation of pentachlorophenol catalyzed by semiconductor particles, *Chemosphere*, 14 (1983), 195-208.
- /48/ H.Lachheb, E.Puzenat, A.Houas, M.Ksibi, E.Elaloui, C.Guillard, J.-M.Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes in water by UV irradiated titania, *Appl.Catal.B: Environ.* 39 (2002), 75-90.
- /49/ R.W.Matthews, Kinetic of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J.Catal.* 111 (1988), 264-272.
- /50/ M.Trillas, J.Peral, X.Domenech, Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system, *J.Chem.Technol.Biotechnol.* 67 (1996), 237-242.
- /51/ D.E.Ollis, C.Turchi, Heterogeneous photocatalysis for water purification: contaminant mineralisation kinetic and elementary reactor analysis, *Environ. Prog.* 9 (1990), 229-234.
- /52/ D.E.Ollis, E.Pelizzeti, M.Serpore, Destruction of water contaminants, *Environ. Sci.Technol.* 25 (1991), 1523-1529.
- /53/ A.L.Linsebigler, G.Lu, J.T.Yates, Photocatalysis on TiO₂ surface principles, mechanisms and selected results, *Chem.Rev.* 95 (1995), 735-758.
- /54/ M.R.Hoffman, S.T.Martin, W.Choi, D.W.Bahnmann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem.Rev.* 95 (1995), 69-96.
- /55/ A.Mills, S.Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 108 (1997), 1-35.
- /56/ J.C.Crittenden, J.Liu, D.W.Hand, D.L.Perram, Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water, *Wat.Res.* 31 (1997), 429-438.
- /57/ A.Bizani, K.Fytianos, I.Paulios, V.Tsiridis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewater in the presence of titanium dioxide, *J.Hazard.Mater.* 136 (2006), 85-94.
- /58/ N.N.Rao, A.K.Dubey, S.Mohanty, P.Khare, R.Jain, S.N.Kaul, Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: a study of kinetic intermediates and biodegradability, *J.Hazard.Mater.* 101 (2003), 301-304.
- /59/ P.Pichat, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, E.Pelizzetti, M.Schiavello, Kluwer Eds., Dordrecht, 1991, 277-293.

- /60/ O.Legrini, E.Oliveros, A.M.Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1093), 671-698.
- /61/ K.Ishibashi, A.Fujishima, T.Watanabe, K.Hashimoto, Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 134 (2000), 139-142.
- /62/ T.Sauer, G.C.Neto, H.J.Jose, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 149 (2002), 147-154.
- /63/ E.Vulliet, C.Enmelin, J.M.Chovelon, C.Guillard, J.M.Hermann, Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂, *Appl.Catal. B: Environ.* 38 (2002), 127-137.
- /64/ D.Fabbri, L.S.Villata, A.B.Prevot, A.L.Capparelli, E.Pramauro, Photocatalytic degradation of DNOC in aqueous TiO₂ dispersions: investigation on the initial reaction steps, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 180 (2006), 157-164.
- /65/ D.Vione, C.Minero, V.Maurino, M.E.Carloti, T.Picaionotto, E.Pelizzetti, Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂ based heterogenous photocatalyst, *Appl.Catal. B: Environ.* 58 (2005), 79-88.
- /66/ M.Bekbolet, A.S.Suphandag, C.S.Uyguner, An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolorisation of humic acids, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 148 (2002), 121-128.
- /67/ U.I.Gaya, A.H.Abdullah, Heterogenous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 9 (2008), 1-12.
- /68/ V.Augugliaro, V.Loddo, L.Palmisano, M.Schiavello, Heterogenous photocatalytic systems: influence of some operational variables on actual photons absorbed by aqueous dispersions of TiO₂, *Sol.Energy.Mater.Sol.Cells*, 38 (1995), 411-419.
- /69/ K.Chhor, J.F.Boquet, C.Colbeau-Justin, Comparative studies of phenol and salicylic acid photocatalytic degradation: influence of adsorbed oxygen, *Mater.Chem.Phys.* 86 (2004), 123-131.
- /70/ D.F.Ollis, C.-Y.Hsiao, L.Budiman, C.-L.Lee, Heterogenous photoassisted catalysis. Conversion of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acid and chlorobenzene, *J.Catal.* 88 (1984), 89-96.
- /71/ E.Sabin, T.Turk, A.Vogler, Photo-oxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 63 (1992), 99-106.
- /72/ R.W.Mathews, Photocatalytic oxidation of chlorobenzene in aqueous suspension of titanium dioxide, *J.Catal.* 97 (1986), 565-568.
- /73/ R.W.Mathews, Photo-oxidation of organic material in aqueous suspension of titanium dioxide, *Wat.Res.* 20 (1986), 569-578.
- /74/ H.Kawaguchi, M.Furuya, Photodegradation of monochlorobenzene in titanium aqueous suspensions, *Chemosphere*, 21(1990), 1435-1440.
- /75/ D.S.Bhatkhande, S.B.Sawant, J.C.Schoute, V.G.Pangarkar, Photocatalytic degradation of chlorobenzene using solar and artificial UV irradiation, *J.Chem.Technol.Biotechnol.* 79 (2004), 354-360.
- /76/ H.H.Huang, D.H.Tseng, L.C.Juang, Heterogenous photocatalytic degradation of monochlorobenzene in water, *J.Hazard.Mater.* 156 (2008), 186-193.
- /77/ H.H.Huang, D.H.Tseng, L.C.Juang, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monochlorobenzene in aqueous phase, *Chemosphere*, 71 (2008), 398-405.

- /78/ A.Piscopo, D.Robert, J.V.Weber, Influence of pH and chloride anion on a photocatalytic degradation of organic compounds, *Appl.Catal. B: Environ.* 35 (2001), 117-124.
- /79/ S.Kaneco, M.A.Rahman, T.Suzuki, H.Katsumata, K.Ohta, Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 163 (2004), 419-424.
- /80/ S.Quarzal, M.Tanini, A.Assabane, Y.Ait-Ichou, Photocatalytic degradation and adsorbtion of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor, *J.Colloid.Interf.Sci.* 286 (2005), 621-626.
- /81/ R.W.Matthews, Purification of water with near-UV illuminated suspensions of titanium dioxide, *Wat.Res.* 24 (1990), 99-106.
- /82/ D.A.Friesen, L.Morello, J.V.Headley, C.H.Langford, Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by CsPW₁₂O₄₀ and TiO₂ colloidal photocatalysts, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.* 133 (2000), 213-220.
- /83/ M.A.Fox, M.T.Dulay, Heterogenous photocatalysis, *Chem.Rev.* 93 (1993), 341-357.
- /84/ C.Minero, E.Pelizzetti, S.Malato, J.Blanco, Large solar plant photocatalytic water decontamination: effect of operational parameters, *Sol.Energy*, 56 (1996), 421-428.
- /85/ M.Kolmulski, pH-dependent surface charging and points zero charge: III. Update, *J.coll.Inter.Sci.* 298 (2006), 730-741.
- /86/ M.Anpo, T.Shima, S.Kodama, Y.Kubokawa, Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates, *J.Phys.Chem.* 91 (1987), 4305-4310.
- /87/ T.Ohno, F.Tanigawa, K.Fujiharo, S.Izumi, M.Matsumura, Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-titanium dioxide powder, *J.Photochem.Photobiol. A: Chem.*, 127 (1999), 107-110.
- /88/ M.Anpo, Photocatalysis on titanium oxide catalysts: Approaches in schieving highly efficient reaction and realizing the use of visible light, *Catal.Surv.Jpn.* 1 (1997), 169-179.
- /89/ R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohuahi, K.Aoki, Y.Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001), 269-271.
- /90/ T.Ohno, Preparation of visible light active S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities, *Water Sci.Technol.* 49 (2004), 159-163.
- /91/ D.S.Bhatkhande, V.G.Pangarkar, A.A.C.M.Beenackers, Photocatalytic degradation for environemntal applications – o review. *J.Chem.Techol.Biotechnol.* 77 (2001), 102-116
- /92/ J.March, *Advanced Organic Chemistry*, J.March, J.Wiley&Sons, Eds., New York, (1999), 501-521.
- /93/ M.Barbeni, E.Pramauro, E.Pelizzetti, E.Borgarello, M.Gratzel, N.Serpone, M.A.Jamieson, Photochemical degradation of chlorinated dioxine, biphenyls, phenols and benzene on semiconductor dispersion, *Chemosphere*, 15 (1986), 1913-1916.
- /94/ J.C.D'Oliveira, G.Al.Saryed, P.Pichat, Photodegradation of 2 and 3 chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions, *Environ.Sci.Technol.* 24 (1990), 990-996.
- /95/ D.L.Sedlak, A.W.Andren, Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent, *Environ.Sci.Technol.* 25 (1991), 772-782.
- /96/ H.S.Wahab, T.Bredow, S.M.Aliwi, Computation investigation of the adsorbtion and photocleavage of chlorobenzene on anatase TiO₂ surface, *Chem.Physics.* 353 (2008), 93-103.

- /97/ K.Tanaka, K.Padermpole, T.Hrsanaga, Photocatalytic degradation of commercial dyes, *Water Res.* 34 (2000), 327-333.
- /98/ J.Lichtenberger, M.D.Aminidis, Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V_2O_5/TiO_2 catalyst, *J.Catal.* 223 (2004), 296-308.
- /99/ W.C.Wu, L.-F.Liao, C.-F.Lien, J.-L.Lin, FTIR study of adsorbtion thermal reactions and photochemistry of benzene on powder TiO_2 , *Phys.Chem.Chem.Phys.* 3 (2001), 4456-4461.
- /100/ E.Finocchino, G.Busca, V.Lorenzelli, R.J.Willey, The activation of hydrocarbon C-H bonds over transition metal oxide catalysts: A FTIR study of hydrocarbon catalytic combustion over $MgCr_2O_4$, *J.Catal.* 151 (1995), 204-215.
- /101/ P.Pichat, Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water:by-products, pathways and mechanisms, *Water Sci.Technol.* 35 (1997), 73-78.
- /102/ M.Muneer, M.Qamar, D.Bahnmann, Photoinduced electron transfer reaction of few selected organic systems in presence of titanium dioxide, *J.Mol.Catal. A*, 234 (2005), 151-157.
- /103/ D.Johnson, M.E.Jenkin, K.Wirtz, M.M.Resiejo, Simulating formation of secondary organic aerosol from photooxidation of toulene, *Environ.Chem.* 1 (2004), 150-165.
- /104/ J.W.Cubbage, T.A.Tetziaff, W.S.Jenks, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, 1. The hydroquinone pathway, *J.Org.Chem.* 64 (1999), 8509-8524.
- /105/ G.Ghigo, G.Tonachini, From benzene to muconaldehyde: theoretical mechanistic investigation on some tropospheric oxidation channels, *J.Am.Chem.Soc.* 121 (1999), 8366-8372.
- /106/ L.Cermenati, P.Pichat, C.Guillard, A.Albini, Probing the TiO_2 photocatalytic mechanism in water purification by use of quinoline photo-Fenton generated OH^\bullet radicals and superoxide dismutates, *J.Phys.Chem. B.* 101 (1997), 2650-2658.
- /107/ J.M.Andino, J.N.Smith, R.C.Flagan, W.A.Goddard, J.H.Seinfeld, Mechanism of atmospheric photooxidation of aromatics: A-theoretical study, *J.Phys.Chem.* 100 (1996), 10967-10988.
- /108/ C.Chen, P.Lei, H.Ji, W.Ma, J.Zhao, Photocatalysis by titanium dioxide and polyoxometalate/ TiO_2 catalysts. Intermediates and mechanistic study, *Environ.Sci.Technol.* 38 (2004), 329-337.
- /109/ S.Tunsei, M.Anderson, Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended titania ceramic membranes, *J.Phys.Chem.* 95 (1991), 3399-3405.
- /110/ X.Li, J.W.Cubbage, W.S.Jenks, Variation in the chemistry of the TiO_2 – mediated degradation of hydroxy and methoxybenzenes: electron transfer and $OH(ads)$ initiated chemistry, *J.Photochem.Photobiol. A:Chem.* 143 (2001), 69-74.
- /111/ T.Oncescu, I.Nițoi, P.Oancea, Chlorobenzene degradation assisted by TiO_2 under UV irradiation in aqueous solution, *J.Adv.Oxid.Techol.* 11 (2008), 105-110.**
- /112/ X.Li, J.W.Cubbage, T.A.Tetzlaff, W.S.Jenks, Photocalaytic degradation of 4-chlorophenol.1. The hydroquinone pathway, *J.Org.Chem.* 64 (1999), 8509-8524.
- /113/ M.Crișan, A.Brăileanu, M.Răileanu, D.Crișan, M.Zaharescu, N.Drăgan, M.Anastasescu, A.Ianculescu, I.Nițoi, V.E.Marinescu, S.M.Hodorogea, Sol-gel S-doped TiO_2 materials for environmental protection, *J.Non-Cryst.Solids*, 354 (2008), 705-711.**
- /114/ M.Raileanu, M.Crisan, N.Dragan, D.Crisan, A.Galtayries, A.Braileanu, A.Ianculescu, V.S.Teodorescu, I.Nițoi, M.Anastasescu, Sol-gel doped TiO_2 nanomaterials: a comparative study, *J.Sol-Gel Sci.Technol.* 51(2009), 315-329**
- /115/ Y.C.Chan, J.N.Chen, M.-C.Lu, Intermediate inhibition in the heterogenous UV-catalysis using TiO_2 suspension system, *Chem.* 45 (2001), 29-35.

- /116/ L.Muszkot, M.Halmann, D.Raucher, L.Bir, Solar photodegradation of xenobiotic contaminants in polluted well water, *J.Photochem.Photobiol., A: Chem.* 65 (1992), 409-417.
- /117/ R.Philis, Sources and Applications of Ultraviolet Radiation. Academic Press Inc.New York, (1983), 310-325.
- /118/ R.Hulstrom, R.Bird, C.Riordan, Spectral solar irradiation data set for selected conditions, *Sollar Cells*, 15 (1985), 365-391.
- /119/ S.Malato, J.Blanco, C.Richter, M.Maldonado, Optimization of solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides, *Appl.Catal. B: Environ.* 25 (2000), 31-38.
- /120/ J.B.Galvez, S.M.Rodriguez, Solar detoxification, UNESCO, (2003), 33-50.
- /121/ E.R.Bandala, C.A.Arancibia-Bulnes, S.L.Orozco. C.A.Estrada, Solar photoreactors comparision based on oxalic acid photocatalytic degradation, *Solar Energy*, 77 (2004), 503-512
- /122/ xxx, HG 351/21.04.2005 privind aprobarea Programului de eliminare treptată a evacuărilor, emisiilor și pierderilor de substanțe prioritare periculoase.